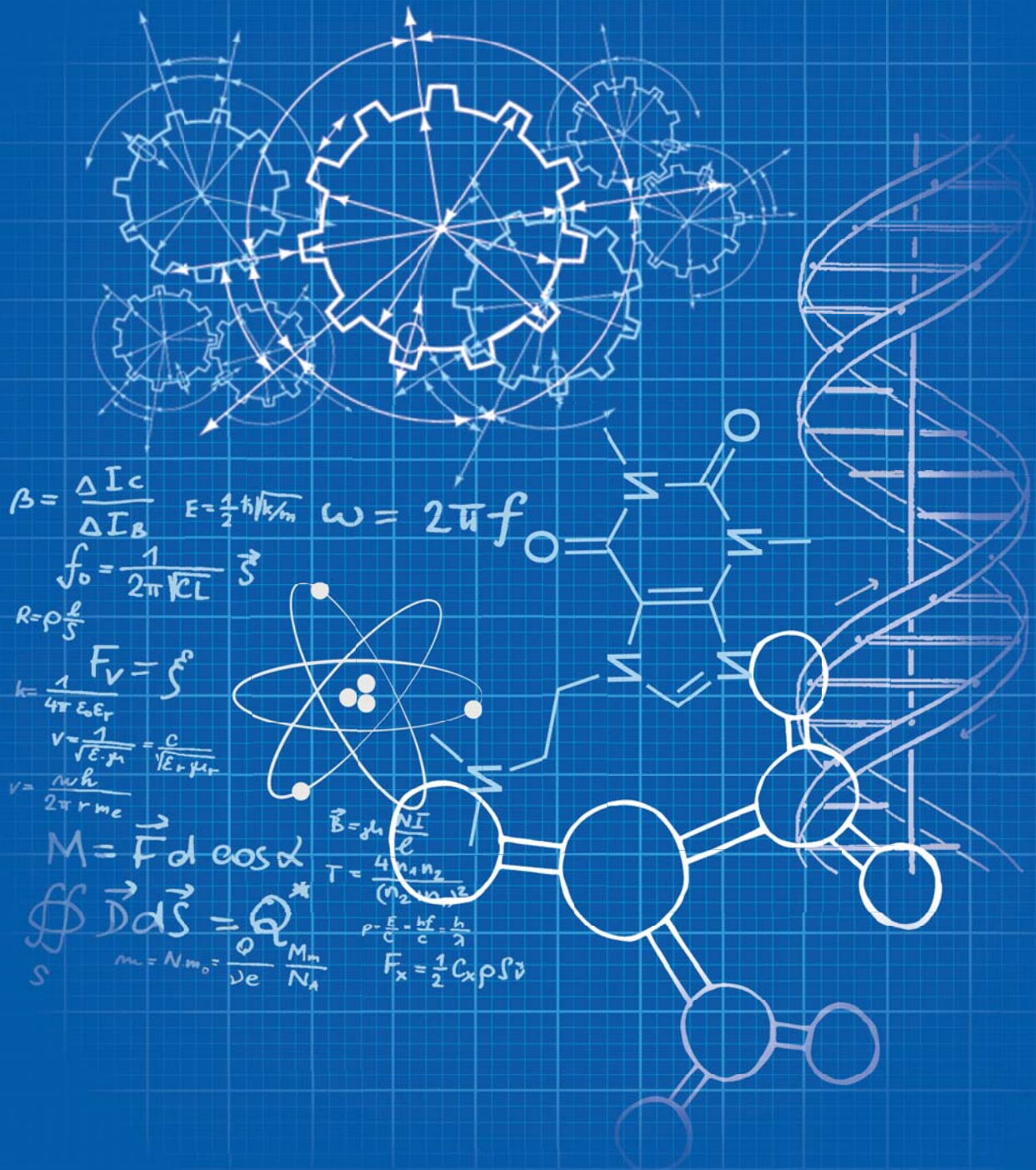




JIENS

Journal of Innovative Engineering and Natural Science

Yenilikçi Mühendislik ve Doğa Bilimleri Dergisi



**JOURNAL OF INNOVATIVE ENGINEERING
AND NATURAL SCIENCE**

**YENİLİKÇİ MÜHENDİSLİK VE DOĞA BİLİMLERİ
DERGİSİ**

e-ISSN: 2791-7630

Yalova – Turkey

<i>Year / Yıl</i>	<i>Volume / Cilt</i>	<i>Issue / Sayı</i>
2024	4	2



JIENS

Journal of Innovative Engineering and Natural Science
Yenilikçi Mühendislik ve Doğa Bilimleri Dergisi

Journal Cover Design / Dergi Kapak Tasarımı: İdris Karagöz

Journal Cover Artwork / Dergi Kapak Resmi: Fatma Aleyna Ceylan



Journal of Innovative Engineering and Natural Science

(Yenilikçi Mühendislik ve Doğa Bilimleri Dergisi)

journal homepage: <https://jiens.org>



Product Information / Ürün Bilgisi

Publisher
Yayıncı

İdris Karagöz

Owner
Sahibi

İdris Karagöz

Editor-in-Chief
Baş Editör

İdris Karagöz

Publishing Manager
Sorumlu Yazı İşleri Müdürü

İdris Karagöz

e-ISSN Number
e-ISSN Numarası

2791-7630

Web Page
Web Sayfası

<https://jiens.org>

Date of Online Publication
Online Basım Tarihi

31.07.2024

Language
Dili

English / Turkish
İngilizce / Türkçe

Frequency
Yayın Aralığı

Published two times in a year
Yılda iki kere yayınlanır

Type of Publication
Yayın Türü

Periodical
Sürekli yayın

Abstracted and indexed in
Tarandığı ve Özetlendiği Dizinler

Telephone
Telefon

+90 (226) 815 61 81

Fax
Faks

+90 (226) 815 54 00

E-mail
E-posta

jiens@jiens.org

Correspondence Address
Yazışma Adresi

Yalova University Faculty of Engineering, Yalova University
Central Campus, On the Çınarcık Road 77200 Yalova, Turkey

Yalova Üniversitesi Mühendislik Fakültesi, Yalova Üniversitesi
Merkez Yerleşkesi, Çınarcık Yolu Üzeri 77200 Yalova, Türkiye



Journal of Innovative Engineering and Natural Science

(Yenilikçi Mühendislik ve Doğa Bilimleri Dergisi)

journal homepage: <https://jiens.org>



Editor-in-Chief / Baş Editör

Assoc. Prof. Dr. İdris Karagöz (Yalova University, Turkey)

Associate Editors / Yardımcı Editörler

Prof. Dr. Mohammad Jawaid (Universiti Putra Malaysia, Malaysia)

Prof. Dr. Zakaria Boumerzoug (University of Biskra, Algeria)

Prof. Dr. Gürel Çam (İskenderun Technical University, Turkey)

Prof. Dr. Emel Taban (Kocaeli University, Turkey)

Prof. Dr. Mehmet Özgür Seydibeyoğlu (İzmir Katip Çelebi University, Turkey)

Prof. Dr. Yahya Bozkurt (Marmara University, Turkey)

Prof. Dr. Ayşe Bedeloğlu (Bursa Technical University, Turkey)

Assoc. Prof. Dr. Ilda Kazani (Polytechnic University of Tirana, Albania)

Assoc. Prof. Dr. Yasemin Balçık Tamer (Yalova University, Turkey)

Language Editors / Dil Editörleri

Prof. Dr. Hamit Özkan Gülsoy (Marmara University, Turkey)

Prof. Dr. Sinan Şen (Yalova University, Turkey)

Prof. Dr. Gökhan Temel (Yalova University, Turkey)

Assoc. Prof. Dr. Gökhan Açıık (Trakya University, Turkey)

Asst. Prof. Dr. Seda Bekin Açar (Yalova University, Turkey)

Editorial Board / Alan Editörleri ve Yayın Kurulu

Prof. Dr. Ramzi Khiari (Université Grenoble Alpes, France)

Prof. Dr. Islam Shyha (Edinburgh Napier University, United Kingdom)

Prof. Dr. Mohamed Mahmoud Nasef (University of Technology Malaysia, Malaysia)

Prof. Dr. Kulathuier Seshan (University of Twente, Netherlands)

Prof. Dr. Edin Dolićanin (State University of Novi Pazar, Serbia)



Journal of Innovative Engineering and Natural Science

(Yenilikçi Mühendislik ve Doğa Bilimleri Dergisi)

journal homepage: <https://jiens.org>



- Prof. Dr. Sinan Şen (Yalova University, Turkey)
- Prof. Dr. Uğur Özserağ (Sakarya University of Applied Sciences, Turkey)
- Prof. Dr. Mehmet Özgür Seydibeyoğlu (İzmir Katip Çelebi University, Turkey)
- Prof. Dr. İsmail Gökhan Temel (Yalova University, Turkey)
- Prof. Dr. Salih Yazıcıoğlu (Gazi University, Turkey)
- Prof. Dr. Melda Altıkatoğlu Yapaöz (Yıldız Technical University, Turkey)
- Prof. Dr. Figen Beyhan (Gazi University, Turkey)
- Prof. Dr. Naci Genç (Hoca Ahmet Yesevi International Turkish-Kazakh University, Kazakhstan)
- Prof. Dr. Eyüp Debik (Yıldız Technical University, Turkey)
- Prof. Dr. Barbaros Nalbantoğlu (Yıldız Technical University, Turkey)
- Prof. Dr. Mustafa Yavuz (Süleyman Demirel University, Turkey)
- Prof. Dr. Oğuzhan Gündüz (Marmara University, Turkey)
- Prof. Dr. Tefvik Küçükömeroğlu (Karadeniz Technical University, Turkey)
- Prof. Dr. Halil İbrahim Kurt (Samsun University, Turkey)
- Prof. Dr. Mehmet Büyükyıldız (Bursa Technical University, Turkey)
- Assoc. Prof. Dr. Ilda Kazani (Polytechnic University of Tirana, Albania)
- Assoc. Prof. Dr. Stanislav Roshchupkin (Sevastopol State University, Sevastopol)
- Assoc. Prof. Dr. Mustafa Çakır (Marmara University, Turkey)
- Assoc. Prof. Dr. İsrail Küçük (Gebze Technical University, Turkey)
- Assoc. Prof. Dr. Yeşim Müge Şahin (Arel University, Turkey)
- Assoc. Prof. Dr. İlyas Kartal (Marmara University, Turkey)
- Assoc. Prof. Dr. Mahmut Yıldız (Gebze Teknik University, Turkey)
- Assoc. Prof. Dr. Turgut Ak (National Defence University, Turkey)
- Assoc. Prof. Dr. Mustafa Gürbüz (Ağrı İbrahim Çeçen University, Turkey)
- Assoc. Prof. Dr. Gökhan Açıık (Trakya University, Turkey)
- Assoc. Prof. Dr. Mehmet Arif Kaya (Yalova University, Turkey)



Journal of Innovative Engineering and Natural Science

(Yenilikçi Mühendislik ve Doğa Bilimleri Dergisi)

journal homepage: <https://jiens.org>



Assoc. Prof. Dr. Mithat Çelebi (Yalova University, Turkey)

Assoc. Prof. Dr. Fuat Kosanoğlu (İstanbul Technical University, Turkey)

Assoc. Prof. Dr. Ömer Yunus Gümüş (Bursa Technical University, Turkey)

Asst. Prof. Dr. Hayri Sezer (Georgia Southern University, USA)

Asst. Prof. Dr. Mehmet Berat Taşkın (University of Würzburg, Germany)

Asst. Prof. Dr. Mehmet Ertem (American University of Sharjah, United Arab Emirates)

Assist. Engineer Dr. Tai-Cheng Chen (Institute of Nuclear Energy Research, Taiwan)

Asst. Prof. Dr. Uğur Gürol (Istanbul Gedik University, Turkey)

Lecturer Dr. Raheem Al-Sabur (University of Basrah, Iraq)

Advisory Board / Danışma Kurulu

Prof. Dr. Seeram Ramakrishna (National University of Singapore, Singapore)

Prof. Dr. Serdar Salman (National Defence University, Turkey)

Prof. Dr. Fehim Fındık (Sakarya University of Applied Sciences, Turkey)

Prof. Dr. Nizamettin Kahraman (Karabük University, Turkey)

Secretary / Sekreter

Aysu Çavuşoğlu (Institute of Graduate Studies, Yalova University, Turkey)

Tuana Orhun (Yalova University, Turkey)



Journal of Innovative Engineering and Natural Science

(Yenilikçi Mühendislik ve Doğa Bilimleri Dergisi)

journal homepage: <https://jiens.org>



From the Editors

Dear Researchers and Scientists,

Welcome to the July 2024 issue of the Journal of Innovative Engineering and Natural Sciences (JIENS). In a world where science and technology are advancing rapidly, the sharing of new discoveries and research is crucial for increasing our knowledge and contributing to society. At JIENS, we are proud to provide a platform that serves this purpose.

As in our previous issues, we continue to present the most current and innovative research in engineering and natural sciences in our July 2024 issue. We invite researchers from different disciplines to join our editorial board and collaborate with us. With your support, we are always stronger.

Our doors are open to researchers who wish to join our editorial team and to scientists who want to publish their work in our journal. By joining our editorial team, you can play an active role in evaluating papers that shape the scientific world and enhance your expertise in your research areas. Additionally, by sharing your research articles, reviews, and technical notes with us, you can contribute to the development of the scientific community.

We eagerly await your applications and contributions. Together, we look forward to advancing towards a brighter future.

Best regards,

İdris Karagöz



Journal of Innovative Engineering and Natural Science

(Yenilikçi Mühendislik ve Doğa Bilimleri Dergisi)

journal homepage: <https://jiens.org>



Editörden

Değerli Araştırmacılar ve Bilim İnsanları,

Yenilikçi Mühendislik ve Doğa Bilimleri Dergisi'nin (JIENS) 2024 Temmuz sayısına hoş geldiniz. Bilim ve teknolojinin hızla ilerlediği günümüzde, yeni buluşların ve araştırmaların paylaşılması, bilgi birikimimizin artması ve topluma katkı sağlanması açısından büyük önem taşımaktadır. JIENS olarak, bu amaca hizmet eden bir platform olmanın gururunu yaşıyoruz.

Önceki sayılarımızda olduğu gibi, 2024 Temmuz sayımızda da mühendislik ve doğa bilimleri alanlarında en güncel ve yenilikçi araştırmaları sizlerle buluşturuyoruz. Farklı disiplinlerden araştırmacıları dergimizin editör kuruluna katılmaya ve birlikte çalışmaya davet ediyoruz. Sizlerin desteğiyle her zaman daha güçlüyüz.

Editör kadromuzda yer almak isteyen araştırmacılara ve çalışmalarını yayınlamak isteyen bilim insanlarına kapımız sonuna kadar açıktır. Editör kadromuzda yer alarak, bilim dünyasına yön veren makalelerin değerlendirilmesinde aktif rol oynayabilir, aynı zamanda kendi araştırma alanlarınızda uzmanlığınızı pekiştirebilirsiniz. Ayrıca, araştırma makalelerinizi, incelemelerinizi ve teknik notlarınızı bizimle paylaşarak bilimsel topluluğun gelişimine katkıda bulunabilirsiniz.

Başvurularınızı ve çalışmalarınızı sabırsızlıkla bekliyoruz. Hep birlikte daha aydınlık bir geleceğe doğru ilerlemek dileğiyle.

Saygılarımızla,

İdris Karagöz

CONTENTS / İÇİNDEKİLER

Original Paper Araştırma Makalesi	Ayberk Baykal Onur Alp Aksan Ahmet Yavuz Oral Kaan Bilge Nuray Kızıldağ	263-275	One-step preparation of silver nanoparticle containing polymer nanocomposites via stereolithography technique
Original Paper Araştırma Makalesi	Nihat Pamuk	276-288	Synchronous Machine Design and Fitness Parameters Determination Using Genetic Algorithm Optimization <i>Genetik algoritma optimizasyonu kullanılarak senkron makine tasarımı ve uygunluk parametrelerinin belirlenmesi</i>
Original Paper Araştırma Makalesi	Rumeysa Yıldırım Hürol Koçoğlu Merve Ün Muhammad Saeed Ullah İpek Yakar Güralp Özkoç Olca Mert Mehmet Kodal	289-297	Investigation of effects of MoEpPOSS nanoparticle on the morphological and rheological properties of PA6/TPE blends
Original Paper Araştırma Makalesi	Halil İbrahim Turgut	298-313	Reusability of pre-treatment water obtained via textile wastewater by coagulation and filtration methods in reactive and disperse dyeing
Original Paper Araştırma Makalesi	Semiha Eren Merve Öztürk İdil Yiğit	314-325	The effect of surface modification with ozone in waterless (ScCO ₂) dyeing of polyester
Original Paper Araştırma Makalesi	Mehmet Akif Dündar Miralı Nuraliyev	326-353	Parametric study on the assessment of the local buckling behavior of perforated square hollow sections with non-uniform wall thickness under axial compression
Original Paper Araştırma Makalesi	Muhammet Çelik Ahmet Kuvat Yavuz Abut Merve Ceyhan Erdoğan Berrin Saygı Yalçın	354-371	Investigation of the using biochar-activated fly ash for soil stabilization <i>Biyokömür ile aktive edilmiş uçucu küllerin zemin stabilizasyonuna yönelik kullanılabilirliğinin incelenmesi</i>

Original Paper Araştırma Makalesi	Ferhan Gebeş	372-379	Developing a new production technique for the knitting yarn suitable for hand-knitted blanket production <i>El örgüsü ile battaniye üretimine uygun örgü ipliği üretimine yönelik yeni üretim tekniği geliştirilmesi</i>
Original Paper Araştırma Makalesi	Mahmut Ersoy Nazire Deniz Yılmaz	380-390	Effects of chemical treatments on morphological, physical and chemical properties of okra bast fibers
Review Paper Derleme Makale	Fatma Nur Parın	391-413	Mini-review of the bi-component nanofibrous scaffolds and drug delivery applications
Original Paper Araştırma Makalesi	İkra Kuyumcu Ozan Yağmuroğlu	414-425	Development of an innovative and original portable pipette with different filtration layers for water purification
Original Paper Araştırma Makalesi	Abdullah Varol Mehmet Safa Bozan Ozan Çoban Uğur Gürol	426-438	The influence of filler wire on microstructure and mechanical properties is submerged arc welding of S355J2 structural steel <i>S355J2 yapı çeliklerinin toz altı ark kaynağında dolgu metalinin mikroyapı ve mekanik özelliklere etkisi</i>
Original Paper Araştırma Makalesi	Emre Akın Mustafa Çakır	439-447	Effect of various reactive diluents on the mechanical properties of the acrylate-based polymers produced by DLP/LCD-type 3D printing
Original Paper Araştırma Makalesi	Mehmet Fatih Karaca Şafak Bayır	448-465	Turkish natural language processing: phonetic and morphological analysis <i>Türkçe doğal dil işleme: ses bilgisi ve morfolojik analiz</i>
Original Paper Araştırma Makalesi	Aslıhan Sezgin Aleyna İlgin	466-481	Soft intersection almost ideals of semigroups

Original Paper Araştırma Makalesi	Furkan Göktaş	482-494	The comparison of Scandinavian countries' digital society levels with a novel TOPSIS extension <i>İskandinav ülkelerinin dijital toplum seviyelerinin yeni bir TOPSIS uzantısı ile karşılaştırılması</i>
Original Paper Araştırma Makalesi	Emre Alan İsmail İrfan Ayhan Bilgehan Ögel Deniz Uzunsoy	495-513	A comparative assessment of artificial neural network and regression models to predict mechanical properties of continuously cooled low carbon steels: an external data analysis approach
Original Paper Araştırma Makalesi	Yusuf Karabacak	514-529	Application of PID and self-tuning fuzzy PID control methods in the control of non-linear magnetic levitation system
Original Paper Araştırma Makalesi	Mustafa Çakır Emre Akın	530-540	3D-printed nanocomposites filled with untreated and surface-modified PTFE powders treated by a N-naphthalene-system
Original Paper Araştırma Makalesi	Volkan Aslan Mehmet Karaca	541-560	Comparison of density, kinematic viscosity, and heating values of blended biodiesels produced by blending methyl and ethyl esters produced from flaxseed oil <i>Keten tohumu yağından üretilen metil ve etil esterlerin harmanlanması ile edilen karışım biyodizellerin yoğunluk, kinematik viskozite ve ısı değerlerinin karşılaştırılması</i>
Original Paper Araştırma Makalesi	Erdoğan Keskin Sami Arsoy	561-583	Void ratio determination in soil using time domain reflectometry
Original Paper Araştırma Makalesi	Elif Emine Nebati	584-595	Assessing the barriers to adopting blockchain technology in digital transformation <i>Dijital dönüşüm sürecinde blok zincir teknolojisi benimsenmesinin önündeki engellerin değerlendirilmesi</i>

Original Paper Araştırma Makalesi	Yalçın Boztoprak Seval Turgut Murat Yazıcı Burak Matyar Haluk Duga Mahmut Kayar	596-612	Ballistic analysis of 3-layer fiber reinforced composites <i>3 Katmanlı elyaf takviyeli kompozitlerin balistik analizi</i>
Original Paper Araştırma Makalesi	Seda Bekin Açar	613-620	Mechanical characterization of halloysite/thermoset nanocomposites prepared by thiol-epoxy click reaction <i>Tiyol-epoksi click reaksiyonu ile hazırlanan halloysit/termoset nanokompozitlerinin mekanik karakterizasyonu</i>
Original Paper Araştırma Makalesi	Levent Öncel Mahmut Açma	621-630	Effect of heat treatment conditions on the phase transformation characteristics of nitinol
Original Paper Araştırma Makalesi	Sena Çevlikli Selim Öncü Adem Dalcalı	631-641	Design of a two-pole electromagnet and its analysis under different load conditions
Original Paper Araştırma Makalesi	Mehmet Asaf Düzen İsmail Buğra Bölükbaşı Eyüp Çalık	642-657	How to combine ML and MCDM techniques: an extended bibliometric analysis
Original Paper Araştırma Makalesi	Fatih Kerem Boz Halit Özen	658-671	Environmental effects of traffic incidents: example of Istanbul O2 (TEM) highway <i>Trafik olaylarının çevresel etkileri: İstanbul O2 (TEM) otoyolu örneği</i>
Original Paper Araştırma Makalesi	Mustafa Çakır Emre Akın	672-683	Nanocomposites obtained from various acrylate resins with DPGDA reactive diluent filled with fumed silica particles produced by using a DLP/LCD-type 3D printer
Review Paper Derleme Makale	Duygu Takanoğlu Bulut Özkan Kuran Ahmet Koluman	684-698	Antibiotics: environmental impact and degradation techniques



Original Paper

**Journal of Innovative Engineering
and Natural Science**

(Yenilikçi Mühendislik ve Doğa Bilimleri Dergisi)

<https://dergipark.org.tr/en/pub/jiens>

One-step preparation of silver nanoparticle containing polymer nanocomposites via stereolithography technique

Ayberk Baykal^a, Onur Alp Aksan^a, Ahmet Yavuz Oral^b, Kaan Bilge^{c,*}, Nuray Kizildag^{a,*}

^aInstitute of Nanotechnology, Gebze Technical University, Kocaeli, 41400, Turkey.

^bDepartment of Material Science and Engineering, Faculty of Engineering, Gebze Technical University, Kocaeli, 41400, Turkey.

^cInsight Technology Development and Consultancy, Kozyatağı, Istanbul, Turkey.

ARTICLE INFO

Article history:

Received 27 Nov 2023

Received in revised form 31 Jan 2024

Accepted 20 Feb 2024

Available online

Keywords:

Antibacterial

Mechanical properties

Photopolymerization

Silver nanoparticles

Stereolithography

UV-curable resins

ABSTRACT

As a technique that uses ultraviolet light to cure photo-polymers layer by layer with high spatial resolution and surface quality, stereolithography (SLA) allows for precise process control and optimization for various UV-curable polymers and their nanocomposites with various nanoparticles. In this study, UV-curable polymer nanocomposites were prepared with the addition of different contents of silver nitrate via SLA technique for use in antibacterial applications. In-situ synthesis of AgNPs was achieved during the SLA process without any additional treatments. The effect of AgNO₃ addition on the curing of the resin and the mechanical properties of the nanocomposite specimens were investigated. To understand the fracture mechanism of the nanocomposite samples, the fractured surfaces of the samples were evaluated by SEM, and the AgNO₃ content of the nanocomposite was evaluated by EDX. The nanocomposites containing 0.3 wt. % AgNO₃ exhibited improved mechanical properties. Further increasing the AgNO₃ content to 3 wt. % led to deterioration in the physical and mechanical properties of the polymer nanocomposites.

I. INTRODUCTION

Additive manufacturing (AM), defined as “the process of joining materials to make parts from 3D model data, usually layer upon layer, as opposed to subtractive manufacturing and formative manufacturing methodologies” according to ISO/ASTM 52900-15, provides a broader range of flexibilities in material design and fabrication of customized parts, fast manufacturing, waste reduction, high precision and quality at low costs in several industrial sectors, including aerospace, electronics, telecommunication, biomedical, construction, mechanical, and defence [1-4]. AM begins with a 3D model of the object, which is then digitized and sliced into model layers using a special software. The AM system then prints 2D layers into a 3D build, printing each new layer on top of the prior printed layer. Finally, a 3D object is obtained from the printer that can frequently be directly used [5]. Several technologies such as fused deposition modelling (FDM), selective laser sintering (SLS), digital light processing (DLP), and stereolithography (SLA) are available at a sufficient level of technological maturity. While FDM and SLS are the most important technologies based on processing of thermoplastic filament and powder, respectively, DLP and SLA, classified as vat photopolymerization technologies, are based on the spatially controlled solidification of a liquid resin by a fast photopolymerization reaction. With such a technique, it is possible to tailor the final properties of the printed object by simply changing the reactive formulations [6, 7]. Wider use of vat photopolymerization technologies is limited by the limited availability of commercial resins with desired mechanical and functional properties [6]. The addition of micro and nanoparticles into the polymer structure contributes to the flexibility in

*Corresponding authors. E-mail: nuraykizildag@gtu.edu.tr; kaanbilge@insighttech.info

design and fabrication of customized parts and enables the production of parts with improved structural properties and special functionalities [8, 9] and promotes the uptake of the new technologies.

The incorporation of silver nanoparticles (AgNPs) into polymers is a specific topic of interest [10]. AgNPs have attracted the interest of researchers due to their unique optical, electrical, and antibacterial capabilities, which make them promising candidates as additives in the preparation of polymer nanocomposites with functional properties. AgNPs' antibacterial properties make them effective against bacteria, viruses, and other microbes. Silver nanoparticles are also non-toxic, non-allergenic, and highly stable. Their small shape and high surface area-to-volume ratio also help to explain their increased reactivity and functionality [11-13]. UV-curable polymers, which are extensively used in additive manufacturing, can be modified by adding AgNPs so that the final printed items display antibacterial qualities [6, 14]. This is especially useful in healthcare applications, where bacterial development needs be avoided [15].

Developed in 1970s, one of the most important AM methods is SLA. It is a 3D printing method that uses ultraviolet (UV) light to solidify specific parts of a layer of photo-curable polymers. The SLA technique results in products with a high spatial resolution and low porosity [16]. It enables the in-situ synthesis of AgNPs within UV-curable resins without the need for the additional processes, which are performed for the reduction silver precursors into AgNPs in the polymer structure. The increase in the viscosity of resin after the nanoparticle addition and sedimentation of the nanoparticles in the resin limit the widespread use of the technique and call for careful selection of the resin, nanoparticle concentration and process conditions [6].

Singh and Khanna were among the first to synthesize AgNPs in poly (methyl methacrylate) (PMMA) using a one-step in-situ method. However, they initially prepared the polymer, and afterward a solution of AgNO_3 in DMF was added to a solution of the polymer also in DMF in order to prepare the nanocomposites material. Better thermal stability was observed when using as high as 10 wt.% of silver nitrate [17]. Using a similar approach, Singho et al. prepared PMMA/AgNPs nanocomposites and monitored the whole process using FTIR spectroscopy [18]. Siddiqui et. al. (2015) prepared nanocomposites of PMMA with AgNPs produced using an in-situ radical polymerization technique. The effect of AgNPs on the reaction kinetics was investigated by measuring the variation of conversion with time and the molecular weight distribution of the polymer formed. AgNPs with average diameter ranging from 37 to 47 nm were identified. The in-situ formation of AgNPs from the reduction of Ag^+ was explained based on a radical reaction mechanism and chain transfer reactions. It was found that the initiator efficiency was reduced by the presence of the AgNPs, resulting in a reduction of the reaction rate and a slight increase in the number average molecular weight of the polymer formed. The polydispersity as well as the glass transition temperature of the polymer was found to decrease with the amount of the AgNPs [19].

Fantino et. al. (2016) prepared 3D conductive polymeric structures by adding silver nitrate (AgNO_3) into a photo-curable oligomer (polyethylene glycol diacrylate (PEGDA)) in the presence of suitable photoinitiator and exposing them to the digital light system. The formulations were prepared by dissolving different amounts of AgNO_3 (5, 10, 15, 20 phr) in PEGDA. While the neat PEGDA matrix is an insulating material ($R > G\Omega$), the nanocomposites prepared via DLP displayed conductive properties and suggested for use in tailored applications in which charge accumulation could be detrimental (i.e., electronics) or controlled release of charge is desired [7].

Taormina et. al. (2018) demonstrated the feasibility of stereolithographic 3D printing of composite objects based on rigid photo-curable resins, containing in situ generated AgNPs from different precursors such as silver acetate,

silver acrylate, and silver methacrylate. A commercial stereolithography printer with a laser radiation was used to both cure the acrylic resin layer by layer and to reduce the silver nitrate to AgNPs. The nanocomposite samples showed improved physical and mechanical properties compared to that of the pristine matrix [6]. Valencia et al. (2022) investigated the in-situ generation of AgNPs from different Ag precursors (AgNO_3 and AgClO_4) within rigid acrylic resins via SLA. Transmission electron microscopy (TEM) analysis confirmed the formation of AgNPs smaller than 5 nm in all nanocomposites, providing optical activity to the materials. A significant reduction in the electrical resistivity up to four orders of magnitude was found for this material compared to the unfilled resin. However, consumption of part of the photoinitiator in the formation process of the AgNPs contributed to a reduction in the polymerization degree of the resin and, consequently, degraded the mechanical properties of the nanocomposites [14].

In this study, polymer nanocomposites were prepared with the addition of different contents of silver nitrate (0.3 and 3 wt.%) into tough UV-curable resin via SLA technique. The effect of AgNO_3 addition on the curing of the resin and the mechanical properties of the nanocomposite specimens were investigated. The most important feature of the study that distinguishes it from other studies is to obtain silver nanoparticle-reinforced nanocomposites with a desktop type SLA printer. In the future, the antibacterial properties of these nanocomposites will be investigated.

II. EXPERIMENTAL METHOD

2.1 Material

Ultracur3D® ST 80, which is a technical material based on (meth-)acrylate resin for suggested SLA systems, was used as the matrix resin. It is colorless resin with working wavelengths of 355nm, 385 nm or 405 nm. Silver nitrate (AgNO_3) (Alfa Aesar Premion, 10858) was used as the precursor salt for in-situ synthesis of AgNPs in the tough photo-curable resin. Isopropanol was used in washing process.

2.2 Method

A certain amount of silver nitrate (0.3 and 3 wt.%, based on resin weight) was mixed into the resin by using a high-speed mixer at 6000 rpm for 20 minutes. The mixtures were then kept still for 10 minutes to eliminate air bubbles formed during mixing.

The CAD software FreeCAD was used to design the model for the specimens, the CAD file was then converted to a g-code file to be processed by the SLA printer. For composite specimen production, an Anycubic Photon Mono X 4K SLA machine was used. The neat resin and the composite resin mixtures were poured into the pool of the SLA printer. The wavelength of the UV-light was 405 nm. and the curing time for a single layer was set to 4 seconds. Each specimen consisted of 60 layers with a layer height of 5 micrometres. Neat and nanocomposite specimens were printed onto the SLA printer platform with the stacking direction along the specimen thickness in 14 minutes and used for the subsequent structural and functional characterizations. The printed specimens were detached from the printer platform and placed in Anycubic wash and cure machine for washing and post-curing processes. A 10-minute washing with ethanol was applied to remove the unreacted resin. After the washing, post-

cure was applied for 20 minutes under 405 nm UV radiation to complete the photopolymerization process. A schematic showing the printing steps via SLA technique is presented in Figure 1.

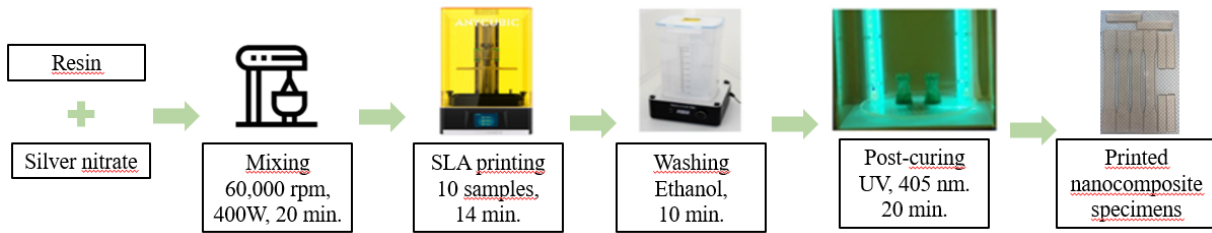


Figure 1. Schematic showing the steps followed for neat and nanocomposite specimen printing via SLA.

Four dog-bone shaped specimens and six rectangular specimens were prepared with each composition for characterization. The layout of the specimens on the printer platform is presented in Figure 2.



Figure 2. Layout of nanocomposite specimens on the printing bed.

2.3 Characterization

The nanocomposite samples were characterized, and their properties were compared to the neat specimens obtained in the same way without adding any silver nitrate to the resin formulation. The effect of AgNO_3 addition on the curing of the resin was investigated by using ultraviolet-visible spectroscopy (UV-Vis) spectroscopy and Fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR), while the effect of AgNO_3 addition on the mechanical properties of the nanocomposite samples were determined by carrying out tensile tests. The surface morphology and fractured surfaces of the specimens containing different amounts of silver nitrate were analysed via scanning electron microscopy (SEM). Energy Dispersive X-ray (EDX) was used to identify and measure the elemental composition of a selected specimen. Resin mixtures were denominated with R and silver nitrate content (R-0, R-0.3, R-3), while the printed specimens were denominated with PC and silver nitrate content (PC-0, PC-0.3 and PC-3).

2.3.1. Fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR)

Perkin Elmer FTIR Spectrometer was used to record the infra-red absorption spectra of neat and nanocomposite specimens in the range from 4000 to 700 cm^{-1} with a resolution of 4 cm^{-1} . 16 scans were taken for each specimen and averaged to produce FTIR spectra.

2.3.2. Ultraviolet-Visible spectroscopy (UV-Vis)

Shimadzu 3600i Plus Spectrophotometer was used to obtain UV-Visible spectra of neat resin and printed specimens. A scan rate of 10 nm/s was used to monitor the absorbance intensity within the wavelength range between 250 and 1000 nm.

2.3.3. Scanning Electron Microscopy (SEM)

The surface morphology and fractured surfaces of the specimens containing different amounts of silver nitrate were analysed via scanning electron microscopy. Philips XL30 SFEG scanning electron microscope was used to take SEM images. The fractured surfaces of the specimens were compared to each other.

2.3.4. The Energy Distributed X-ray (EDX) Analysis

Energy Dispersive X-ray (EDX) is a method used in the fields of analytical chemistry and materials science to identify and measure the elemental composition of given specimen. It is frequently combined with scanning electron microscopy (SEM) or transmission electron microscopy (TEM). Philips XL30 SFEG scanning electron microscope was used to take EDX images.

2.3.5. Mechanical tests

Tensile mechanical tests were performed using Instron 5569 testing machine with a load capacity of 15 kN. The samples for tensile tests were prepared and tested according to the ASTM D638 Type-I standard. The sizes of all specimens were 165 mm \times 13 mm \times 3 mm (length \times width \times thickness). Speed was set to 5 mm/min. 3 specimens were tested for each composition to determine their ultimate tensile strength.

III. RESULTS AND DISCUSSIONS

The printing process for each sample preparation lasted for 14 minutes and both the neat resin and resin mixtures were observed to be stable for the whole period without any phase separation or reaction. The printing process and the one-step preparation of nanocomposites containing AgNPs were achieved successfully. While the neat specimen was white in colour, the specimens were in brown colour and the colour became darker with the increase in the AgNPs content. The photographs of the neat and nanocomposite specimens are presented in Figure 3. The appearance of brown colour and the change in the intensity of the brown colour with the increase in the silver

nitrate content showed the formation of AgNPs during the SLA printing process without the need for any additional treatments.

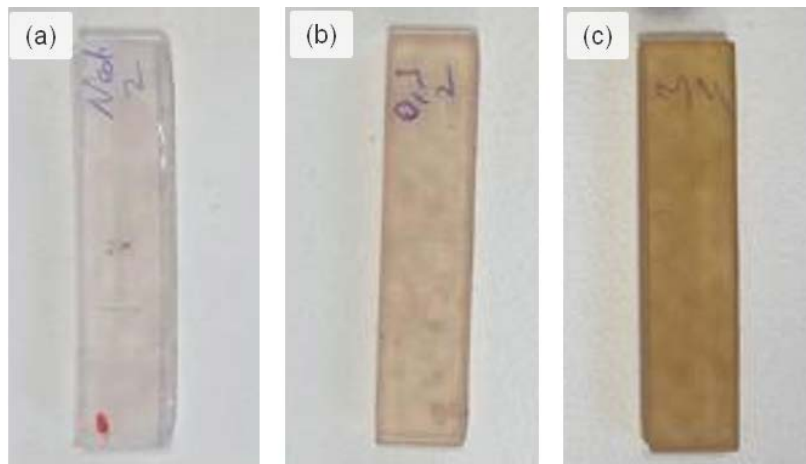
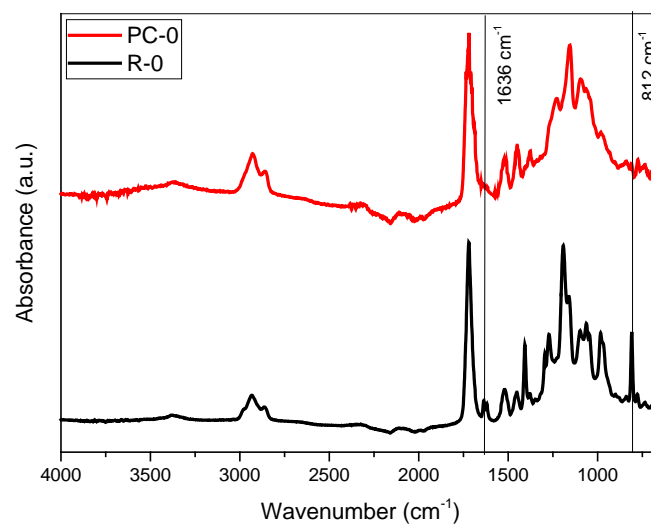


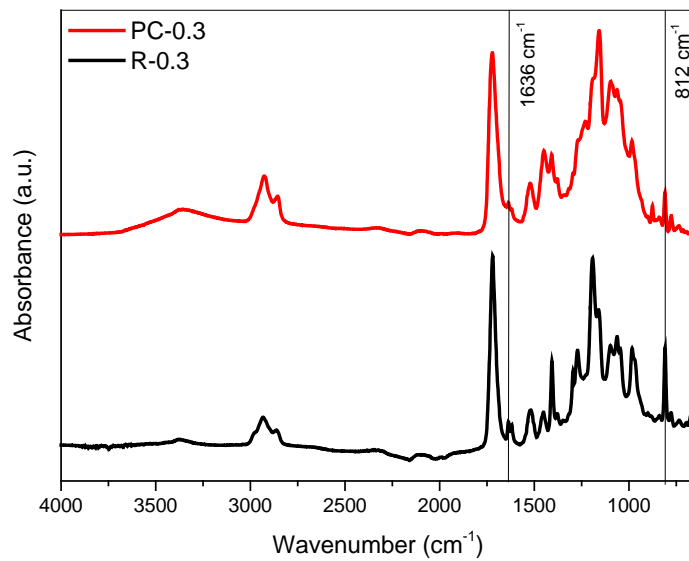
Figure 3. Photographs of the neat and nanocomposite specimens prepared via SLA. (a) PC-0, (b) PC-0.3, (c) PC-3.

3.1 Fourier-Transform Infrared Spectroscopy (FTIR)

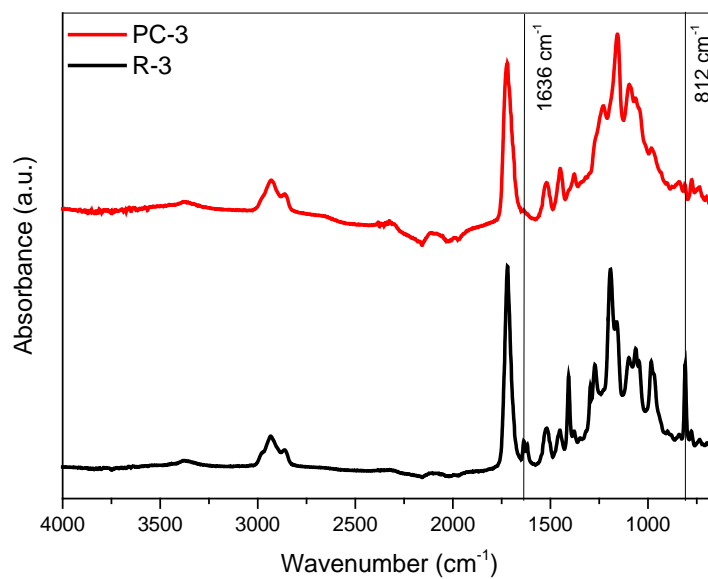
FTIR is one of the most common methods that is used to determine the curing of photo-curable resins. The stretching vibrations of carbon-carbon double bonds involved in polymerization are detected and compared to evaluate the curing. Figure 4 shows the FTIR spectra of the printed specimens in comparison to their resins. FTIR data showed that the incorporation of AgNPs in the polymer matrix was rather physical without the formation of a strong chemical bond. In graphs it is seen that the absorption bands of acrylate group (C=C) at 1632 cm^{-1} and 812 cm^{-1} disappeared after the curing treatment as C=C bonds in the reactive monomers took part in the cross-linking reaction by photopolymerization. As the peaks disappeared completely, it is possible to say that the photopolymerization could be fully completed with the processing conditions applied.



(a)



(b)



(c)

(c)

Figure 4. FTIR spectra of (a) neat resin and neat specimen, (b) resin with 3 wt.% silver nitrate and its specimen.

3.2 UV-Visible Spectroscopy

UV-Visible spectra of neat resin, neat specimen, and composite specimens with 0.3 and 3 wt.% silver nitrates are presented in Figure 5. The high absorbance of the resin between 350 and 430 nm decreased after the specimen preparation due to the photopolymerization taking place during the SLA and post-cure treatment. The lower absorbance values obtained for the composite specimens showed that the addition of silver nitrate into the resin resulted in higher monomer conversion during photopolymerization.

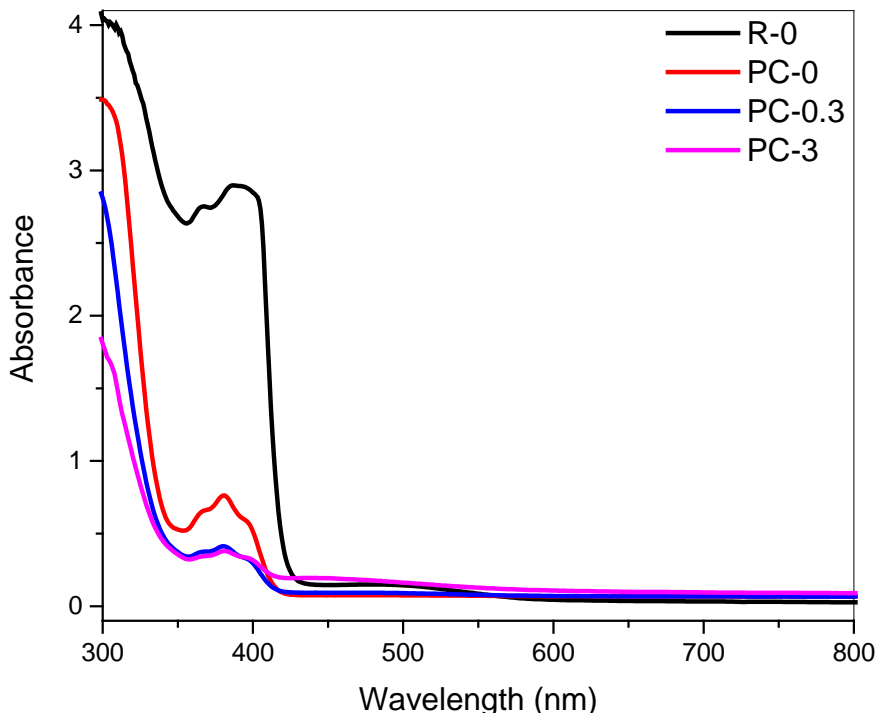


Figure 5. UV-Visible spectra of the nanocomposite specimens in comparison to neat specimen and neat resin.

3.3 Mechanical Properties and Failure

Tensile stress versus tensile strain curves obtained from performed tensile tests are shown in Figure 6. A common elastoplastic behaviour was observed both for neat and AgNPs containing samples. Measured elastic modulus values (Table 1) suggested for a significant decrease in Young’s modulus for PC-3 samples. PC-0 and PC-0.3 samples had almost the same Young’s modulus values. To understand such decrease in linear elastic behaviour, the repetitive building blocks obtained due to SLA technique are monitored (Figure 7). Such blocks are clearly visible on the side views of the manufactured samples (Figure 7). When PC-0 (Figure 7 (a)) and PC-0.3 samples (Figure 7(b)) are compared it can be deduced that inherently repetitive structure through the thickness morphology is preserved. Whereas for PC-3 samples (Figure7(c)) such repetition is clearly disturbed and transformed into a rather indistinctive shape. Considering the fundamental mechanism of photopolymerization in SLA, which is layer-wise, it can be claimed that the reduction in elastic modulus of PC-3 samples is due to mechanism of the photopolymerization process being affected by the silver nitrate addition.

Table 1: Tensile test results obtained from tested samples.

Sample	Elastic Modulus (MPa)	Yield Strength (MPa)	Ultimate Tensile Strength (MPa)	Strain at Failure (%)
PC-0	803.91 ± 183.60	10.77 ± 0.18	16.17 ± 0.12	9.16 ± 0.07
PC-0.3	941.17 ± 243.81	13.66 ± 2.53	17.61 ± 1.38	5.59 ± 1.46
PC-3	709.90 ± 80.26	11.04 ± 1.67	14.03 ± 2.98	5.11 ± 1.60

As the second characteristic strength parameter for elastoplastic type of resins, the yield strength values are reported in Table 1. It is clear that for PC-0.3 samples minor improvements were achieved in yield strength whereas a lower yield was measured for PC-3 samples. A similar behaviour was present for ultimate tensile strength values. The effect of silver nitrate addition is majorly visible in strain at failure values where PC-0.3 and PC-3 samples had significantly lower failure strain when compared with the neat samples.

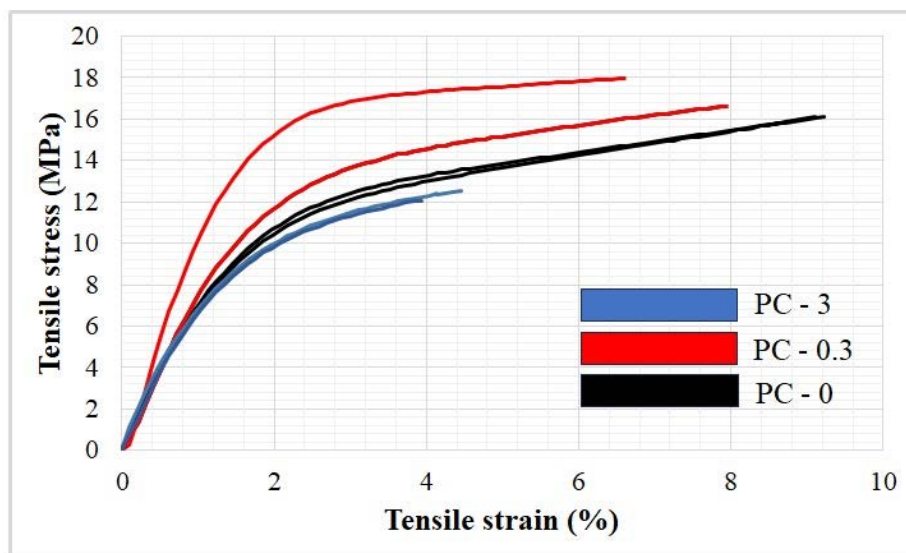


Figure 6. Representative stress-strain curves obtained from tested samples

To understand the nature of yielding and damage progression after yielding fracture surfaces of the samples were investigated. Fracture surface of neat samples is portrayed in Figure 8 (a) where oblique crack propagation (X-Y direction) towards the specimen edge is visible. This suggested that the final failure was due to shear and that the plastic hardening region after the yield point corresponds to the ability of samples to deform under shear.

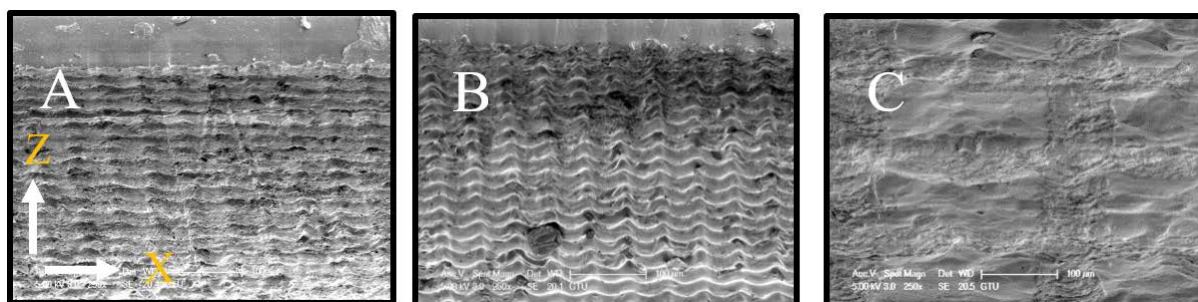


Figure 7. Cross-sectional views from a) PC-0 samples with micro building blocks visible on Z and X direction, b) PC-0.3 samples with micro-building blocks preserved, c) PC-3 samples with complete loss of building blocks.

Furthermore, it may be suggested the tensile yielding event is rather independent of the nature of building blocks in Z direction but rather dependent to repeating fashion in Y direction. A similar behaviour was observed for PC-0.3 samples (Figure 8(b)) whereas such behaviour changed to a transverse (90°) cracking (Figure 8(c)) in the case

of PC-3. This observation clearly underlines for significant agglomerations in PC-3 samples disabling the shear deformation and enforcing an early failure (smaller strain to failure and UTS) due to transverse crack propagation during tension.

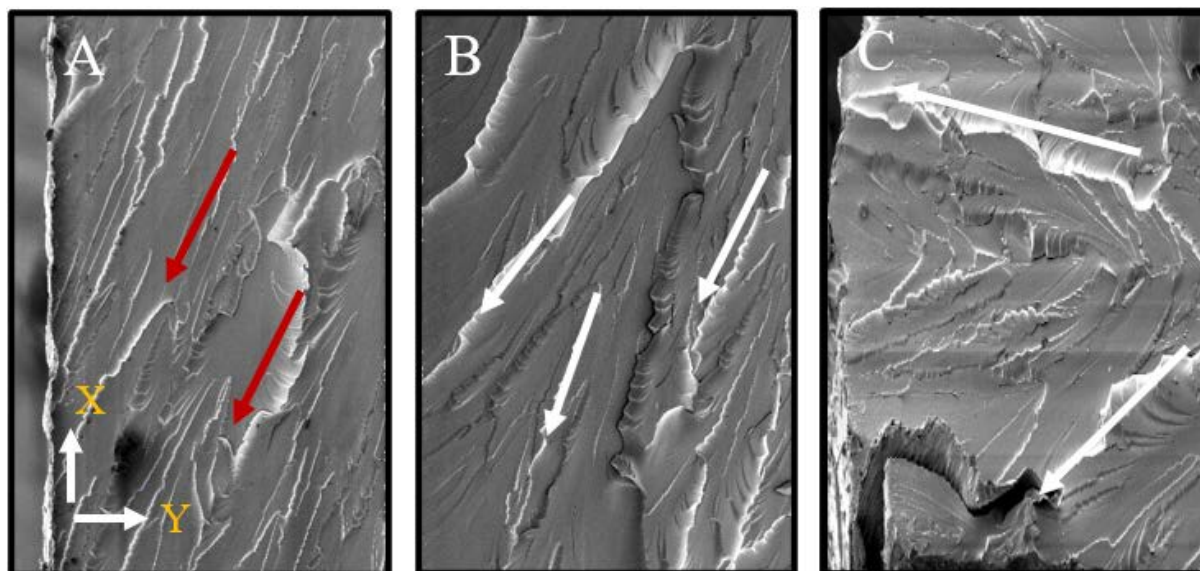


Figure 8. Tensile fracture surfaces of a) Neat sample with oblique riverlines towards the edge of the sample b) 0.3 wt% AgNO_3 samples with similar riverlines and ledge formation due to several micro-cracking events c) 3 wt% AgNO_3 samples with significant transverse cracking towards the specimens.

In overall, the tensile test results suggested that 0.3 wt.% AgNO_3 may be loaded into conventional UV-curing resins without deteriorating the mechanical response. For higher loading levels a better dispersion technique must be used. However, when the advantages on manufacturing time and mechanical responses are evaluated, SLA technique appears to be an effective way for implementing multifunctional AgNO_3 nanoparticles to conventional UV-curable resins.

3.4 The Energy Distributed X-ray (EDX)

SEM images taken from the surface of PC-0.3 sample and fractured surface of PC-3 sample are shown in Figure 8(a) and 8(c), respectively. EDX spectra showing the elemental compositions of PC-0.3 and PC-3 samples are presented in Figure 8(b) and 8(d).

SEM images of the nanocomposite samples (9(a) and (c)) showed silver particles in wide range of sizes in the polymer structure. Agglomerations were observed in silver nanocomposites but with no negative effect on mechanical strength. EDX spectra (9(b) and (d)) was acquired using spot profile mode from highly concentrated patches of AgNP on the nanocomposite SEM images (Figure 9 (a) and (c)). While no peaks related with the presence of silver were not observed for PC-0.3 sample, the EDX spectrum of PC-3 sample showed peaks of Ag atom. The visible X-ray emission line at around 3 eV corresponds to electron L shell transitions between electronic shells in silver atoms. This event releases energy in the form of X-rays as a result of electrons moving from higher energy shells to lower energy shells. The particular energy level linked to this emission, complementing the

distinctive signature of electronic transitions in the silver atoms, is unique to the elements found in the sample and provides information about its elemental composition [20]. Also, the spectrum exhibited signals originating from atoms of C, K, and N atoms, in addition to Ag atoms, which provided information about the composition of the specimen [21].

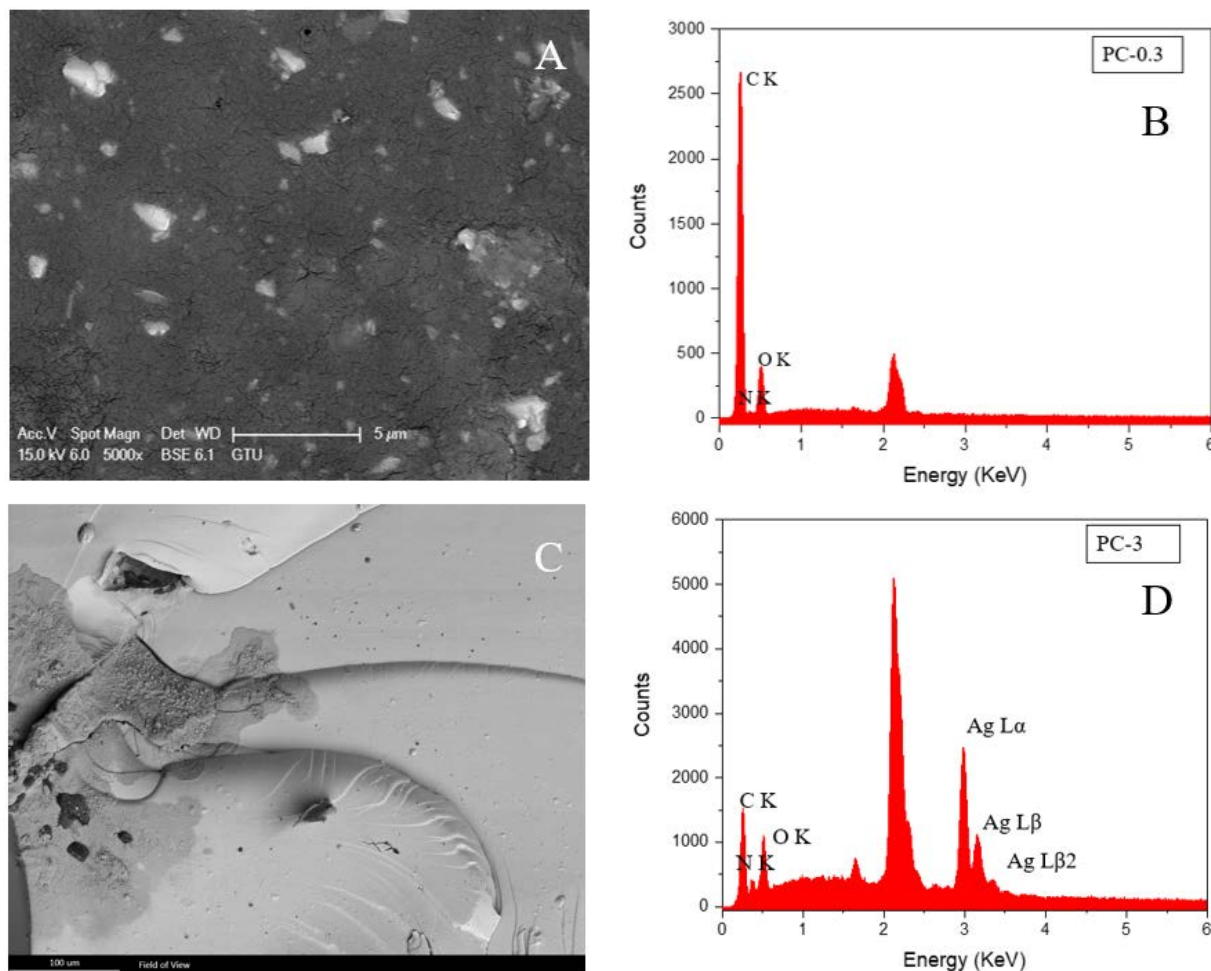


Figure 9. a) Distribution of silver particles in PC-0.3 sample b) EDX analysis of PC-0.3 samples c) Fracture Surface of PC-3 sample D) EDX analysis of PC-3 samples

EDX results of silver nanoparticles found in the article by Suresh V. Chinni et al. were observed at 3keV, similar to the results we obtained for PC-3 sample [22]. Specifically, it is hypothesized that the imbalance in EDX findings could be attributed to the formation of agglomerates during the manufacturing process. The agglomerates could have exhibited localized concentration and spatial variability during measurements.

Furthermore, the discernible and well-defined peak centered at approximately 2 keV in the X-ray spectrum is indicative of the presence of gold. This characteristic peak emanates from the gold coating applied to the sample surface, serving the dual purpose of ensuring electrical conductivity during the utilization of the scanning electron microscope (SEM) [23].

IV. CONCLUSIONS

In this study, AgNPs containing nanocomposites were prepared via SLA technique. FTIR spectra showed that the photopolymerization was completely achieved with the applied process. UV-Visible spectra showed that the addition of silver nitrate into the resin resulted in higher monomer conversion during photopolymerization. While tensile strength was improved with the addition of 0.3 wt % silver nitrate, tensile strain suffered from the silver nitrate addition. Agglomerations, which could have suppressed the mechanical improvements, were observed in SEM images. EDX analysis confirmed the presence of silver in the specimens tested. Considering the advantages of SLA technique in preparation of nanocomposites with silver nanoparticles such as very short manufacturing time, improved mechanical properties, resins containing silver nitrate are suggested for use in nanocomposite production via SLA technique. Further analyses will be carried out to investigate the antibacterial properties of the nanocomposites containing different amounts of silver nitrate prepared via SLA technique.

ACKNOWLEDGMENT

The support of Gebze Technical University through Project 2023-A-101-15 is acknowledged.

REFERENCES

1. Al Rashid A, Khan A, Al-Ghamdi SG, Koc M (2021) Additive manufacturing of polymer nanocomposites: Needs and challenges in materials, processes, and applications. *Journal of Materials Research and Technology*, 14:910-941. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2021.07.016>
2. Wu H, Fahy WP, Kim S, Kim H, Zhao N, Pilato L, Kafi A, Bateman S, Koo JH (2020) Recent developments in polymers/polymer nanocomposites for additive manufacturing. *Progress in Materials Science*, 111: 100638. <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2020.100638>
3. Ahangar P, Cooke ME, Weber MH, Rosenzweig DH (2019) Current biomedical applications of 3D printing and additive manufacturing. *Applied Sciences*, 9:1713. <https://doi.org/10.3390/APP9081713>
4. Nachal N, Moses JA, Karthik P, Anandharamakrishnan C (2019) Applications of 3D printing in food processing. *Food Engineering Reviews* 11:123–141. <https://doi.org/10.1007/S12393-019-09199-8>
5. Campbell TA, Ivanova OS (2013) 3D Printing of multifunctional nanocomposites. *Nano Today*, 8:119–120, <https://doi.org/10.1016/j.nantod.2012.12.002>
6. Taormina G, Sciancalpore C, Messori M, Bondioli F (2018) Advanced resins for stereolithography: In situ generation of silver nanoparticles. *AIP Conference Proceedings*, 1981:20065. <https://doi.org/10.1063/1.5045927>
7. Fantino E, Chiappone A, Roppolo I, Manfredi D, Bongiovanni R, Pirri CF, Calignano F (2016) 3D Printing of conductive complex structures with in situ generation of silver nanoparticles. *Advanced Materials*, 28(19):3712–3717. <https://doi.org/10.1002/ADMA.201505109>
8. Kartal I., Ozcan Z. (2023) Investigation of effect of chestnut sawdust on mechanical properties of epoxy matrix composites. *Journal of Innovative Engineering and Natural Science*, 3(2):67-74. <https://doi.org/10.29228/JIENS.69363>
9. Khalid MY, Imran R, Arif ZU, Akram N, Arshad H, Al Rashid A, Márquez FPG (2021) Developments in chemical treatments, manufacturing techniques and potential applications of natural-fibers-based biodegradable composites. *Coatings*, 11:293. <https://doi.org/10.3390/COATINGS11030293>
10. Billings C (2023) Additive manufacturing and synthesis of advanced antibacterial and sensing photocurable polymer nanocomposites. Dissertation, University of Oklahoma.
11. Sangermano M, Tagci Y, Rizza G (2007). In situ synthesis of silver-epoxy nanocomposites by photoinduced electron transfer and cationic polymerization processes. *Macromolecules*, 40:8827-8829. <https://doi.org/10.1021/ma702051g>
12. Peerzada M, Abbasi S, Lau KT, Hameed N (2020). Additive manufacturing of epoxy resins: Materials, methods, and latest trends. *Industrial&Engineering Chemistry Research*, 59(14):6375-6390. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.9b06870>
13. Bruna T, Maldonado-Bravo F, Jara P, Caro N (2021) Silver nanoparticles and their antibacterial applications.

- International Journal of Molecular Sciences, 22(13):7202. <https://doi.org/10.3390/ijms22137202>
14. Valencia LM, Herrera M, de la Mata M, de León AS, Delgado FJ, Molina SI (2022) Synthesis of silver nanocomposites for stereolithography: in situ formation of nanoparticles. *Polymers*, 14(6):1168. <https://doi.org/10.3390/polym14061168>
 15. Yaragatti N, Patnaik A (2021) A review on additive manufacturing of polymers composites. *Materials Today: Proceedings*, 44:4150-4157. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.10.490>
 16. Anastasio R, Peerbooms W, Cardinaels R, Van Breemen LCA (2019) Characterization of ultraviolet-cured methacrylate networks: From photopolymerization to ultimate mechanical properties. *Macromolecules*, 52:9220–9231. <https://doi.org/10.1021/ACS.MACROMOL.9B01439>
 17. Singh N, Khyanna P (2007) In situ synthesis of silver nano-particles in polymethylmethacrylate. *Materials Chemistry and Physics*, 104 (2-3):367-372. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2007.03.026>
 18. Darman Singho N, Akmal Che Lah N, Rafie Johan M, Ahmad R (2012) FTIR Studies on silver-poly(methylmethacrylate) nanocomposites via in-situ polymerization technique. *International Journal of Electrochemical Science*, 7(6):5596-5603. [https://doi.org/10.1016/S1452-3981\(23\)19646-5](https://doi.org/10.1016/S1452-3981(23)19646-5)
 19. Siddiqui MN, Redhwi HH, Vakalopoulou E, Tsagkalias I, Ioannidou MD, Achilias DS (2015) Synthesis, characterization and reaction kinetics of PMMA/silver nanocomposites prepared via in situ radical polymerization. *European Polymer Journal*, 72:256–269. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2015.09.019>
 20. Russ, J. C. (1984) *Fundamentals of Energy Dispersive X-ray Analysis*, Butterworths, London.
 21. <https://www.edax.com/resources/posters/periodic-table-poster>, accessed on 29.01.2024
 22. Chinni, S. V., Gopinath, S. C., Anbu, P., Fuloria, N. K., Fuloria, S., Mariappan, P., ... & Samuggam, S. (2021). Characterization and antibacterial response of silver nanoparticles biosynthesized using an ethanolic extract of *Coccinia indica* leaves. *Crystals*, 11(2), 97. <https://doi.org/10.3390/cryst11020097>
 23. Shaban, M., Ahmed, A., Abdel-Rahman, E., Hamdy, H. (2017) Tunability and Sensing Properties of Plasmonic/1D Photonic Crystal. *Scientific Reports*, 7, 41983. <https://doi.org/10.1038/srep41983>



Araştırma Makalesi

Journal of Innovative Engineering
and Natural Science

(Yenilikçi Mühendislik ve Doğa Bilimleri Dergisi)

<https://dergipark.org.tr/en/pub/jiens>

Genetik algoritma optimizasyonu kullanılarak senkron makine tasarımı ve uygunluk parametrelerinin belirlenmesi

Nihat Pamuk^{a,*}^a Zonguldak Bülent Ecevit Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Elektrik Elektronik Mühendisliği, Zonguldak 67100, Türkiye.

MAKALE BİLGİSİ

Makale Geçmişi:

Geliş 16 Kasım 2023

Düzeltilme 19 Ocak 2024

Kabul 24 Şubat 2024

Çevrimiçi mevcut

Anahtar Kelimeler:

Senkron makine
Elektromanyetik tork
Genetik algoritma
Optimizasyon

ÖZET

Eksenel alanlı kalıcı mıknatıslı senkron makineler yüksek güç yoğunluğu ve karmaşık yapısı nedeniyle elektrik sistemlerinde önemli avantajlar sunmaktadır ve bu nedenlerle birçok uygulama alanı bulunmaktadır. Senkron makine tasarım sürecinin özü, makine özelliklerinin hızlı, esnek ve doğru hesaplanmasına bağlıdır. Tahrik gereksinimlerini karşılamak ve doğrulamasını gerçekleştirebilmek için elektromanyetik tork analizinin yapılması gerekmektedir. Elektromanyetik tork analizi için birçok farklı yöntem kullanılmaktadır. Bu çalışmada, genetik algoritma teorisi kullanılarak, eksenel alanlı kalıcı mıknatıslı senkron makinenin optimal tasarımı ve analizi gerçekleştirilmiştir. Eksenel alanlı kalıcı mıknatıslı senkron makinenin optimal tasarımı için gerekli olan matematiksel model yapısı oluşturulmuştur. Matematiksel model yapısı eksenel alanlı kalıcı mıknatıslı senkron makine tasarımındaki kritik değerlerin tespitine yönelik belirlenmiş ve beş adet optimizasyon değişkenine bağlı olarak gerçekleştirilmiştir. Genetik algoritma sonuçları sonlu elemanlar yöntemi ile birleştirilerek toplam motor kayıpları hesaplanmıştır. Tasarım aşamasında stator çekirdeği için kullanılacak olan bakır ve demirin hacmi küçültülerek, sistemde oluşacak olan motor kayıpları başlangıç değerlerine göre önemli ölçüde minimize edilmiştir. Kullanılan optimizasyon yöntemi ile, eksenel alanlı kalıcı mıknatıslı senkron makinenin matematiksel modelinin tasarım için yeterli olduğu kanıtlanmış ve rekabetçi bir makine model yapısı oluşturulmuştur. Çalışma ile, genetik algoritma sonuçları kullanılarak senkron makinenin optimal tasarımında kullanılan kritik değerlerin daha kolay belirlenebileceği gösterilmiştir.

Synchronous Machine Design and Fitness Parameters Determination Using Genetic Algorithm Optimization

ARTICLE INFO

Article history:

Received 16 Nov 2023

Received in revised form 19 Jan 2024

Accepted 24 Feb 2024

Available online

Keywords:

Synchronous machine
Electromagnetic torque
Genetic algorithm
Optimization

ABSTRACT

Axial-field permanent magnet synchronous machines offer significant advantages in electrical systems due to their high-power density and complex structure, and thus have many applications. The essence of the machine design process depends on fast, flexible, and accurate calculation of machine characteristics. Electromagnetic torque analysis is required to meet and validate the drive requirements. Many different methods are used for electromagnetic torque analysis. In this study, the optimal design and analysis of an axial-field permanent magnet synchronous machine is performed using genetic algorithm theory. The mathematical model structure required for the optimal design of the axial field permanent magnet synchronous machine is established. The mathematical model structure was determined to determine the critical values in the design of the axial field permanent magnet synchronous machine and was carried out depending on five optimization variables. The results of the genetic algorithm are combined with the finite element method to calculate the total motor losses. By reducing the volume of copper and iron to be used for the stator core at the design stage, the motor losses that will occur in the system are significantly minimized compared to the initial values. With the optimization method used, the mathematical model of the synchronous machine proved to be sufficient for the design and created a competitive machine model structure. The study shows that the critical values used in the optimal design of the synchronous machine can be determined more easily by using genetic algorithm results.

I. GİRİŞ

Son yıllarda artan enerji ihtiyacı nedeniyle elektrikli makinelerin tasarım ve optimizasyonu büyük ilgi görmektedir. Elektrikli makinelerin optimal tasarımı için birçok istatistiksel ve matematiksel yöntem kullanılmaktadır [1, 2]. Elektrikli makinelerdeki optimal tasarım çalışmaları doğrusal olmayan, kısıtlı ve çok değişkenli karmaşık bir yapı şeklindedir [3]. Optimal tasarım yöntemlerini kullanan araştırmacılar, global optimum değerinin nasıl bulunacağı, sayısız değişkenlerle nasıl başa çıkılacağı ve amaç fonksiyonu ile kısıtlama fonksiyonlarına ait diferansiyel denklemlerin nasıl hesaplanacağı gibi birbirinden farklı problemle karşı karşıya kalmaktadırlar [4]. Genetik algoritma optimizasyon metodu amaç fonksiyonunun veya kısıtlama fonksiyonlarının herhangi bir diferansiyel denkleme ihtiyaç duymama nedeniyle ilk iki problemi rahatlıkla çözülebilmekte ve üçüncü problemi ise ortadan kaldırılmaktadır [5]. Genetik algoritma metodunun yazılım algoritması olarak kullanılmasından dolayı birbirinden farklı kullanım alanları mevcuttur. Genetik algoritmalar sistemde karşılaşılan karmaşık problemlerin optimal çözümünde kullanılan ve güçlü bir yapıya sahip olan bir optimizasyon tekniğidir [6].

Genetik algoritmalar doğal seçim ve doğal genetiğe dayanan, evrimsel arama algoritmasını en basit şekliyle uygulayan yöntemlerdir. Evrimsel arama algoritmalarındaki temel amaç, güçlü olan bireyin hayatta kalması ve yaşamını devam ettirmesi kavramıdır [7]. Genetik algoritmadaki bir çözümün üreme başarısı, değerlendirme sırasında atanan uygunluk değerine doğrudan bağlıdır. Doğru uygunluk değeri kullanılarak stokastik süreçteki optimal çözümün yeniden üretilme şansı minimum seviyede olurken, genetik algoritma uygulamalarındaki optimal çözümün yeniden üretilme şansı maksimum seviyelere ulaşmaktadır. Genetik algoritmadaki arama aşaması, kromozomları temsil eden dizilerin rastgele oluşturulmuş bir popülasyonundan başlanarak gerçekleştirilir. Belirli sayıda genetik işlem adımından sonra optimal nesil elde edilerek çözüme ulaşırlar [8]. Şekil 1'de genetik optimizasyon algoritmasının çalışma adımları gösterilmiştir.

Literatürde yapılan çalışmalar incelendiğinde senkron makine tasarımında farklı algoritmalar ve yöntemler kullanıldığı gözlemlenmiştir. Genetik algoritmanın tercih sebebi tasarım uzayının geniş ve karmaşık olduğu senkron makine tasarımı gibi problemlerde avantaj sağlamasıdır. Genetik algoritma, çeşitli tasarım parametrelerini bir arada optimize edebilmekte ve bir dizi olası çözümü paralel olarak değerlendirme yeteneğine sahip olmaktadır. Genetik algoritmalar, hızlı ve hesaplamalı olarak daha düşük maliyetli çözümler bulabilmektedir. Senkron makinenin 3 boyutlu bir FEM modeli ile analiz edilmesi çok fazla zaman ve çaba gerektirir. Bu sorunun üstesinden gelmek için, Lim v.d az sayıda fonksiyon çağırısı ile doğru ve iyi dağıtılmış bir Pareto ön kümesi gerçekleştirebilen ve motor tasarım sürecinde çeşitli tasarım değişkenlerini dikkate alan bir vekil destekli çok amaçlı optimizasyon algoritması ile senkron makine tasarımı gerçekleştirmiştir. Bu algoritmanın üstün performansı, bir test fonksiyonunda geleneksel çok amaçlı optimizasyon algoritmalarıyla karşılaştırılarak doğrulanmıştır [9].

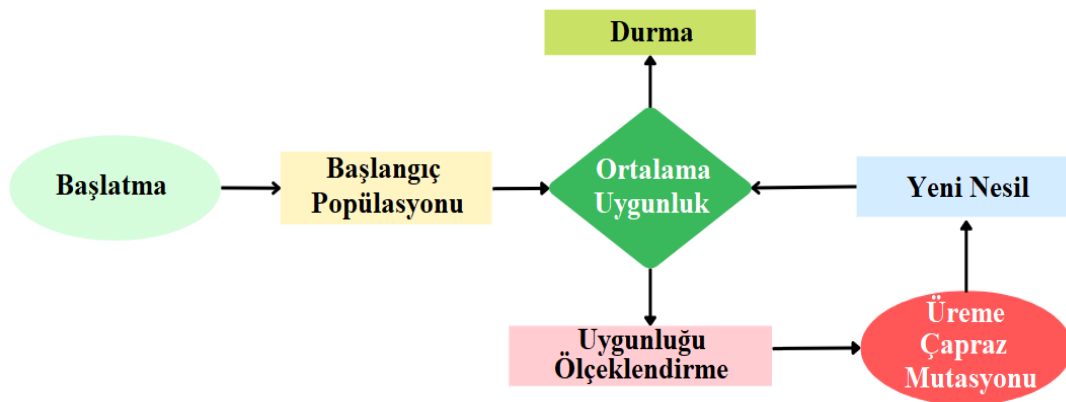
Rostami vd. tarafından, Genetik algoritma (GA) kullanılarak eksenel akılı sabit mıknatıslı senkron jeneratör için optimum tasarım sunulmuş ve minimum aktif malzeme maliyeti koşulu çıkarılmıştır. GA sonuçlarına dayanan bilgisayar destekli bir tasarım prosedürü önerilmiştir. Tasarım prosedüründe, optimizasyon algoritmasında kullanılan nesne fonksiyonu için bazı kısıtlamalar olarak pratik ve performans özellikleri dikkate alınmıştır. Geliştirilen program kullanılarak iki paralel bağlı stator ve rotor yüzeyi PM'lerine sahip 30 kW'lık bir senkron makine tasarlanmış ve ardından tasarım prosedürünü doğrulamak için 3 boyutlu sonlu eleman analizleri gerçekleştirilmiştir [10].

Virtic vd. tarafından çekirdeksiz statorlu ve çift dış rotorlu bir eksenel akılı sabit mıknatıslı senkron makinenin tasarım optimizasyonu, genetik algoritma ile evrimsel optimizasyon ve amaç fonksiyonlarının analitik bir değerlendirmesi kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Sekiz değişken geometri parametresi temelinde, maksimum hacim tork yoğunluğunu ve ağırlık tork yoğunluğunu, Newton-metre başına minimum sabit mıknatıs hacmini ve ağırlığını ve Newton-metre başına minimum makine fiyatını belirlemek için beş amaç fonksiyonu optimize edilmiştir. Newton-metre başına minimum makine fiyatı için geometrik parametrelere dayanarak, nominal tork için bir prototip oluşturulmuştur. Amaç fonksiyonlarının analitik olarak değerlendirildiği evrimsel optimizasyon, FEM ile karşılaştırıldığında tasarım optimizasyonu için gereken hesaplama süresini önemli ölçüde kısaltmaktadır [11].

Benlamin vd. bir otomotiv uygulaması için bir motoru optimize etmek üzere bir genetik algoritma kullanılmıştır. Bu motor çift statorlu eksenel sabit mıknatıslı (PM) bir makinedir ve optimizasyonda basitleştirilmiş bir analitik model kullanılmıştır. Araç ile elde edilen çözüm, modelin geçerliliğini doğrulamak için üç boyutlu sonlu elemanlar yöntemi ile karşılaştırılmıştır [12].

Mahmoudi vd. tarafından, genetik algoritma (tabanlı boyutlandırma denklemi ve sonlu elemanlar analizi ile optimize edilmiş bir eksenel akılı sabit mıknatıslı motor sunulmaktadır. GA ve FEA sonuçlarına dayanarak, bir aday motor tasarımı tanıtılmış ve motor tasarımının yeniden optimizasyonu ve sonlandırılması için Sonlu elemanlar analizine tabi tutulmuştur. Sargı konfigürasyonunun değiştirilmesi ve sabit mıknatıs eğriltme gibi teknikler, en sinüzoidal geri-EMF dalga formunu ve torkunu elde etmek için araştırılmıştır. FEA ve GA simülasyon sonuçları karşılaştırılmış ve yüksüz durumda tasarlanan motorun çeşitli bölgelerindeki akı yoğunluğu ile iyi bir uyum göstermiştir. Tasarlanan son motor (1 kW, 50 Hz, dört kutuplu) imal edilmiş ve test edilmiştir. Deneysel sonuçlar simülasyon sonuçları ile uyumludur ve her ikisi de istenen teknik özellikleri karşılamaktadır [13].

Kurt vd. tarafından Eksenel Akılı Sürekli Mıknatıslı Senkron Makineler için bir tasarım metodolojisi tanıtılmaktadır. Eksenel Akılı Makineler, hafif ve kompakt tasarımları nedeniyle yenilenebilir enerji sistemlerinde çok popülerdir. Tanıtılan algoritma Taguchi yaklaşımı ile Deneysel Tasarımdır. Bu yöntemler, ortogonal deneysel tasarım ve analiz tekniklerini kullanarak, endüstriyel bir sürecin yalnızca az sayıda deneyle optimize edilmesini sağlar [14].



Şekil 1. Genetik algoritma çalışma adımları

II. GENETİK ALGORİTMANIN TEMEL PRENSİPLERİ VE ÇALIŞMA ADIMLARI

Genetik algoritmalar, gerçek sayı vektörlerinin popülasyon adımlarını işleyerek çalışırlar. Bu nedenle, genetik algoritmaların birincil yapısının bir vektör popülasyonu olması gerekmektedir [15]. Algoritma yapısı genlerden oluşmaktadır. Genetik algoritmanın her bir genindeki kodlanan diziye kromozom adı verilir. Algoritmada kullanılan amaç fonksiyonunun maksimize veya minimize edildiği değerlere ise uygunluk adı verilir [16]. Bir genetik algoritmanın arama sürecinde yer alan üç temel çalışma durumu bulunmaktadır. Bu durumlar genlerin çoğaltılması, çaprazlanması ve mutasyonudur [17].

Algoritma yapısında kullanılan farklı çalışma durumları ile genlerin hayatta kalma şansları artırılır ve daha iyi gen dizilimleri oluşturularak yeni nesillerin üretilmesi sağlanır. Genetik algoritmalar ile optimizasyon çalışmaları başlatılmadan önce optimizasyonun çalışma parametrelerinin, sınır koşullarının, uygunluk ölçüsünün ve durdurma kriterinin belirlenmesi gerekmektedir [18]. Genetik algoritmanın sınır koşullarının belirlenmesi adımı, kayan noktalı sayı vektörü biçimindeki tasarım değişkenleri kullanılır. Kromozomların kodlanması, genetik algoritmanın performansını doğrudan etkileyen çok önemli bir kavramdır. Kromozomların kodlanması kullanıcı sayısına ve problem türüne göre değişkenlik gösterir.

Uygunluğun ölçeklendirilmesi adımı, arama uzayındaki her nokta benzersiz yapıdaki kromozomlar ile eşleştirilir. Optimal değişkenler kayan noktalı sayıların birer vektörü ile kodlanabilir. Optimizasyon aşamasında çeşitli değişkenler için farklı vektör uzunlukları kullanılabilir. Optimizasyonun amaç fonksiyonunda uygulanan kurallar diğer tüm değişkenler içinde kullanılabilir. Uygunluk ölçüsü, bireyin ne kadar başarılı olduğunun bir göstergesidir. Birey kodu çözülmüş kromozomları temsil ettiği için uygunluk ölçüsü kromozomlara atanır. Evrim sırasında var olan her kromozom değerlendirilir ve uygunluk ölçüsü hesaplanır. Genetik algoritma ile çevre popülasyonu arasındaki ilişki hakkında bilgi veren tek kavram uygunluk ölçüsüdür [19].

Çevre, tasarım optimizasyonunda amaç fonksiyonunu belirtir. Amaç fonksiyonunun dönüş değeri doğrudan kullanılabilir veya belirlenen bir fonksiyondan geçirilerek uygunluk ölçüsünü tanımlamaktadır. Uygunluk ölçütünün bileşenleri kullanıcıya ve problem türüne göre değişkenlik göstermektedir. Genetik algoritmada arama aşaması süresiz olarak çalışabilir. Bu nedenle algoritma yapısında durdurma kuralı kullanılarak durdurma zamanının belirlenmesi gerekmektedir [20]. Durdurma kriteri kullanıcıya ve problem türüne bağlı olarak birçok farklı yolla gerçekleştirilir. Olası yöntemlerden bazıları, kuşak sayısını sabitlemek ve tüm kuşakların en iyi bireyini kullanarak optimum sonuç elde etmektir. Bu aşamada tüm popülasyonun bir miktar hata payı ile ortalama bir uygunluğa yakınsaması hedeflenmektedir.

2.1 Üreme Operatörü

Tüm popülasyon üzerinde çalışan üreme operatörü, eski nesilden yeni bir nesil oluşturmak amacıyla kullanılır. Üreme operatörü, bir bireyin uyum ölçüsüne ve popülasyonun ortalama uygunluğuna bağlı olarak, belirli bir bireyin bir sonraki nesilde sahip olacağı kopya sayısını belirlemektedir. Üreme operatörünü tasarılmanın başlıca nedeni, daha yüksek uyumluluğa sahip bir bireyin sonraki nesilleri temsil edilebilmesi için yeni bir şans verilmesidir [21]. Bu durum dizi uygunluk değerleri ile orantılı olarak ağırlıklandırılmış doğrusal arama yöntemleri kullanılarak yapılmaktadır.

2.2 Uygunluk Ölçeklendirme

Uygunluk ölçeklendirmesinin amacı, bir popülasyondaki en uygun kromozomların üreme şanslarını ortaya çıkarmaktır. Bireylerin uygunluğu, ortalama ve en iyi uygunluk değerleri arasındaki farkın daha belirgin hale gelmesi için ölçeklendirme yapılmasıdır. Uygunluk ölçeklendirmesi yakınsama oranını artırır. Faydalı bir ölçeklendirme aşamasında doğrusal ölçeklendirme kullanılır. Doğrusal ölçeklendirme formülasyonu Eş. 1'de gösterilmiştir.

$$f' = af + b \quad (1)$$

Eş. 1'de f' ölçeklendirilmiş uygunluk değerini, f ise ham uygunluk değerini göstermektedir. Eş. 1'deki a ve b katsayıları farklı şekillerde seçilerek Eş. 2 elde edilmektedir. Eş. 2 kullanılarak, mevcut neslin maksimum ve ortalama uygunluk değerleri belirlenerek her yeni nesil için hesaplamalar yapılmaktadır. Eş. 2'deki C değişkeninin sabit değerleri 1.2 ile 2.0 arasında seçilmektedir.

$$a = \frac{(C-1) \cdot f_{avg}}{f_{max} - f_{avg}}, \quad b = \frac{f_{avg} \cdot (f_{max} - C \cdot f_{avg})}{f_{max} - f_{avg}} \quad (2)$$

2.3 Sütun Temelli Çaprazlama

İki ebeveynden yeni bir kromozom oluşturan genetik algoritmaların merkezi bir özelliği çaprazlamadır. Biyolojik çaprazlamaya karşılık gelen yazılım sürümü, ebeveynlerin sayı vektörlerindeki parçanın değiştirildiği bir noktayı rastgele seçerek ebeveyn çiftini birleştirir. Yer değiştirme adımı, basit çaprazlamayı kullanmak yerine iki adet x_1 ve x_2 vektörünün doğrusal bir kombinasyonu olarak tanımlanan aritmetik çaprazlama ile gerçekleştirilir [22]. Sütun temelli çaprazlama aşamasından sonra Eş. 3 kullanılarak yavru bireyler elde edilir.

$$\begin{aligned} \dot{x}_1 &= a \cdot x_1 + (1-a) \cdot x_2 \\ \dot{x}_2 &= a \cdot x_2 + (1-a) \cdot x_1 \end{aligned} \quad (3)$$

Eş. 3'te a değişkeni, 0 ile 1 arasında herhangi bir sayısal değer almakta ve bu durumda sabit bir sayı olarak kabul görmektedir. Sabit sayı olarak kabul edilen bu tür çaprazlamaya düzgün aritmetik çaprazlama ismi verilir [23]. Düzgün aritmetik çaprazlamada yeni ebeveyn değerleri her zaman sabit bir etki altında olacaktır. Şekil 2'de ikili kodlar ve bu kodların geçişleri ile temsil edilen ikili A ve B dizisi gösterilmektedir. İkili dizideki çapraz operatörün sağ tarafındaki 0 ve 1 sayılarının kendi aralarında değiştirilmesi ile çapraz sütundaki $c = 5$ ikili koduna sahip A ve B dizileri elde edilmiştir.

$$A = \begin{array}{|c|c|c|c|c|c|c|c|} \hline 1 & 0 & 0 & 1 & 1 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ \hline \end{array}$$

$$B = \begin{array}{|c|c|c|c|c|c|c|c|} \hline 0 & 1 & 1 & 1 & 0 & 1 & 0 & 1 & 1 \\ \hline \end{array}$$

$$A' = \begin{array}{|c|c|c|c|c|c|c|c|} \hline 1 & 0 & 0 & 1 & 1 & 1 & 0 & 1 & 1 \\ \hline \end{array}$$

$$B' = \begin{array}{|c|c|c|c|c|c|c|c|} \hline 0 & 1 & 1 & 1 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ \hline \end{array}$$

Şekil 2. İkili kodlara sahip ikili A ve B dizileri ve bunların çaprazlanması

2.4 Mutasyon Operatörü

Üremedeki önemli adımlardan bir tanesi, yeni popülasyon nüfusunun üst ve alt sınır alanlarında seçilen bir değişken değerinin rasgele sayı üretimini içerecek şekilde mutasyona uğramasıdır. Mutasyonun birincil amacı popülasyon değerine varyasyon ilavesi yapmaktır [24]. Bu işlem rastgele seçilen bir dizide parça parça yapılmaktadır. Şekil 3'te, ikili temsilin bir örneği olarak yedinci bölgede yapılan mutasyon işlemi gösterilmiştir.

$$C = \begin{array}{|c|c|c|c|c|c|c|c|} \hline 1 & 1 & 0 & 1 & 0 & 1 & 0 & 0 & 1 \\ \hline \end{array}$$

$$C' = \begin{array}{|c|c|c|c|c|c|c|c|} \hline 1 & 1 & 0 & 1 & 0 & 1 & 1 & 0 & 1 \\ \hline \end{array}$$

Şekil 3. İkili temsil için yedinci bölgede yapılan mutasyon örneği

2.5 Popülasyon Yenileme

Tüm çalışma operatörleri görevlerini yerine getirdikten sonra yeni nesil üyeler oluşmaktadır. Ana kromozomun sahip olduğu en iyi özellikler çiftler arasında değiştirme adımları uygulanarak gelecek nesillere aktarılmakta ve yeni bilgilere sahip kromozomlar oluşmaktadır.

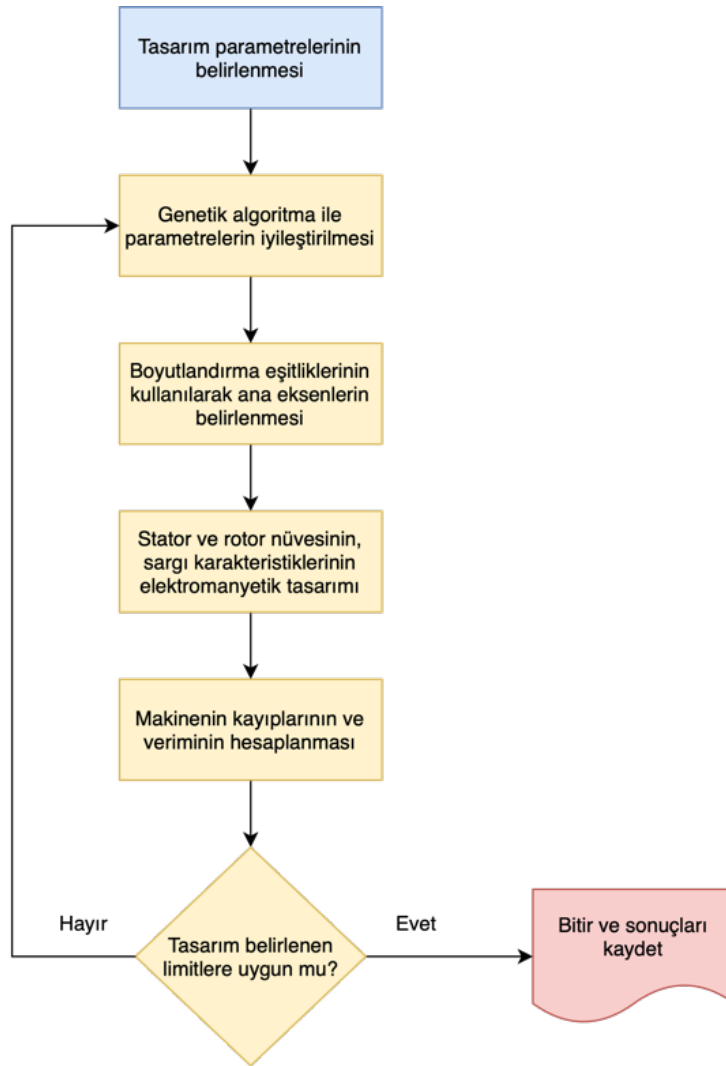
III. KALICI MIKNATISLI EKSENEL ALANLI SENKRON MAKİNEİNİN OPTİMAL TASARIMINDA GENETİK ALGORİTMALARIN UYGULANMASI

Genetik algoritmaları diğer optimizasyon yöntemlerine göre üstün kılan en önemli üç özellik aşağıda verilmiştir.

Bu özellikler:

- Genetik algoritmalar arama uzayında sadece bir bölgede değil, diğer tüm bölge popülasyonları üzerinde eş zamanlı olarak çalışma sağlarlar.
- Genetik algoritmalar kullanılacak olan parametrelerin kendileri ile değil, bu parametreleri temsil eden kodlanmış bir dizi ile çalışırlar.

- Genetik algoritmalar türevleri veya başka herhangi bir ek bilgi kullanarak değil, amaç fonksiyonunun kendisini kullanarak çalışırlar.



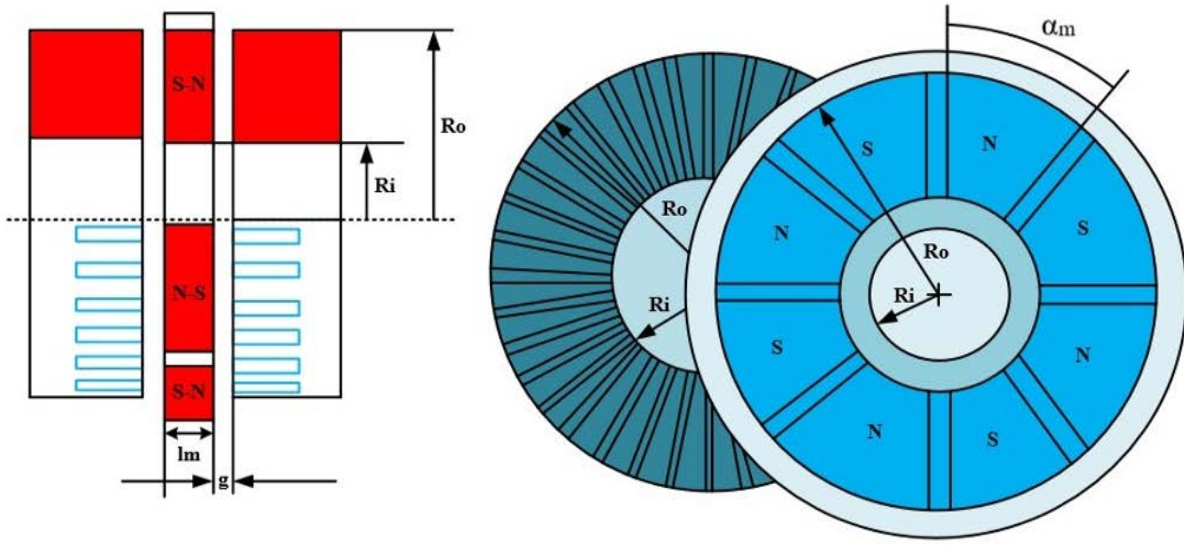
Şekil 4. Sistemin tasarım sürecinin akış diyagramı

Bu üç ana özellik, genetik algoritmaları elektrik makinelerinin optimize edilmesi için kullanımında oldukça etkili bir yöntem haline getirmektedir. Son yıllarda kullanılan sezgisel algoritma yöntemlerinden biri olan genetik algoritmalar sayesinde, optimal sistem tasarımlarında artışlar gözlenmektedir. Çalışmada, genetik algoritma yöntemi Sonlu Elemanlar Yöntemi [25] ile birleştirilerek doğrudan bir elektrikli makinenin optimal tasarımında kullanılmıştır. Şekil 4'te senkron makine tasarımının GA ile yapılan akış diyagramı gösterilmiştir. Şekil 5'te genetik algoritmaların elektrik makinelerinin optimal tasarım çalışmalarında kullanılması ile elde edilmiş olan 45 Nm tork gücünde, 220 V gerilim seviyesinde, 50 Hz frekans değerinde ve 750 rpm hızındaki sabit mıknatıslı bir aksel alanlı senkron makinenin optimize edilmiş şekli gösterilmiştir. Sabit mıknatıslı aksel alanlı senkron makinenin tasarım özelliklerine göre optimal değişken olarak seçilen tasarım parametreleri; sabit mıknatısın ve stator çekirdeklerinin iç yarıçapı R_i , dış yarıçapı R_o , mıknatıs fraksiyonu α_m , mıknatıs uzunluğu l_m , hava boşluğu g

olarak verilmiştir. Kalıcı mıknatıslı aksenal alanlı senkron makinenin verimi amaç fonksiyonu olarak alınıp, optimal tasarım süreci amaç fonksiyonunun bir maksimizasyon problemi olarak tanımlanması Eş. 4 elde edilir.

$$\eta = f(R_i, R_o, \alpha_m, I_m, g) \quad , \quad \eta = \frac{T \cdot \omega_m}{T \cdot \omega_m + P_{Cu} + P_{Fe} + P_S} \quad (4)$$

Eş. 4'te T anma torku, ω_m anma hızı, P_{Cu} bakır kaybı, P_{Fe} çekirdek kaybı ve P_S diğer sabit kayıplardır. P_{Cu} bakır kaybı Eş. 5'te verilmiştir.



Şekil 5. Sabit mıknatıslı bir aksenal alanlı senkron makinenin optimize edilmiş şekli

$$P_{Cu} = N_{ph} \cdot I_{ph}^2 \cdot R_{ph} = N_{ph} \cdot I_{ph}^2 \cdot 2N_{sp} (R_{sl} + R_{et}) \quad (5)$$

Eş. 5'te N_{ph} faz sayısı, I_{ph} faz akımı, N_{sp} faz başına yuva sayısı, R_{sl} oluk direnci ve R_{et} dönüş sonu direncidir. Optimizasyon değişkenlerine göre oluk direnci Eş. 6'da verilmiştir.

$$R_{sl} = \frac{\rho \cdot n_s^2 \cdot (R_o - R_i)}{k_{cp} \cdot A_{sl}} = \frac{\rho \cdot n_s^2 \cdot (R_o - R_i)}{k_{cp} \cdot w_{sb} \cdot d_3} \quad (6)$$

Eş. 6'da k_{cp} iletken paketleme faktörü, ρ iletken öz direnç katsayısı, w_{sb} oluk alt ve üst genişliği, d_3 iletken oluk derinliği, A_{sl} oluk alanı ve n_s oluk başına dönüş sayısıdır. Oluk başına düşen dönüş sayısı Eş. 7'de verilmiştir.

$$n_s = \text{int} \left(\frac{E_{\max}}{N_m \cdot k_d \cdot k_p \cdot k_s \cdot B_g \cdot N_{spp} \cdot (R_o^2 - R_i^2) \cdot w_m} \right) \tag{7}$$

Eş. 7’de E_{\max} , nominal hızda ve geri yöndeki maksimum elektromotor kuvveti, N_m , kutup sayısı, k_d dağıtım faktörü, k_p yükseklik faktörü, k_s eğrilik faktörü, B_g hava aralığındaki akı yoğunluğu, N_{spp} , faz başına düşen oluk sayısıdır. Faz başına düşen oluk sayısı Eş. 8’de tanımlanmıştır.

$$N_{spp} = \frac{N_s}{N_{ph} \cdot N_m} \tag{8}$$

Eş. 8’de N_s , statora ait oluk sayısı, N_{ph} , fazların sayısıdır. Hava aralığına ait akı yoğunluk denklemi Eş. 9 ile tanımlanmıştır.

$$B_g = \frac{C_\phi}{1 + \mu_R \cdot \left[1 - \frac{1}{\frac{\tau_{si}}{w_s} \cdot \left(5 \cdot \frac{g_c = \left(2g + \frac{l_m}{\mu_R} \right)}{w_s} + 1 \right)} \right]} \cdot \frac{1}{k_{ml} = \left(1 + \frac{2l_m \cdot N_m}{\pi^2 \cdot \mu_R \cdot \alpha_m \cdot (R_o + R_i)} \cdot \ln \left(1 + \frac{\pi g}{\tau_f = (\tau_{pi} - \alpha_m \cdot \tau_{pi}) = (R_i \cdot \theta_p) - \alpha_m \cdot (R_i \cdot \theta_p)} \right) \right)} \cdot B_r \tag{9}$$

$$P_c = \left(\frac{-B_m}{\mu_o \cdot H_m} \right) = \left(\frac{l_m \cdot A_g}{g \cdot A_m} \right) = \left(\frac{l_m}{2g \cdot \left(\frac{2\alpha_m}{1 + \alpha_m} \right)} \right)$$

Eş. 9’da, C_ϕ akı konsantrasyon faktörü, B_r mıknatıs kalıntısı, μ_r mıknatıs geri itme geçirgenliği, k_c karter katsayısı, w_s oluk açıklığı, P_c geçirgenlik katsayısı, g_c karter katsayısı için boşluktaki etkin hava değeri, k_{ml} mıknatısın kaçak faktörü, τ_f mıknatıs ayırıcı genişliği, τ_π rotor mıknatıslarının iç kutup aralığıdır. Stator sargılarındaki uç dönüşlerin direnç değerleri Eş. 10 ile tanımlanmıştır.

$$R_{ed} = \frac{\rho \cdot n_s^2 \cdot \pi \cdot (\tau_{co} + \tau_{ci}) = \rho \cdot n_s^2 \cdot \pi \cdot ((\alpha_{cp} \cdot \tau_{po}) + (\alpha_{cp} \cdot \tau_{pi})) = \rho \cdot n_s^2 \cdot \pi \cdot \left(\left(\alpha_{cp} \cdot R_o \cdot \theta_p = \left[\alpha_{cp} \cdot R_o \cdot \left[\frac{2\pi}{N_m} \right] \right] \right) + (\alpha_{cp} \cdot \tau_{pi}) \right)}{4 \cdot \alpha_{cp} \cdot A_s = 4 \cdot \frac{\tau_c}{\tau_p} \cdot A_s = 4 \cdot \frac{\text{int}(N_{spp})}{N_{spp}} \cdot A_s} \tag{10}$$

Eş. 10'da, τ_{co} stator sargılarının dış nüvesinin adım uzunluğu, τ_{ci} stator sargılarının iç nüvesinin adım uzunluğu, α_{cp} nüve kutup fraksiyonu, τ_{po} rotor sargılarının dış nüvesinin adım uzunluğu, θ_p açılmal rotor sargılarının kutup aralığıdır. Çekirdek kayıpları Eş. 11 ile tanımlanmıştır.

$$P_{Fe} = \rho_{bi} \cdot V_{st} \cdot \Gamma(B_{max}, f) \quad (11)$$

Eş. 11'de, ρ_{bi} çelik nüve kütle yoğunluğunu, $\tau(B_{max}, f)$ çelik nüve kayıp yoğunluğu ve frekansını, V_{st} beş adet optimizasyon değişkeni ile doğrudan ilişkili stator hacmini göstermektedir. Stator çekirdek hacmi stator dışlarının hacminden oluşmaktadır. Oluşacak olan bu hacim değeri Eş. 12 ile tanımlanmıştır.

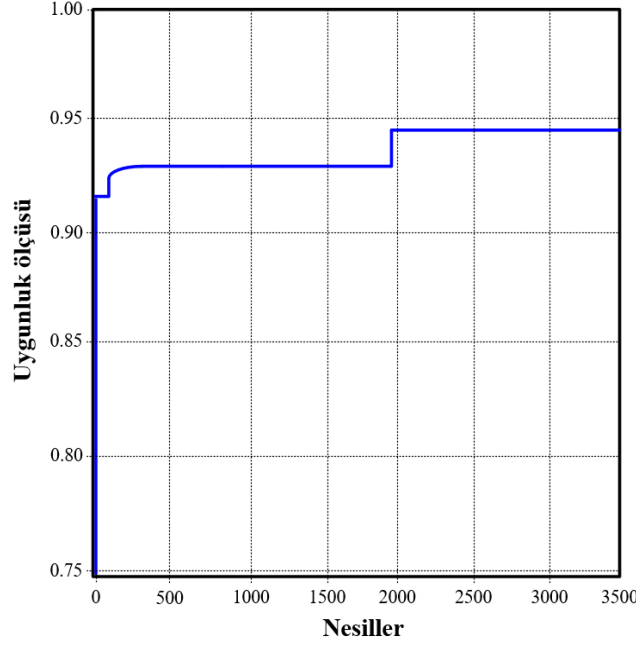
$$V_{st} = 2 \cdot k_{st} \cdot \left[\pi \cdot (R_0^2 - R_i^2) \cdot (w_{bi} + d_s) - (N_s \cdot A_s \cdot (R_0 - R_i)) \right] \quad (12)$$

$$V_{st} = 2 \cdot k_{st} \cdot \left[\pi \cdot (R_0^2 - R_i^2) \cdot \left(\frac{B_g \cdot \tau_{po}}{2 \cdot B_{max} \cdot k_{st}} + d_s \right) - (N_s \cdot A_s \cdot (R_0 - R_i)) \right]$$

Eş. 12'de, d_s toplam yuva derinliği, k_{st} laminasyon istifleme faktörü, B_{max} statorda izin verilen maksimum akı yoğunluğudur.

Bu çalışmada kalıcı mıknatıslı aksenal alanlı senkron makinenin optimal tasarım için gerekli olan matematiksel model yapısı beş adet optimizasyon değişkenine bağımlı olarak yapılmış ve toplam motor kayıpları söz konusu optimizasyon değişkenlerine bağımlı olarak hesaplanmıştır. Kalıcı mıknatıslı aksenal alanlı senkron makinenin çıkış gücü sabit olduğundan dolayı sistem kayıpları ile bakır kaybı ve çekirdek kaybı optimizasyon değişkenlerine bağımlı olmakta ve motorun verimini de etkilemektedir. Bu nedenle motor verimleri maksimum yapılarak, motordaki kayıplar minimuma indirilmekte ve güç/ağırlık oranı arttırılmaktadır.

Genetik algoritma için nüfus büyüklüğü 10 ebeveynden oluşmaktadır ve algoritmanın durdurma kuralı olarak 3500 nesil seçilmiştir. Algoritmadaki geçiş ve mutasyon olasılıkları ise sırasıyla 0.8 ve 0.04 olarak ayarlanmıştır. Uygunluk ölçeklendirmesi için C katsayısı 1.8 olarak seçilmiştir. Şekil 6'da 3500 nesil için nesiller boyunca kullanılacak olan maksimum uygunluk değişimi gösterilmiştir. 3500 nesilden sonra, amaç fonksiyonunun optimal uygunluk değeri $\eta = 0,9454$ değeri ile belirlenmiştir. Bu değer optimal çözüm için etkinlik değerinin % 94.54'üne karşılık gelmektedir.



Şekil 6. Nesiller boyunca değişen maksimum uygunluk grafiği

Tablo 1'de kalıcı mıknatıslı aksenal alanlı senkron makinenin optimizasyon sürecinde kullanılan tasarım değişkenlerinin aralıkları ve bunların optimal sonuçları gösterilmiştir. Tablo 2'de ise tasarım değişkenlerine bağlı başlangıç ve optimal sonuçları gösterilmiştir.

Tablo 1. Optimizasyonda kullanılan tasarım değişkenleri, limit aralıkları ve optimal sonuçları

Tasarım Değişkenleri	Limit Aralığı (m)	Optimal Sonuçlar (m)
R_i	0.040 – 0.072	0.072
R_o	0.085 – 0.500	0.103
α_m	0.100 – 0.950	0.559
l_m	0.005 – 0.015	0.013
g	0.001 – 0.003	0.002

Tablo 2. Tasarım değişkenlerine bağlı başlangıç ve optimal sonuç değerleri

Tasarım Değişkenleri	Başlangıç Değerleri (m)	Optimal Sonuç Değerleri (m)
R_i	0.072	0.072
R_o	0.133	0.103
α_m	0.941	0.559
l_m	0.010	0.013
g	0.002	0.002

Tablo 2'den kalıcı mıknatıslı aksenal alanlı senkron makine tasarımında önemli bir gelişmenin sağlandığı görülmektedir. Tasarım aşamasında stator çekirdeği için kullanılan bakır ve demirin hacmi önemli ölçüde azaltılmıştır. Bu durum sistemde oluşacak olan kayıpların azalmasına neden olmuştur. Bu iyileştirmeler neticesinde özellikle kalıcı mıknatıslı aksenal alanlı senkron makinelerin elektrikli araçlar için oldukça rekabetçi

çözümler sunmaktadır. Kalıcı mıknatıslı aksel alanlı senkron makinenin optimal tasarımında, gerilim, mekanik hız, tork, akım yoğunluğu, mıknatısların kalıcı akı yoğunluğu, rotor kutup sayısı, stator sayısı gibi kullanılan malzemelerin belirlenen tüm katsayıları kullanılmıştır. Prototip amaçlı kalıcı mıknatıslı aksel alanlı senkron makinenin farklı malzeme türlerindeki optimal çalışmaları için genetik algoritma başarılı bir şekilde kullanılmıştır. Genetik algoritma uygulaması ile en iyi çözüm seçilmiş ve optimal çözümlerin sayısı analiz edilmiştir.

IV. SONUÇLAR

Bu çalışmada aksel alanlı kalıcı mıknatıslı senkron makinelerin tasarım optimizasyonunda kullanılan, yüksek düzeyde doğruluk sağlayan ve birçok farklı optimizasyon problemlerine uyum sağlayabilme yeteneği olan bir algoritma yapısı kullanılmıştır. Genetik algoritma optimizasyonunda sadece uygunluk değeri kullanıldığı için, amaç fonksiyonu hakkında herhangi bir ek bilgiye ihtiyaç duyulmaz. Bu durum algoritma kullanımını kolay ve her soruna uyarlanabilir bir hale dönüştürmektedir. Genetik algoritmalarından elde edilen yeni nesil bireyler her zaman etki alanı içerisinde kalmaktadır. Bu nedenle erken yakınsama olasılığını azaltan tek biçimli aritmetik çaprazlama ve doğrusal ölçekleme adı verilen bir çaprazlama yapısı uygulanmaktadır. Çalışma ile aksel alanlı kalıcı mıknatıslı senkron makine yapısındaki tüm değişkenler hesaba katılarak makine tasarımı gerçekleştirilmiştir. Tüm değişkenleri hesaba katmak için aksel alanlı kalıcı mıknatıslı senkron makinenin uygun matematiksel modellenmesi yapılmıştır. Optimal tasarım sürecinde kullanılması gereken değişken ve limit değerleri, genetik algoritma optimizasyon yapısı kullanılarak elde edilmiştir. Bu güçlü optimizasyon yöntemi, aksel alanlı kalıcı mıknatıslı senkron makinenin matematiksel modelinin yeterli olduğunu kanıtlamış ve rekabetçi bir makine model yapısı oluşturmuştur.

KAYNAKLAR

1. Lei G, Zhu J, Guo Y, Liu C, Ma B (2017) A review of design optimization methods for electrical machines. *Energies* 10:1962.
2. Duan Y, Ionel DM (2013) A review of recent developments in electrical machine design optimization methods with a permanent-magnet synchronous motor benchmark study. *IEEE Transactions on Industry Applications* 49:1268-1275.
3. Orosz T, Rassölkin A, Kallaste A, Arsénio P, Pánek D, Kaska J, Karban P (2020) Robust design optimization and emerging technologies for electrical machines: Challenges and open problems. *Applied Sciences* 10:6653.
4. Pamuk N (2023) Performance analysis of different optimization algorithms for MPPT control techniques under complex partial shading conditions in PV systems. *Energies* 16:3358.
5. Pal S, Haldar S (2020) Optimization of drilling parameters for composite laminate using genetic algorithm. *Data-Driven Optimization of Manufacturing Processes*, ss 194-216.
6. Mirjalili S, Song Dong J, Sadiq AS, Faris H (2020) Genetic algorithm: Theory, literature review, and application in image reconstruction. *Nature-Inspired Optimizers: Theories, Literature Reviews and Applications*, ss 69-85.
7. Mirjalili S (2019) Genetic algorithm. *Evolutionary Algorithms and Neural Networks: Theory and Applications*, ss 43-55.
8. Katoch S, Chauhan SS, Kumar V (2021) A review on genetic algorithm: past, present, and future. *Multimedia Tools and Applications* 80:8091-8126.
9. Lim, Dong-Kuk (2015) Optimal design of an axial flux permanent magnet synchronous motor for the electric bicycle." *IEEE Transactions on Magnetics* 52:1-4.
10. Rostami, N., Feyzi, M. R., Pyrhonen, J., Parviainen, A., Behjat, V. (2012) Genetic algorithm approach for improved design of a variable speed axial-flux permanent-magnet synchronous generator. *IEEE Transactions on Magnetics*, 48:4860-4865.

11. Vrtič, P., Vražić, M., Papa, G. (2015). Design of an axial flux permanent magnet synchronous machine using analytical method and evolutionary optimization. *IEEE Transactions on Energy Conversion*, 31:150-158.
12. Benlamine, R., Dubas, F., Randi, S. A., Lhotellier, D., Espanet, C. (2013). Design by optimization of an axial-flux permanent-magnet synchronous motor using genetic algorithms. *Elektrik makineleri ve sistemleri sempozyumu (ICEMS)* (ss. 13-17). IEEE.
13. Mahmoudi, A., Kahourzade, S., Abd Rahim, N., Hew, W. P. (2012). Design, analysis, and prototyping of an axial-flux permanent magnet motor based on genetic algorithm and finite-element analysis. *IEEE Transactions on Magnetics*, 49:1479-1492.
14. Kurt, Ü., Önbilgin, G. (2006) Eksenel Akıllı Sürekli Mıknatıslı Senkron Makina Tasarımında Taguchi Yönteminin Kullanılması, *Elektrik Elektronik Bilgisayar Mühendisliği Sempozyumu*, ss 6–9.
15. Omara FA, Arafa MM (2010) Genetic algorithms for task scheduling problem. *Journal of Parallel and Distributed computing* 70:13-22.
16. Che ZG, Chiang TA, Che ZH (2011) Feed-forward neural networks training: a comparison between genetic algorithm and back-propagation learning algorithm. *International Journal of Innovative Computing, Information and Control* 7:5839-5850.
17. Oreski S, Oreski G (2014) Genetic algorithm-based heuristic for feature selection in credit risk assessment. *Expert systems with applications* 41:2052-2064.
18. Tuhus-Dubrow D, Krarti M (2010) Genetic-algorithm based approach to optimize building envelope design for residential buildings. *Building and Environment* 45:1574-1581.
19. Pizzuti C (2011) A multi-objective genetic algorithm to find communities in complex networks. *IEEE Transactions on Evolutionary Computation* 16:418-430.
20. Kramer O (2017) *Genetic algorithms*. Springer International Publishing, ss 11-19.
21. Deekshatulu BL, Chandra P (2013) Classification of heart disease using k-nearest neighbor and genetic algorithm. *Procedia Technology* 10:85-94.
22. Van Peteghem V, Vanhoucke M (2010) A genetic algorithm for the preemptive and non-preemptive multi-mode resource-constrained project scheduling problem. *European Journal of Operational Research* 201:409-418.
23. Uğuz H (2011) A two-stage feature selection method for text categorization by using information gain, principal component analysis and genetic algorithm. *Knowledge-Based Systems* 24:1024-1032.
24. Pamuk N (2010) Genetik algoritma kullanılarak orta ve yüksek gerilim şalt cihazları üretiminin tasarlanması. *Bilimde Modern Yöntemler Sempozyumu, Diyarbakır*, 14-16 Ekim 2010, ss 1494-1509.
25. Mahmoudi A, Kahourzade S, Abd Rahim N, Hew WP (2012) Design, analysis, and prototyping of an axial-flux permanent magnet motor based on genetic algorithm and finite-element analysis. *IEEE Transactions on Magnetics* 49:1479-1492.



Original Paper

**Journal of Innovative Engineering
and Natural Science**

(Yenilikçi Mühendislik ve Doğa Bilimleri Dergisi)

<https://dergipark.org.tr/en/pub/jiens>

Investigation of effects of MoEpPOSS nanoparticle on the morphological and rheological properties of PA6/TPE blends

Rumeysa Yıldırım^{a,*}, Hürol Koçoğlu^b, Merve Ün^a, Muhammad Saeed Ullah^c, İpek Yakar^c,
 Güralp Özkoç^{d,e}, Olcay Mert^{a,f} and Mehmet Kodal^{a,c,d}

^aPolymer Science and Technology Graduate Programme, Kocaeli University, Kocaeli 41001, Türkiye.^bMechanical Engineering Department, Bolu Abant İzzet Baysal University, Bolu 14030, Türkiye.^cChemical Engineering Department, Kocaeli University, Kocaeli 41001, Türkiye.^dNanotechnology Research and Application Center SUNUM, Sabanci University, İstanbul 34956, Türkiye.^eChemistry Department, İstinye University, İstanbul 34010, Türkiye^fChemistry Department, Kocaeli University, Kocaeli, 41001, Türkiye

ARTICLE INFO

Article history:

Received 23 Dec 2023

Received in revised form 02 Feb 2024

Accepted 16 Feb 2023

Available online

Keywords:

PA6

TPE

POSS

Mechanical properties

Morphological properties

ABSTRACT

Polyamide 6 (PA6) is one of the used engineering thermoplastics with the advantages of high resistance to chemicals and abrasion, high fatigue resistance and toughness. However, it has some disadvantages such as low impact strength and notch sensitivity. The blend of PA6 with elastomers can mitigate these shortcomings. Lately, thermoplastic elastomers (TPE) have been frequently used to toughen notch-sensitive polymers such as PA6 due to their outstanding properties such as high elasticity, recyclability, and easy processing. As it is known, obtaining superior properties in polymer blends relies on the interfacial interaction between the components of the blend. Additionally, by using compatibilizers, blends with the required properties can be created by enhancing interaction between phases, or interfacial adhesion. Recently, polyhedral oligomeric silsesquioxane (POSS) nanoparticles, organic/inorganic hybrid nanoparticles, are preferred as an alternative compatibilizer to conventional types. In this study, PA6/TPE blends were compatibilized with POSS nanoparticle with single epoxy group (MoEpPOSS). The morphological and rheological properties of PA6/TPE blends compatibilized with MoEpPOSS nanoparticle were investigated. Also, possible chemical interactions between PA6 and/or TPE and MoEpPOSS nanoparticle were determined via Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) analyses.

I. INTRODUCTION

Polyamide 6 (PA6) stands as a widely recognized engineering thermoplastic material with a wide range of uses due to its exceptional mechanical and thermal properties, including fibers, films, textiles, and different molding products. However, its high moisture-absorbing ability, poor dimensional stability, low impact strength, and notch sensitivity limit its application areas. Therefore, studies on modifying polyamide to impart new properties to PA6 and eliminate such disadvantages by improving its physical properties have been frequently studied by both industry and academia [1, 2]. In recent years, PA6/elastomer blends have been prepared to remove these negative properties of PA6.

Recently, thermoplastic elastomers (TPE) have become one of the most frequently used materials in the field of polymer technology in both industry and academia due to their rubbery properties, such as low permanent deformation, high elasticity, high fatigue resistance, and thermoplastic properties for instance easy processing and recyclability. Thanks to their superior properties, such as durability, low density, and low production costs, they

*Corresponding author. Tel.: +90-262-303-3540; e-mail: yildirimmumeysa@gmail.com

have many applications, such as automotive, packaging, and electrical industries [3]. In addition to such applications, TPEs are frequently used in toughening PA.

Many studies have been conducted in the literature on the preparation of blends of PAs with elastomers to improve the impact resistance of PAs [4, 5]. Yu et al. investigated the effect of ethylene vinyl acetate rubber (EVM) on the impact strength enhancement of PA1010. The results showed that EVM significantly improved the notched impact strength of PA1010 [6]. Xu et al. examined the effects of ethylene-propylene elastomer (EPM) with or without maleic anhydride on the mechanical and morphological properties of PA6. The studies showed that the Izod impact strength values were not improved with the addition of EPM in PA6; however, the impact strength was increased significantly with the addition of maleic anhydride grafted EPM [7].

However, PA6/TPE blends are thermodynamically immiscible, as with many polymer blends. Therefore, compatibilization is necessary to achieve the desired properties. Lately, polyhedral oligomeric silsesquioxane (POSS) nanoparticles have emerged prominently as effective compatibilizers, owing to their pliable physical and chemical characteristics and cost-effectiveness when applied on an industrial scale. POSSs exhibit a distinctive structural configuration characterized by cage-shaped molecules, akin to polyhedral skeletons comprised of silicon and oxygen, denoted by the closed formula $(\text{RSiO}_{1.5})_n$. The R group in the molecular structure can encompass a wide variety of functional groups [8].

In this research, the compatibilization effectiveness of hybrid POSS nanoparticles with a single reactive epoxy group (MoEpPOSS) in PA6/TPE blends at varying ratios was investigated for the first time in the literature. The morphological and rheological properties of PA6/TPE blends were examined in relation to the MoEpPOSS loading ratio. Moreover, the possible interactions between the components in the presence of MoEpPOSS were evaluated via Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) analyses.

II. MATERIALS AND METHODS

2.1 Materials and Preparation Techniques

Polyamide 6 (PA6; trade name; Tecomid NB60 NL) and polyester-based thermoplastic elastomer (TPE; trade name; Arnitel UM552 TPC-ES) were purchased from Eurotec (Türkiye) and DSM (The Netherlands), respectively. Glycidylisobutyl-POSS (MoEpPOSS) with a single reactive epoxy group was obtained from Hybrid Plastics Company (USA).

2.2 Sample Preparation

Pure polymers, PA6 and TPE, were kept in a vacuum oven at 80 °C for 12 h to eliminate moisture prior to blending. The samples were prepared with a laboratory-scale twin screw co-rotating micro-compounder (Xplore Instruments 15 cc micro-compounder) with barrel temperature, screw speed, and residence time of 230 °C, 100 rpm, and 2 min, respectively. The compounding procedure was carried out by continuously purging the barrel with nitrogen gas to prevent thermo-oxidative degradation. At the end of the residence time, the blends were molded with a laboratory-scale micro-injection device (Xplore Instruments 12 cc Injection Molder) with a melt temperature of

230 °C, mold temperature of 25 °C and pressure of 10 bar to obtain standard test samples. Two different PA6/TPE ratios, 50 and 70 wt% TPE, and two MoEpPOSS ratios, 0.5 and 1 wt%, were considered.

2.3 Characterization of materials

2.3.1 Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR)

Attenuated total reflectance-Fourier transform infrared spectrometry (ATR-FTIR) analyses were carried out to identify possible interactions between PA6, TPE and MoEpPOSS nanoparticles. Tests were performed with a PerkinElmer spectrum 100 FTIR instrument. The samples were analyzed in the 4000-650 cm^{-1} wavenumber range.

2.3.2 Scanning electron microscope (SEM)

The phase morphologies of the samples were examined with a QUANTA FEG 450 model scanning electron microscope (SEM). The SEM images were taken from the surfaces of the cryogenically fractured samples, and the samples were coated with gold before analysis.

2.3.3 Rheological analyses

The rheological properties of the samples were detected with Anton Paar MCR 102 with parallel plate geometry. Frequency scanning was performed at a constant temperature of 230 °C under a constant nitrogen atmosphere. The measurements were performed in an angular frequency range of 0.1-600 rad/s at a shear strain of 0.1%.

III. RESULTS AND DISCUSSIONS

3.1 Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR)

The chemical structures of pure PA6, pure TPE, compatibilized and uncompatibilized PA6/TPE blends and the chemical interactions between them were examined with FTIR analyses.

The spectra of pure polymers and PA6/TPE blends were given in Figure 1. The results showed that the intensities of the N-H and C=O peaks of PA6 decreased and the intensity of the C=O peak of TPE increased with the decrease in the amount of PA6 in PA6/TPE blends, as expected [9].

It was observed that the peak located at 908 cm^{-1} , representing the epoxy group of MoEpPOSS, disappeared in PA6/TPE/MoEpPOSS blends with the addition of MoEpPOSS nanoparticle with a single epoxy group to PA6/TPE blends (Figure 2). This is evidence that the reactive epoxy group in MoEpPOSS was opened by ring opening reaction and interacted with reactive functional groups of PA6 and/or TPE as represented in Figure 3.

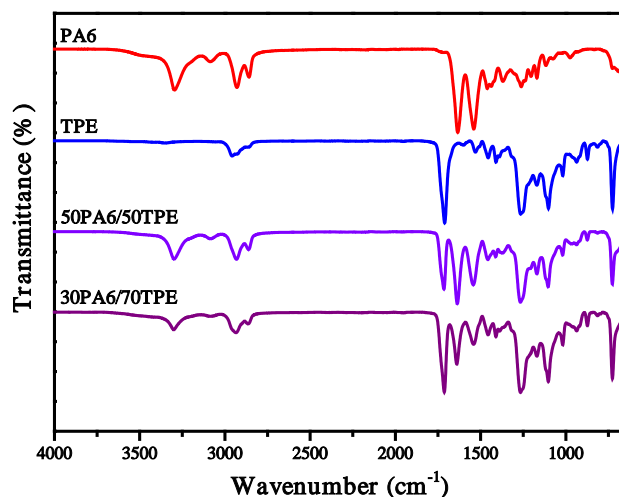


Figure 1. ATR-FTIR spectra of neat polymers and PA6/TPE blends

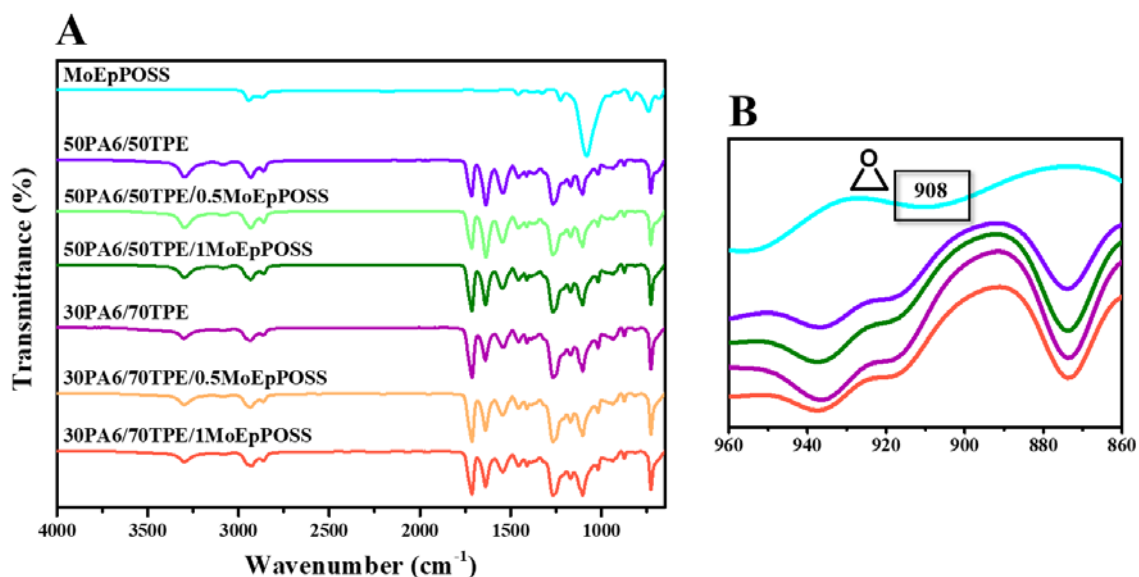


Figure 2. ATR-FTIR spectra of A) MoEpPOSS, PA6/TPE, and PA6/TPE/MoEpPOSS blends, B) the disappearance of epoxy peaks of pure MoEpPOSS in 50PA6/50TPE/1MoEpPOSS and 30PA6/70TPE/1MoEpPOSS blends

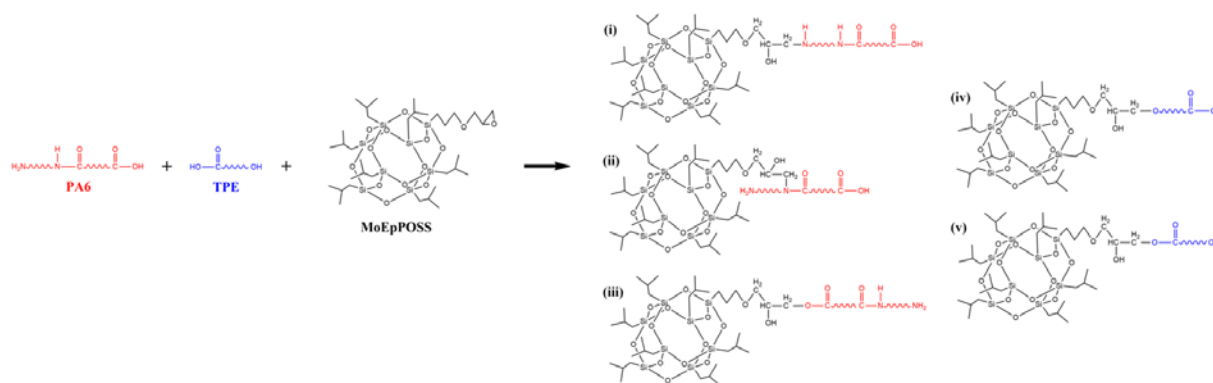


Figure 3. Possible reactions between PA6, TPE, and MoEpPOSS nanoparticle

3.2 Scanning electron microscope (SEM)

SEM analyses were performed to investigate the phase morphology of the samples. As is known, immiscible polymer blends often exhibit poor properties as a result of their unstable phase morphology. Therefore, in order to produce a material that exhibits the desired properties, it is essential that the dispersed phase particle size is reduced and uniformly distributed in the matrix [10, 11].

From the SEM images of PA6/TPE blends (Figure 4), a consistent morphological structure characterized by two distinct phases was observed, regardless of the blend ratio. Introducing 50 wt% TPE to PA6 resulted in a co-continuous phase morphology, wherein TPE particles with an average particle size (d_{AVG}) of $1.52 \pm 0.32 \mu\text{m}$ were discerned at the dispersed phase location. Subsequently, elevating the TPE content to 70 wt% led to an increase in the d_{AVG} value to $3.11 \pm 0.68 \mu\text{m}$, concomitant with a heightened instability in the phase morphology, as documented in Table 1. These outcomes emanate from the inherent thermodynamic immiscibility between PA6 and TPE, coupled with a weakened interfacial interaction attributed to the lower average molecular mass of the TPE utilized in this study as compared to that of PA6.

Upon analysis of SEM images, a discernible reduction in the particle size of the dispersed phase in PA6/TPE blends was noted with the incorporation of MoEpPOSS nanoparticles with single reactive epoxy group, irrespective of the blend ratio (refer to Table 1). This trend was particularly pronounced with escalating MoEpPOSS loading ratios. For instance, in the 30PA6/70TPE blend, d_{AVG} of the dispersed phase, initially measured at $3.11 \pm 0.68 \mu\text{m}$, experienced a decrement from $1.09 \pm 0.23 \mu\text{m}$ to $0.71 \pm 0.13 \mu\text{m}$ as the MoEpPOSS loading ratio increased from 0.5% to 1 wt%. This shift towards a diminished particle size coincided with the attainment of a more homogeneous surface morphology. These observations indicate that the epoxy reactive group in the MoEpPOSS nanoparticle structure reacts with the amide (-NHCO-), amine (-NH₂) and carboxylic acid (-COOH) groups in PA6 as well as the hydroxyl (-OH) or -COOH groups at the chain end of TPE. This interaction facilitated the creation of new molecules by an elevated molecular weight within the interphase. Consequently, the MoEpPOSS nanoparticle augmented interfacial compatibility, inducing a more uniform structure in the dispersed phase within the polymer matrix [12, 13].

Table 1. The average particle size (d_{AVG}) of the dispersed phase in PA6/TPE blends

Sample	d_{AVG} (μm)
50PA6/50TPE	1.52 ± 0.32
30PA6/70TPE	3.11 ± 0.68
50PA6/50TPE/0.5MoEpPOSS	0.98 ± 0.17
50PA6/50TPE/1MoEpPOSS	0.95 ± 0.13
30PA6/70TPE/0.5MoEpPOSS	1.09 ± 0.23
30PA6/70TPE/1MoEpPOSS	0.71 ± 0.13

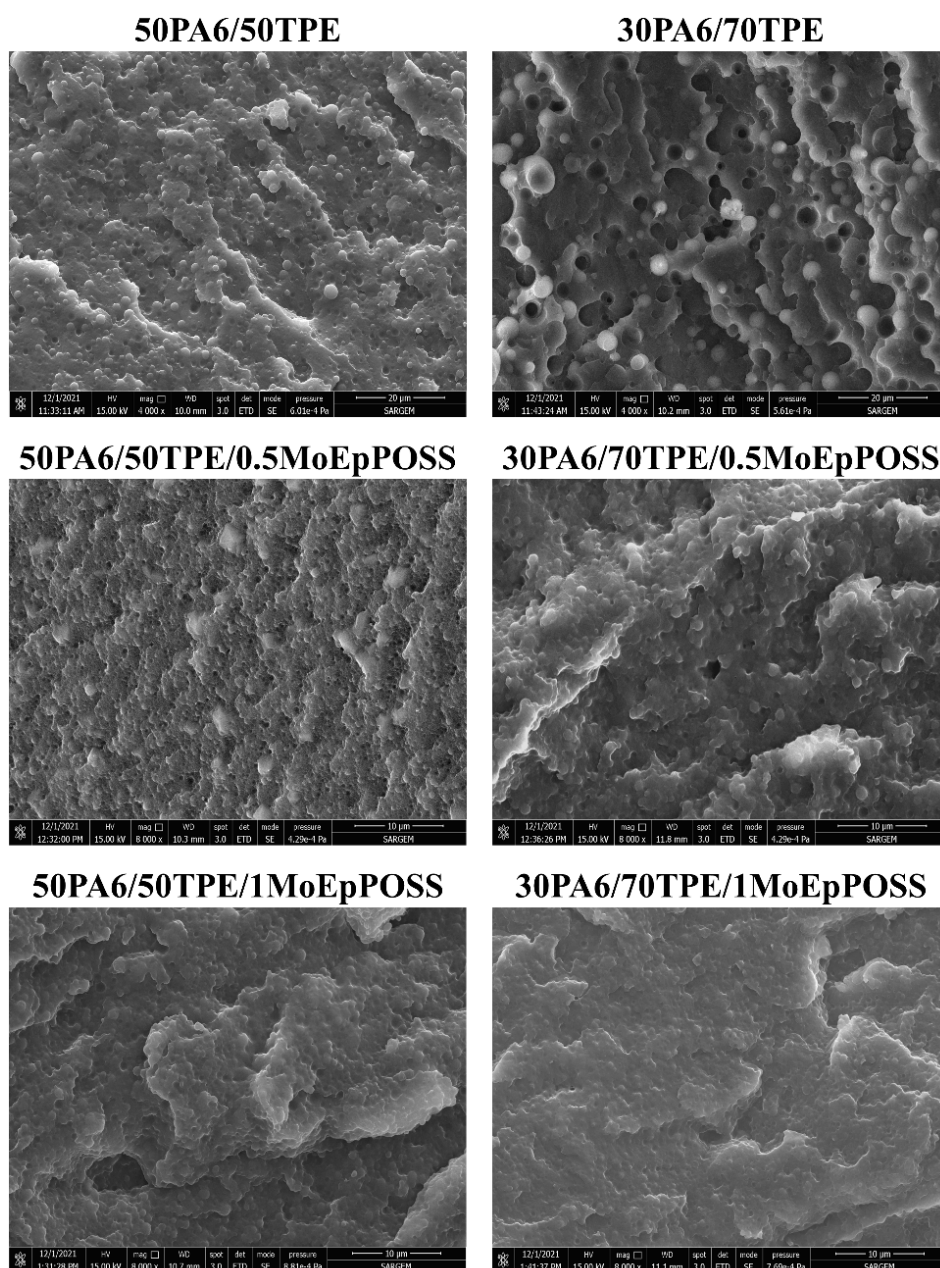


Figure 4. SEM images of PA6/TPE and PA6/TPE/MoEpPOSS blends (Magnification: 4000x and 8000x)

3.3 Rheological analyses

The possible interactions between PA6/TPE blends and MoEpPOSS nanoparticle were investigated by rheological analyses and the variations of complex viscosity, storage and loss modulus values with angular frequency were investigated in order to determine the differences in the rheological properties of the samples. The rheological properties of the blends are shown in Figure 5 and Figure 6.

When the complex viscosity values of PA6/TPE blends versus angular frequency were analyzed, the complex viscosity values shifted to lower values over the entire angular frequency with increasing amounts (from 50% to 70 wt%) of TPE added to PA6. This might be seen as an indicator that the thermodynamic incompatibility between the components grows as the TPE content of the blend increases.

As seen in Figure 5, it was observed that the complex viscosity values increased to higher values with the addition of MoEpPOSS to the PA6/TPE blend. Additionally, it was observed that this enhancement in complex viscosity was greater when the loading ratio of MoEpPOSS was 1 wt%. This indicates that the single reactive epoxy group in the structure of MoEpPOSS reacts with the reactive groups in the structure of PA6 and/or TPE by ring-opening reaction, resulting in increased molecular weight [14]. The increased molecular weight resulted in the droplet particle break-up of dispersed PA6 phase. This contributed to the enhanced interfacial interaction between PA6 and TPE and improved rheological properties, such as complex viscosity.

When the variations of storage and loss modulus values of pure polymers and polymer blends with angular frequency are examined, it is seen that the loss modulus values are higher than the storage modulus values for both pure polymers and PA6/TPE blends in the entire frequency range because of the predominant viscous character of the samples.

As can be seen from the variations of the storage and loss modulus of PA6/TPE/MoEpPOSS blends versus angular frequency in Figure 6, the blends exhibited higher values in the presence of MoEpPOSS than the blends without MoEpPOSS. It is also observed that the loss modulus is greater than the storage modulus in the whole frequency range. In other words, the viscous character is dominant. In the presence of MoEpPOSS, the molecular weight of the 30PA6/70TPE blends increased substantially less than that of the co-continuous phase 50PA6/50TPE blends. This is thought to be due to the higher potential of the epoxy group in the MoEpPOSS structure to react with PA6 compared to TPE.

The cross-over point provides a qualitative comparison of the molecular weight of polymer melts and is also a measure of the relaxation time of the melts. Polymers exhibit a viscous (liquid-like) character with the relaxation of chains after a certain frequency depending on the structure of the polymer. The relaxation time of the chains gives a chance to have an idea in terms of comparing the molecular weight of the polymers [15]. It was observed that, no cross-over transition point was determined for 30PA6/70TPE blend, indicating that relaxation behavior occurs in very short times and the interaction between MoEpPOSS and PA6 and/or TPE is very weak. In the presence of MoEpPOSS, the increase in molecular weight in the systems with continuous phase TPE was much smaller compared to the systems with continuous phase PA6.

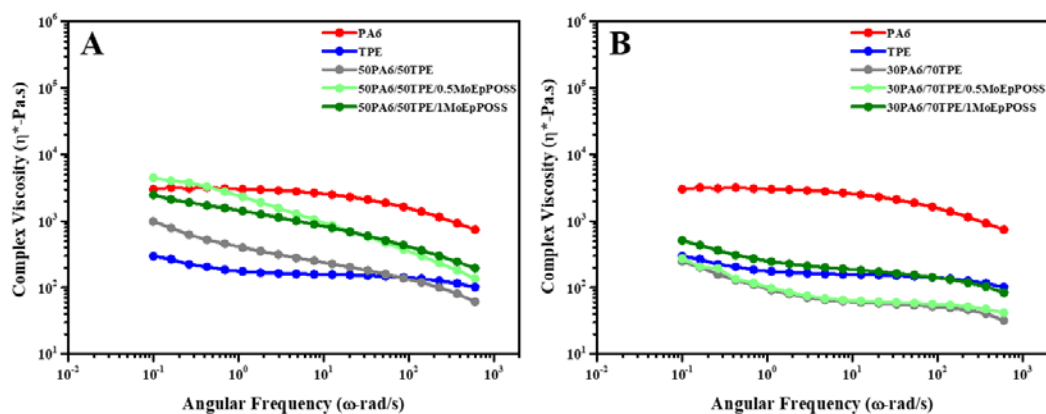


Figure 5. Complex viscosity versus angular frequency of **A)** 50PA6/50TPE and 50PA6/50TPE/MoEpPOSS blends, **B)** 30PA6/70TPE and 30PA6/70TPE/MoEpPOSS blends

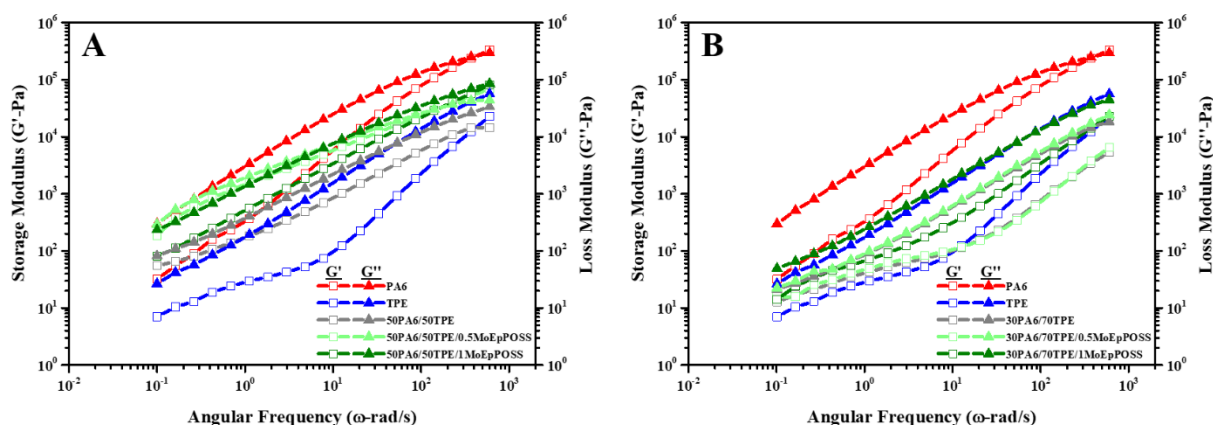


Figure 6. Storage and loss versus angular frequency of **A)** 50PA6/50TPE and 50PA6/50TPE/MoEpPOSS blends, **B)** 30PA6/70TPE and 30PA6/70TPE/MoEpPOSS blends

IV. CONCLUSIONS

This study aimed to investigate the compatibilizing efficiency of MoEpPOSS nanoparticles with a single epoxy group for thermodynamically immiscible PA6/TPE blend. Then, the morphological and rheological properties of the blends were determined. Moreover, possible reactions between PA6, TPE and MoEpPOSS were investigated via FTIR analyses. As a result of the SEM analyses, it was found that the addition of MoEpPOSS decreased the d_{AVG} and improved the interfacial interaction. Rheology analyses showed that higher complex viscosity values were achieved in the presence of POSS, and high molecular weight chains were formed as a result of possible reactions between components and POSS. Also, FTIR analyses proved that the epoxy group in the structure of POSS opened and reacted with PA6 and/or TPE. In the light of all these results, it can be concluded that the MoEpPOSS nanoparticle is an effective compatibilizer for the PA6/TPE polymer blends.

ACKNOWLEDGMENT

This study was granted by The Scientific and Technological Research Council of Turkey (TUBITAK) (Project No: 120M718).

REFERENCES

- Liu, X. Q., Yang, W., Xie, B. H., Yang, M. B (2012) Influence of multiwall carbon nanotubes on the morphology, melting, crystallization and mechanical properties of polyamide 6/acrylonitrile-butadiene-styrene blends. *Materials and Design* 34:355–362. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2011.08.028>
- Chow, W. S., Mohd Ishak, Z. A (2015) Polyamide blend-based nanocomposites: A review. *Express Polym. Lett* 9:211–232. <https://doi.org/10.3144/expresspolymlett.2015.22>
- Naderi, G., Razavi-Nouri, M., Taghizadeh, E., Lafleur, P. G., Dubois, C (2011) Preparation of thermoplastic elastomer nanocomposites based on polyamide-6/polyepichlorohydrin-co-ethylene oxide. *Polym. Eng. Sci* 51:278–284. <https://doi.org/10.1002/pen.21824>
- Lu, M., Keskkula, H., Paul, D. R (1995) Toughening of nylon 6 with grafted rubber impact modifiers. *J. Appl. Polym. Sci* 58:1175–1188. <https://doi.org/10.1002/app.1995.070580711>
- Van Duin, M., Borggreve, R. J. M (1997) Blends of polyamides and maleic-anhydride-containing polymers: interfacial chemistry and properties. In: Al-Malaika, S (ed) *Reactive Modifiers for Polymers*, Blackie Academic and Professional, ss 133–162

6. Yu, H., Zhang, Y., Ren, W (2009) Toughening effect of ethylene-vinyl acetate rubber on nylon 1010 compatibilized by maleated ethylene-vinyl acetate copolymers. *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys* 47(4), 434-444. <https://doi.org/10.1002/polb.21648>
7. Xu, M., Qiu, W., Qiu, G (2013) Ethylene-propylene elastomer grafted maleic anhydride toughened Polyamide-6 morphology and properties. *J. Macromol. Sci., Part B: Phys* 52(1), 155-166. <https://doi.org/10.1080/00222348.2012.695644>
8. Zhang, W., Fu, B. X., Seo, Y., Schrag, E., Hsiao, B., Mather, P. T., Yang, N. L., Xu, D., Ade, H., Rafailovich, M., Sokolov, J (2002) Effect of Methyl Methacrylate/Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane Random Copolymers in Compatibilization of Polystyrene and Poly(methyl methacrylate) Blends. *Macromolecules* 35:8029–8038. <https://doi.org/10.1021/MA020725I>
9. Yıldırım, R., Ullah, S.M., Koçoğlu, H., Ün, M., Çakır, N.Y., Demir, G., Çetin, D., Urtekin, G., Özkoç, G., Mert, Kodal, M. (2023) Effects of Hybrid POSS Nanoparticles on the Properties of Thermoplastic Elastomer-Toughened Polyamide 6. *ACS Omega* 8: 47034–47050. <https://doi.org/10.1021/acsomega.3c06896>
10. Sundararaj, U., Macosko, C. W., Rolando, R. J., Chan, H. T (1992) Morphology development in polymer blends. *Polym. Eng. Sci* 32:1814-1823. <https://doi.org/10.1002/pen.760322404>
11. Huang, H. X., Huang, Y. F., Li, X. J (2007) Detecting blend morphology development during melt blending along an extruder. *Polym. Test* 26:770-778. <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2007.04.004>
12. Kodal, M (2016) Polypropylene/polyamide 6/POSS ternary nanocomposites: Effects of POSS nanoparticles on the compatibility. *Polymer* 105:43–50. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2016.10.021>
13. Li, S., Simon, G. P., Matison, J. G (2010) The effect of incorporation of POSS units on polymer blend compatibility. *J. Appl. Polym. Sci* 115:1153–1159. <https://doi.org/10.1002/app.31225>
14. Kilic, N. T., Can, B. N., Kodal, M., Ozkoc, G (2019) Compatibilization of PLA/PBAT blends by using Epoxy-POSS. *J. Appl. Polym. Sci* 136: 47217. <https://doi.org/10.1002/app.47217>
15. Dealy, J. M., Wissbrun, K. F. (1999) Melt Rheology and Its Role in Plastics Processing. In: *Melt Rheology and Its Role in Plastics Processing*, Springer.



Original Paper

**Journal of Innovative Engineering
and Natural Science**

(Yenilikçi Mühendislik ve Doğa Bilimleri Dergisi)

<https://dergipark.org.tr/en/pub/jiens>

Reusability of pre-treatment water obtained via textile wastewater by coagulation and filtration methods in reactive and disperse dyeing

ID Halil İbrahim Turgut^{a,*}^aHarpur Textile Research and Development Center, Organize Sanayi Bölgesi Kahverengi Cadde 3. Sokak No:5-7 Nilüfer, BURSA/TÜRKİYE

ARTICLE INFO

Article history:

Received 27 Sep 2023

Received in revised form 26 Dec 2023

Accepted 26 Jan 2024

Available online

Keywords:

Textile Wastewater

Coagulation

Filtration

Disperse Dyeing

Reactive Dyeing

ABSTRACT

Besides high-water consumption in the textile industry, color, quantity, and variety of chemicals in discharged wastewater draws attention both in terms of environmental and economic aspects. Therefore, efficient, and reliable treatment techniques are needed. In this context, coagulation is a very important step in the treatment of wastewater. In this study, water recovery from textile wastewater taken from different discharge points was investigated by using coagulation and filtration methods. Iron (III) chloride hexahydrate ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) was used as a coagulant. The optimum conditions were determined by studying the effect of different coagulant dosages and pH values. The filtration process was performed using 12-25 μm and $<2 \mu\text{m}$ porous filters. Laboratory-scale reactive and disperse dyeing processes have been carried out to demonstrate the reusability of wastewater. At the end of the study, pollution removal efficiencies were determined as 91.1% for suspended solids, 64.7% for color and 72.1% for chemical oxygen demand. The findings of this study showed that coagulation and filtration will be useful processes for the enterprise in the pre-treatment of textile wastewater. It has been determined that the obtained pre-treatment waters can be used in disperse and reactive dyeing. Despite the pollution load in the pre-treatment water, it has been determined that dyeing errors do not occur, especially in reactive dyeing. This study revealed the effect of the pollution load in the pre-treatment water obtained by recovery methods from the wastewater discharged from textile dyehouse processes on the dyeing processes. In this study, it was aimed to emphasize that in order to reduce the water footprint, wastewater discharged from chemical processes can be classified and recycled and that pre-treatment water can be reused despite the pollution it contains.

I. INTRODUCTION

Brundtland, known as the World Commission on Environment and Development, defined sustainability as "development that meets the needs of the present without compromising the ability of future generations to meet their own needs" [1, 2]. The new concept of sustainability, referred to as the Triple Bottom Line, is an approach that includes social, environmental, and economic performances [3]. This triple bottom line is related to human welfare (basic needs, personal development, balanced society), environmental welfare (healthy environment, climate, energy, and natural resources) and economic welfare (future preparedness and economy) [4]. The textile industry is an environmentally damaging process and consumes large amounts of natural resources (water, oil, soil) [5]. The consumption of natural resources all over the world and the increase in waste costs cause the topics of recycling or reuse to come to the forefront [6].

Chemicals used in the textile industry constitute approximately 25% of the chemicals produced in the world [7]. Many of the chemicals used in the textile processes are known to have harmful effects and are discharged into the environment by evaporating or dissolving in water after applications [8]. Textile is recognized as the second most water consuming and water polluting sector [9]. In a traditional dyeing and finishing process, 200 tons of water is polluted for 1 ton of fabric [10].

The environmental effects of textile industries are related to high water consumption as well as the variety, quantity and color of chemicals in wastewater. Wastewater from finishing and dyeing processes in the textile industry is usually high in terms of both color, and organic content [11]. Polluters from textile processes vary greatly and depend on the chemicals used [12]. The textile industries use significant amounts of water and chemicals for the wet processing of textiles. These chemicals are widely used in bleaching, desizing, scouring, dyeing, printing, and finishing [13]. Wastewater from the textile industry is known to have a large amount of suspended solids (SS), a high fluctuating pH, a high temperature and a strong colorfulness as well as a high chemical oxygen demand (COD) [11]. High levels of COD and substances containing color make the treatment of wastewater very difficult [14]. Industrial polluters change frequently the physicochemical characteristics like acidity, temperature, salinity, or turbidity of water bodies at discharge points, causing ecosystem changes [12].

Dyes used in textile industries have a toxic character, are not easily degrade, quite stable and are not removed from wastewater by conventional methods. The toxic wastes usually amass at tropic level causing a harmful biological impact and a higher ratio of waterborne illness because of the long-time persistence and non-degradable nature of wastewater [12]. For color removal from wastewater, there are various treatment methods such as coagulation/flocculation, precipitation, oxidation, adsorption, biological process, ionizing/gamma radiation [11, 12]. However, particularly when applied to for treating large waste streams, many of these methods are cost-prohibitive [11].

The disposal of textile industrial wastes may cause huge costs [12]. However, the interest in the recovery of processed water in the textile industry is increasing. The treated wastewater must meet the quality standards before reuse in textile processes and efficient and reliable treatment techniques must be available. Wastewater recycling can be economically possible because of reduced discharge fees and reduced water intake costs [15]. The coagulation-flocculation process is a very important step in wastewater treatment and is widely used because of the cost-effectiveness and simplicity of the process. The activity of the coagulation-flocculation process potentially influences the whole treatment performance. Therefore, the productivity increase of the coagulation step appears to be a key aspect of the development of the whole treatment performance [16].

Coagulation is one of the most important physicochemical processes used in wastewater treatment and aims to overcome the forces that stabilize the suspended particles. The coagulation process targets the colloidal particles with a diameter of 10^{-7} to 10^{-14} cm in wastewater. Coagulation occurs in successive stages that allow the particles to collide and the agglomeration to grow. This leads to the destabilization of the particles and charge neutralization. In most wastewater treatment processes, the separation of colloidal particles from the aqueous phase containing both dissolved and suspended particles is an important step. The coagulation processes are used in particular to remove suspended solids from the wastewater. These particles differ significantly in terms of shape, particle size, composition charge, density, and source. The understanding of the interaction between these factors is important for the correct management of coagulation processes and the choice of coagulants [17]. However, the main disadvantage of coagulation/flocculation process is the sludge produced in very large quantities in textile wastewater treatment [18]. Disposal of the sludge formed after precipitation is a great challenge. During the sludge disposal process, pollutants may leach into water bodies and soil [19]. Today, sludge management is one of the main problems that need to be solved in terms of technical and ecological applications. Sludge disposal process is one of the main cost elements in treatment plants. Disposal of sewage

sludge can generally be done by dewatering the sludge, reducing its volume, and transporting it to storage units [20].

In the coagulation–flocculation process, the whole treatment can be divided into two successive processes. The first one is the coagulation process which occurs destabilization of a solution or colloidal suspension. The aim of coagulation is to overcome the factors supported by a stable system. It is usually achieved by the use of iron or aluminum salts as a coagulant agent [16]. Especially the use of FeCl_3 as coagulant has an important place in the removal of dyes, metal ions, phosphorus, as well as oil and grease from wastewater [18]. The second one is the flocculation process which states the precipitation of destabilized particles. In this context, they come together to form large agglomerates separated more easily by gravity [16]. The process efficiency depends on the wastewater characteristics, pH, temperature, type and dosage of the coagulant, intensity, and duration of mixing [18].

The interest in the recovery of process water in the textile industry is increasing day by day. Besides, treated wastewater must meet quality standards before being reused again [15]. The coagulation method is seen as a very important step in wastewater treatment. It is also widely used because of its practicality and cost-effectiveness in applications [16]. There are many effective methods used in the treatment of textile wastewater such as ultrafiltration, nanofiltration, reverse osmosis, electrochemical processes, electrocoagulation, ozonation, adsorption, photocatalysis and advanced oxidation processes. Operate or periodic maintenance of these methods are difficult [18, 21]. When different treatment techniques are compared, the coagulation process has been reported to be simpler and cheaper, as well as requiring less supervision [19].

The coagulation/flocculation method is a technique that has been frequently used for many years as the main treatment or pre-treatment stage in textile wastewater treatment [22-25]. This method has the great ability to remove organic, inorganic, and colloidal substances [26]. It has an excellent ability to change the color of textile waste and reduce the total suspended solids load [18]. Textile industries that use large quantities of water aim to reduce the water cost by reusing treated wastewater [15]. In this study, it was aimed to determine the character of the real textile wastewater, which contains a significant type of pollution and is discharged from the existing processes in the enterprise depending on the dyehouse processes, whose chemical content changes every year in the textile industry, and to emphasize the importance of the effectiveness of the coagulation and filtration methods frequently used in pre-treatment. The overall aim of this study is to remove pollution in textile wastewater by using the coagulation and filtration methods and find out the reusability of pre-treated water in disperse and reactive dyeing processes in the same industry.

II. EXPERIMENTAL METHOD

2.1 Materials

In this study, wastewater samples were taken from two discharge points of Kinteks Weaving and Dyeing Industry Inc. in Türkiye. The wastewater from the washing process (1st discharge point) combines with the wastewater from the other processes (dyeing and textile finishing processes), and then these are discharged at the last discharge point (2nd discharge point). 2nd discharge point contains all process wastewater as pre-treatment, dyeing, and washing. All coagulation experiments were performed using a beaker, and magnetic stirrer at room

temperature. $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ was used as a coagulant agent. FeCl_3 is an acidic, dark brown chemical, used as a coagulant in drinking water, and wastewater treatment systems. It is preferred over other coagulant materials because of its more affordable price. HCl was used for adjusting pH in the coagulation process. $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ and HCl were purchased from Merck. The filtration process was performed by grade 589/1 (pore size: 12-25 μm) and 589/3 (pore size: < 2 μm) filter papers.

In the reactive dyeing process, commercial dyes coded EVER.RED ED 4B, EVER.BLUE L-ED and EVER.RED ED-S were used for burgundy color dyeing. In the reactive dyeing process, commercial dyes coded EVER.YELL LX, EVER.RED LX and EVER.BLUE CLX were used for pink color dyeing. In the reactive dyeing process, commercial dyes coded EVER.RED LX, EVER.BLUE CLX and EVER.BLUE ED-G were used for blue color dyeing. In the disperse dyeing process, commercial dyes with codes SET.YELL BR 2RFL, SET.RED P2G5 and SET.N.BLUE PBL were used for burgundy color dyeing. In the disperse dyeing process, commercial dyes with codes SET.YELL BR 2RFL, SET.RED P2G5 and SET.N.BLUE PBL were used for pink color dyeing. In the disperse dyeing process, commercial dyes with codes SET.YELL CE5G, SET.RED CEBR and SET.BLUE CE3R were used for beige color dyeing.

In the reactive dyeing process, 100% cotton fabric was used (105 g/m^2 Weft: Ne 30/1 OE, Warp: Ne 30/1 OE). In the disperse dyeing process, 100% polyester fabric was used (112 g/m^2 , Weft: Ne 30/1 OE, Warp: Ne 30/1 OE). Dyeing processes were performed by a MATHIS branded laboratory scale device. The fastness measurements of the fabrics were performed with Minolta CM-3600D spectrophotometer. Reactive and disperse dyeings were carried out in the laboratory of Kinteks company, based on the company's dyeing recipes and processes. All chemicals and recipes used in the dyeings were supplied from the laboratory of Kinteks company.

2.2 Method

Wastewater samples were taken in accordance with TS ISO 5667-10 standard and collected in sampling bottles. In the first step, characterization of the wastewater samples was made according to standard methods. The analyzed parameters (suspended solids (SS), chemical oxygen demand (COD) and color) were demonstrated in Figure 1. The SS, COD and color measurements were performed according to SM 2540 D:2005 / gravimetric method, SM 5220 B:2005 / open reflux method and SM 2120 C:2005 / spectrophotometric method, respectively. In the second step, coagulation and filtration methods were applied to wastewater, and then pre-treatment waters were obtained. The beakers containing wastewater were placed on the magnetic stirrer and then the coagulant ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) was added. The pH of the wastewater was adjusted using 0.1 M HCl. The wastewater samples were stirred at 400 rpm for 2 minutes and then stirred at 100 rpm for 20 minutes. After the coagulation process, precipitation of pollution agglomerated was expected for 40 minutes. In the optimization study, the wastewater was first filtered from 12-25 μm and then <2 μm pore size filter papers after the precipitation.

In the optimization of the coagulation process, to determine the optimum coagulant dosage and the optimum pH value of the 1st discharge point were studied in the range of 520-600 mg/l, and 6.5-8.0, taking samples at different times, respectively. The pH value of the wastewater was adjusted to 7.0 value. And then 520, 560, and 600 mg/l coagulant were used to determine the optimum coagulant amount. The pH values of wastewater were adjusted to 6.5, 7.0, 7.5, and 8.0 to determine the optimum pH value using optimum coagulant dosage. For

determined the optimum coagulant dosage and the optimum pH value of the 2nd discharge point were studied in the range of 640-720 mg/l, and 6.0-9.0, respectively. The pH value of the wastewater was adjusted to 7.0 value. And then 640, 680, and 720 mg/l coagulant were used to determine the optimum coagulant amount. The pH values of wastewater were adjusted to 6.0, 7.0, 8.0, and 9.0 to determine the optimum pH value using optimum coagulant dosage. Optimum coagulation was performed using the optimum coagulant dosage and pH value for both discharge points. Finally, the wastewater was filtered to obtain the pre-treatment water.

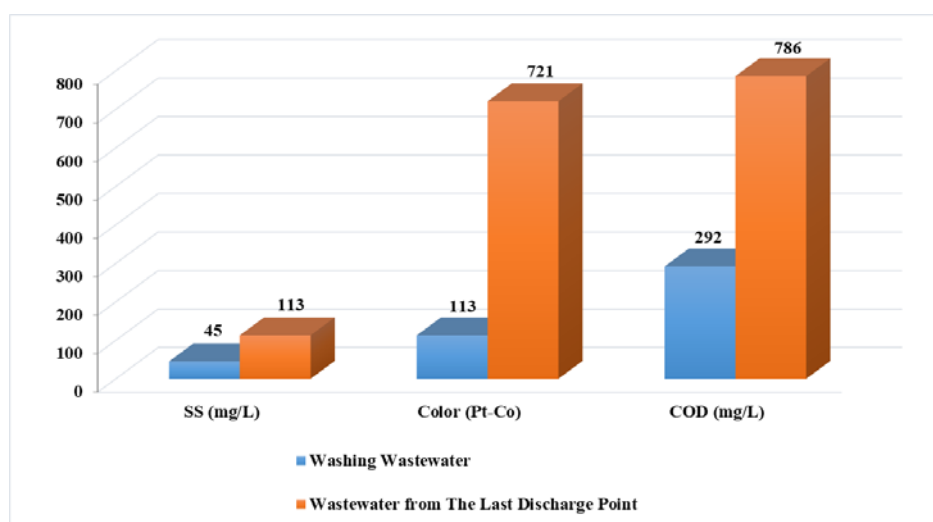


Figure 1. Characteristics of wastewater from different discharge points (Washing wastewater: 1st discharge point, Wastewater from the last discharge point: 2nd discharge point)

In the last step, the reusability of pre-treatment water was investigated in laboratory scale reactive and disperse dyeing process. In the reactive dyeing recipe, cotton fabric weight was taken as 5 g. The dyeing recipes were adjusted in the liquor ratio of 1:10. Reactive dyeing studies were performed by adjusting the pH value in the range of 10.50-11.00. The reactive dyeing process was carried out at a constant temperature of 60 °C for 60 minutes. The dyeing diagram is shown in Figure 2. After the dyeing process, neutralization and washing processes were carried out and the dyeing process was terminated. In the neutralization process, the fabrics were treated with 1000 ml of acid solution adjusted to pH 5.5-6.0 with acetic acid in a glass beaker for 2 minutes and the fabrics were rinsed with water. In the washing process, the fabrics were treated with 1 g/l washing soap solution in a glass beaker at 95 °C for 5 minutes. And then the fabrics were dried at 110 °C in the drying-oven.

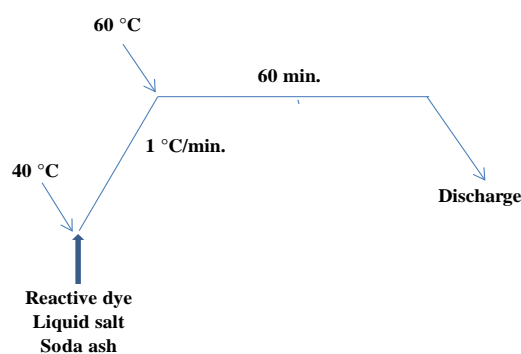


Figure 2. Reactive dyeing process

In the disperse dyeing recipe, polyester fabric weight was taken as 5 g and the recipes were adjusted in the liquor ratio of 1:10. Disperse dyeing studies were performed by adjusting the pH value in the range of 4.50-5.00. The disperse dyeing process was performed at a constant temperature of 130 °C for 45 minutes and terminated by washing and rinsing of fabrics. The dyeing diagram is shown in Figure 3. After the dyeing process, washing process was carried out and the dyeing process was terminated. In the washing process, the fabrics were treated with 4 g/l washing soap solution in a glass beaker at 95 °C for 5 minutes. And then the fabrics were dried at 110 °C in the drying-oven.

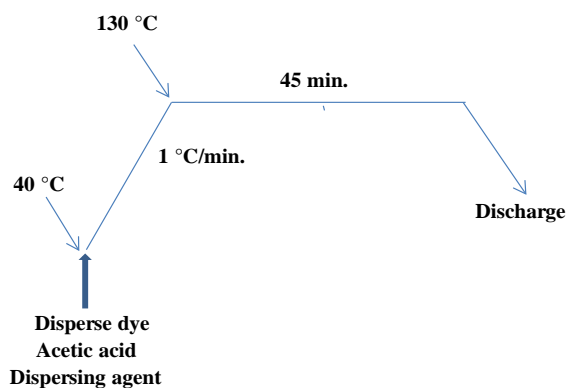


Figure 3. Disperse dyeing process

Gray scale staining degree of reactive and disperse dyed fabrics were measured using a Minolta CM-3600D bench-top spectrophotometer. The color measurements of the fabrics were performed by the same device. The fastness tests of fabrics were carried out according to ISO 105 standard.

III. RESULTS AND DISCUSSION

3.1. Effect of Coagulant Dose

The effect of the coagulant addition on the pollution removal efficiency was determined by studying 3 different concentrations for the 1st discharge point and the 2nd discharge point. The optimum coagulant dose was determined as 560 mg/l and 680 mg/l for 1st and 2nd discharge points, respectively. When the turbidity of the wastewater was examined, the pollution removal efficiency was observed to decrease in less and higher dosages than the optimum dosages. Optimum coagulant dose added wastewater was filtered from grade 589/1 (pore size: 12-25 µm) and 589/3 (pore size: < 2 µm) filter papers, respectively and then iron analyzes were performed.

3.2 Effect of pH Value on The Removal Efficiency

The effect of pH value on pollution removal efficiency was determined by studying 4 different pH values for the 1st discharge point and the 2nd discharge point. The optimum pH values were determined as 7.0. When the turbidity of the wastewater in the images was examined, the pollution removal efficiency was observed to decrease in lower and higher values than the optimum pH values.

3.3 Optimum Coagulation and Filtration

The optimum coagulation studies were performed in the presence of optimum values. The optimum values of discharge points are shown in Table 1. Many studies were carried out for wastewater samples taken from different discharge points at different times. The optimum values determined for the 2nd discharge point were determined as limit values for a treatment plant to be established. The optimum pH value and coagulant dosage were determined in laboratory-scale studies by observing the formation of clusters and then the color and turbidity of the pre-treatment water.

Table 1. Optimum coagulation parameters and values

Optimum Parameters	1 st discharge point	2 nd discharge point
Coagulant dosage	560 mg/l	680 mg/l
pH	7.0	7.0

The wastewater was filtered through filter papers. It was observed that the clarity of the wastewater increased after filtration. The experimental images of the coagulation and filtration processes are shown in Figure 4.

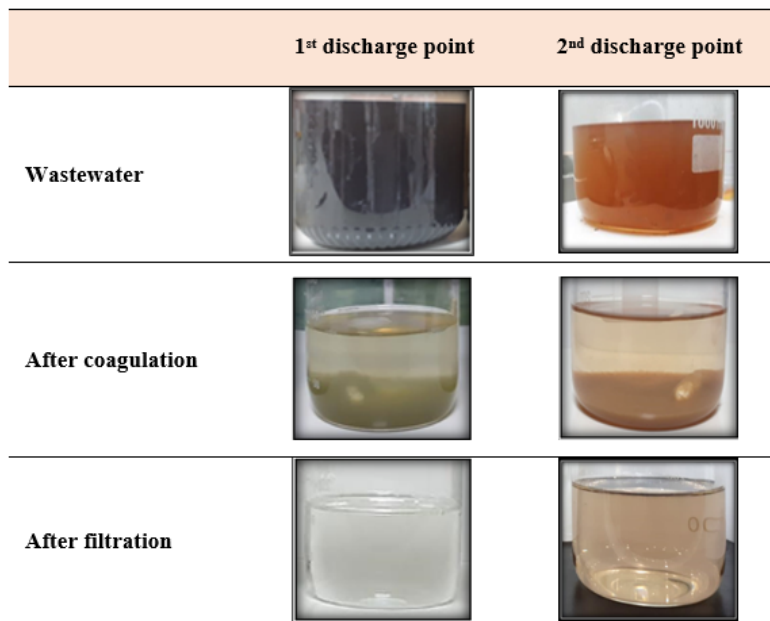


Figure 4. Experimental images after optimum coagulation and filtration of the wastewater

In order to determine the efficiency of the pre-treatment methods, firstly, measurements were made on the samples taken from the last discharge point (2nd discharge point) with the highest pollution load. Then, the measurement results of the pre-treatment water obtained were compared with the measurement results of both process water and wastewater. The removal efficiencies of 2nd discharge point and the characteristics of the process water are shown in Table 2. Pollution removal efficiencies of pre-treatment water for 2nd discharge point were determined as 91.1% for SS, 64.7% for color, 72.1% for COD.

In the experimental studies, it was observed that the pH values decreased with the addition of coagulants. This decrease is related to the acid character of Fe³⁺ metal. H⁺ ions are released in the hydrolysis reaction by the

addition of iron salt to water [27]. The pH value of the pre-treatment water after optimum coagulation and filtration was decreased from 10.42 to 4.54.

Table 2. The removal efficiencies of 2nd discharge point and process water characteristics

	SS (mg/l)	Color (Pt-Co)	COD (mg/l)	pH
2 nd discharge point	113	721	786	10.42
Pretreatment water	10.10	254.63	219.12	4.54
Removal efficiency (%)	91.1	64.7	72.1	
Process water	<5	< 18.5	9.08	7.36

3.4 Effect of Pre-treatment Water Usage on Reactive Dyeing

In this study, whether pre-treatment water used in reactive dyeing recipes has a suitable character was examined. The reactive dyeing recipes of burgundy, pink, and blue colors were demonstrated in Table 3, Table 4, and Table 5, respectively. After the dyeing process, the sample fabrics were washed and dried. Images of the reactive dyed fabrics are demonstrated in Figure 5. The measurement results of cotton fabrics dyed with burgundy, pink, and blue colors were demonstrated in Table 6, Table 7, and Table 8, respectively. Dye recipes containing process water were taken as standard. Rubbing staining, multifiber staining (washing fastness), and color measurement values of the cotton fabrics were found as same or very close to the values of dyed fabrics as standard. In this context, it was determined that the washing pre-treatment water has a characteristic that can be used in reactive dyeing processes.

Table 3. Reactive dyeing recipe for burgundy color

Color : Burgundy		
Chemicals		Concentration
Dyes	EVER.RED ED 4B	0.2788%
	EVER.BLUE L-ED	0.2618%
	EVER.RED ED-S	2,5245%
Salt		80 g/l
Soda Ash		20 g/l

Table 4. Reactive dyeing recipe for pink color

Color : Pink		
Chemicals		Concentration
Dyes	EVER.YELL LX	0.0025%
	EVER.RED LX	0.0077%
	EVER.BLUE CLX	0.00113%
Salt		80 g/l
Soda Ash		20 g/l

Table 5. Reactive dyeing recipe for blue color

Color : Blue		
Chemicals		Concentration
Dyes	EVER.RED LX	0.0844%
	EVER.BLUE CLX	0.1881%
	EVER.BLUE ED-G	0.6116%
Salt		80 g/l
Soda Ash		20 g/l

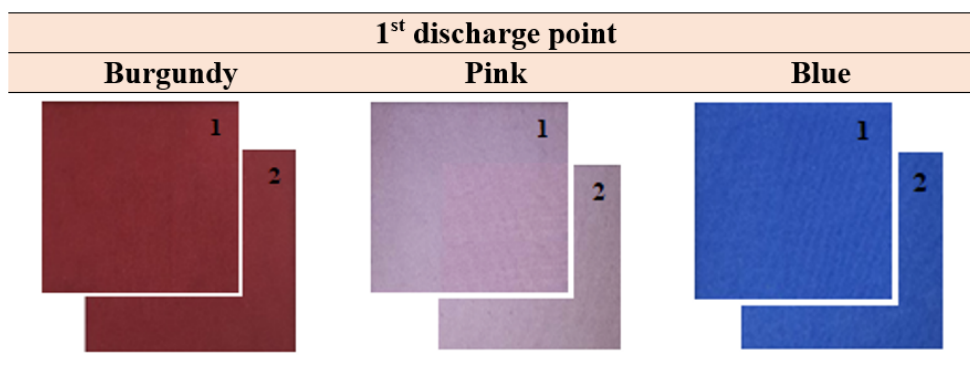


Figure 5. Dyeing images of cotton fabrics (1: Process water, 2: Pre-treatment water)

Table 6. Fabric measurement results of burgundy colored reactive dyeing

Measurement parameters		Burgundy					
		Pre-treatment water			Process water (Standard)		
Rubbing Fastness Test	Wet	3			3		
	Dry	4-5			4-5		
Color Measurement	CIELab values	L*	a*	b*	Slightly open		
Light source: D65-10°		0.302	0.144	-0.210	Slightly lively		
Acceptable limit: $\Delta E^* \leq 1.00$	ΔE^*	0.394 \leq 1.00					
	Total Color Deviation						
Washing Fastness Test	Pre-treatment water	Wool	Acrylic	Polyester	Polyamide	Cotton	Acetate
		5	4-5	5	4-5	3	4-5
	Process water	5	4-5	5	4-5	3	4-5

Table 7. Fabric measurement results of pink colored reactive dyeing

Measurement parameters		Pink					
		Pre-treatment water			Process water (Standard)		
Rubbing Fastness Test	Wet	4-5			4-5		
	Dry	4-5			4-5		
Color Measurement	CIELab values	L*	a*	b*	Slightly open		
Light source: D65-10°		0.200	0.239	0.032	Slightly lively		
Acceptable limit: $\Delta E^* \leq 1.00$	ΔE^*	0.313 \leq 1.00					
	Total Color Deviation						
Washing Fastness Test	Pre-treatment water	Wool	Acrylic	Polyester	Polyamide	Cotton	Acetate
		5	5	5	5	5	5
	Process water	5	5	5	5	5	5

Table 8. Fabric measurement results of blue colored reactive dyeing

Measurement parameters		Blue					
		Pre-treatment water			Process water (Standard)		
Rubbing Fastness Test	Wet	4			4		
	Dry	4-5			4-5		
Color Measurement	CIELab values	L*	a*	b*	Slightly open		Slightly lively
Light source: D65-10°		0.448	-0.036	-0.112			
Acceptable limit: $\Delta E^* \leq 1.00$	ΔE^*	0.463 \leq 1.00					
	Total Color Deviation						
		Wool	Acrylic	Polyester	Polyamide	Cotton	Acetate
Washing Fastness Test	Pre-treatment water	5	5	5	5	5	5
	Process water	5	5	5	5	5	5

3.5 Effect of Pre-treatment Waters on Disperse Dyeing

In this study, whether pre-treatment water used in disperse dyeing recipes has a suitable character was examined. The disperse dyeing recipes of burgundy, pink, and beige colors were demonstrated in Table 9, Table 10, and Table 11, respectively. After the dyeing process, the sample fabrics were washed and dried. Images of the disperse dyed fabrics are shown in Figure 6. The measurement results of polyester fabrics dyed with burgundy, pink, and beige colors were shown in Table 12, Table 13, and Table 14, respectively. Dye recipes containing process water were taken as standard. According to the results, rubbing staining (rubbing fastness), multifiber staining (washing fastness), and color measurement values of the fabrics dyed in different colors were determined as the same or very close to the standard dyeing fabric values. In this study, it was determined that the pre-treatment water has an effective characteristic in all disperse dyeing processes containing different colors.

Table 9. Disperse dyeing recipe for burgundy color

Color : Burgundy		
Chemicals		Concentration
Dyes	SET.YELL BR 2RFL	0.838%
	SET.RED P2G5	1.9%
	SET.N.BLUE PBL	0.288%
Dispersing agent		1 g/l
Acetic acid		0.43 g/l

Table 10. Disperse dyeing recipe for pink color

Color : Pink		
Chemicals		Concentration
Dyes	SET.YELL BR 2RFL	0.0533%
	SET.RED P2G5	0.0534%
	SET.N.BLUE PBL	0.00876%
Dispersing agent		1 g/l
Acetic acid		0.43 g/l

Table 11. Disperse dyeing recipe for beige color

Color : Beige		
Chemicals	Concentration	
Dyes	SET.YELL CE5G	0.0184%
	SET.RED CEBR	0.0084%
	SET.BLUE CE3R	0.00474%
Dispersing agent	1 g/l	
Acetic acid	0.43 g/l	

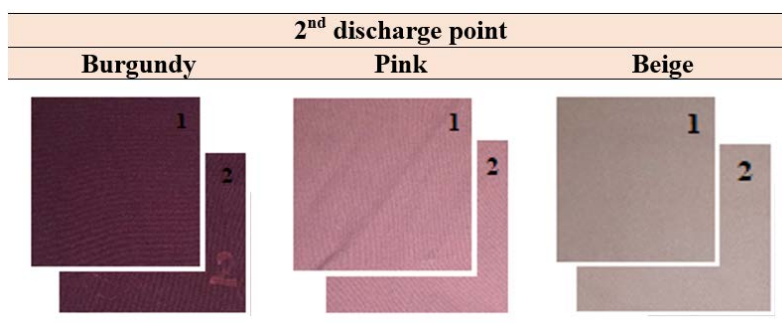


Figure 6. Dyeing images of polyester fabrics (1: Process water, 2: Pre-treatment water)

Table 12. Fabric measurement results of burgundy colored disperse dyeing

Measurement parameters		Burgundy					
		Pre-treatment water			Process water (Standard)		
Rubbing Fastness Test	Wet	4-5			4-5		
	Dry	4-5			4-5		
Color Measurement							
Light source:	CIELab values	L*	a*	b*	Quite dark		
D65-10°		-0.763	0.102	0.206	Slightly lively		
Acceptable limit:	ΔE*	0.797 ≤ 1.00					
	Total Color Deviation	0.797 ≤ 1.00					
		Wool	Acrylic	Polyester	Polyamide	Cotton	Acetate
Washing Fastness Test	Pre-treatment water	3-4	4-5	3	2-3	3-4	3
	Process water	3-4	4-5	3	2-3	3-4	3

Table 13. Fabric measurement results of pink colored disperse dyeing

Measurement parameters		Pink					
		Pre-treatment water			Process water (Standard)		
Rubbing Fastness Test	Wet	5			5		
	Dry	4-5			5		
Color Measurement							
Light source:	CIELab values	L*	a*	b*	Quite yellow		
D65-10°		0.010	-0.241	0.483			
Acceptable limit:	ΔE*	0.539 ≤ 1.00					
	Total Color Deviation	0.539 ≤ 1.00					
		Wool	Acrylic	Polyester	Polyamide	Cotton	Acetate
Washing Fastness Test	Pre-treatment water	4-5	4-5	4-5	5	4-5	4-5
	Process water	4-5	4-5	4-5	5	4-5	4-5

Table 14. Fabric measurement results of beige colored disperse dyeing

Measurement parameters		Beige					
		Pre-treatment water			Process water (Standard)		
Rubbing Fastness Test	Wet	5			5		
	Dry	4-5			5		
Color Measurement	CIELab values	L*	a*	b*	Slightly open		
Light source:		0.207	0.290	0.232	Slightly lively		
D65-10°					Slightly red		
Acceptable limit:	ΔE*	0.425 ≤ 1.00					
ΔE* ≤ 1.00	Total Color Deviation						
Washing Fastness Test	Pre-treatment water	Wool	Acrylic	Polyester	Polyamide	Cotton	Acetate
		4-5	4-5	4-5	4-5	4-5	4-5
	Process water	4-5	4-5	4-5	4-5	4-5	4-5

3.6 Cost analysis of the treatment plant

In the studies carried out in 2020, it was determined that the coagulation method is a very effective pretreatment in the treatment of textile wastewater. After the studies, pre-treatment waters were obtained by repeated chemical precipitation processes of wastewater taken from two different discharge points at different time periods, considering the process intensities in the enterprise. After the disperse and reactive dyeings made with the pre-treatment water, it has been determined that the wastewater in the enterprise does not cause a disadvantage. After dyeing, color measurements were made at different points on the sample fabrics. According to the color measurement tests, it was determined that a homogeneous dyeing was achieved in both disperse and reactive dyeing processes. According to the rubbing fastness, washing fastness and color measurement tests, it was determined that the waste water of the enterprise could be recovered by designing a treatment plant.

A cost analysis has been made for the treatment plant investment. In the studies carried out, it was determined that a treatment plant suitable for the enterprise conditions should be designed with a capacity of 1500 m³/day. The treatment plant is designed as 3 sections.

In the first section, the enterprise wastewaters will be sent to the balancing pool by passing through a grid and a drum sieve to retention of the solid particles, respectively. The wastewater in the balancing pool will be sent first to the neutralization unit and then to the aeration pool. The water coming out of the aeration pool will be sent to the biological precipitation pool and then to the chemical treatment unit. The chemical treatment system is divided into 3 sections: neutralization unit, coagulation unit and flocculation unit. In the chemical treatment unit, the sedimentation of the pollutants in the wastewater will be ensured. The sludge settled on the bottom of the settling basin and the flocs that can accumulate on the surface will be transferred to the sludge pool by the pump and surface scraper, respectively. The treated water on the surface will be transferred to the filtration pool. After the dewatering process is done in the sludge dewatering unit, the wastewater from the system will be sent to the balancing pool. The water from the settling basin will be sent to the 3rd section, the filtration unit. The water coming out of the sand and carbon filter will be sent to the reverse osmosis unit. The water leaving the reverse osmosis unit is expected to have zero conductivity. At the end of these processes, it is predicted that 750-900 m³/day water can be recovered from the system, which is planned to be operated with 50-60% efficiency.

The conductivity of the process water used in the enterprise is in the range of 1000-1500 $\mu\text{S}/\text{cm}$. In the laboratory studies, it was determined that the conductivity values of the waste waters taken from two different discharge points after treatment were in the range of 2000-3000 $\mu\text{S}/\text{cm}$ and did not cause dyeing errors. Therefore, it is predicted that the water coming out of the sand and carbon filter will be given to the clean water tank to obtain a water character with a conductivity value range of 1500-2000 $\mu\text{S}/\text{cm}$ and to recover 900-1000 m^3/day of water.

Estimated the enterprise costs for the designed wastewater treatment plant;

1. Chemical cost	: 660 TL/day
2. Electricity cost	: 540 TL/day
3. Chemical cost of filtration system	: 528 TL/day
4. Personnel cost	: 450 TL/day
5. Maintenance and repair costs	: 100 TL/day
6. Sludge cost	: 300 TL/day
Total estimated daily cost	: 2578 TL/day
m^3 cost of water earned	: 2.5 TL – 3.0 TL/m^3

The total cost per m^3 of process and waste water has been determined as approximately 3.0 TL and is almost the same as the m^3 cost of treatment water.

IV. CONCLUSION

Water usage increases day by day due to population-dependent needs. Rapid depletion of water resources and discharge from different areas of usage to nature pose a serious threat to human lives and other living creatures.

It is estimated that 4 trillion liters of wastewater are discharged daily in the world. The water consumption in the textile industry in Turkey is between 20 and 230 m^3 for 1 tonne of fabric. In addition to this water consumption in textiles, the textile industry also increases wastewater pollution with the abundance of chemical use (paint, auxiliary chemicals, etc.) [28].

It is clear that water usage and discharge in the textile industry cannot be ignored. Therefore, this study, it was aimed to reduce costs by the reuse of pre-treatment waters obtained from the treatment of textile wastewater.

In this study, the treatment of washing wastewater (1st discharge point) and wastewater from the last discharge point (2nd discharge point) was carried out by coagulation and filtration methods. The important findings obtained in the study and suggestions for future studies are listed below.

- It was determined that the coagulation and filtration method was successful, especially in the pre-treatment of textile wastewater that did not contain dye. It was observed that the color removal

efficiency of the coagulation and filtration method was not sufficient in the pre-treatment of textile wastewater containing reactive and disperse dyes.

- Removal efficiencies of various studies based on coagulation and flocculation processes in the treatment of textile wastewater are given in Table 15. The removal efficiency of $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ used in the treatment of the textile wastewater taken from the 2nd discharge point was compared with other studies in Table 15. According to the results in Table 15, it is seen that the character of textile wastewater, operating conditions and coagulant amounts significantly affect the removal efficiency.

Table 15. The removal efficiency for FeCl_3 and $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ used in this and other studies

Coagulant agent	Coagulant dosage	Rapid mixing conditions	Slow mixing conditions	SS removal	Color removal	COD removal	pH
FeCl_3 [21]	1000 mg/l	150 rpm 1 min.	30 rpm 20 min.	68.6%	84.7%	62.2%	9
FeCl_3 [28]	4000 mg/l	200 rpm 2 min.	40 rpm 15 min.	-	-	54%	4
$\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ [20]	750 mg/l	150 rpm 1 min.	40 rpm 20 min.	-	96,44%	91,53%	-
$\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (textile wastewater from 2 nd discharge point)	680 mg/l	400 rpm 2 min	100 rpm 20 min.	91.1%	64.7%	72.1%	7

In the literature [18,29,30], the superiority of using FeCl_3 as a coagulant agent in textile wastewater treatment in terms of pollution removal efficiency is mentioned. Naghan et al. [30] examined the COD, SS and color removal efficiency from textile wastewater by using $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ and FeCl_3 as coagulant agents. The removal rate of COD, SS and color using $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ was obtained 36, 19 and 68.8%, respectively. The removal rate of COD, SS and color using FeCl_3 was obtained 72, 60 and 98% respectively. Studies have shown that COD, SS and color removal efficiency increases significantly when FeCl_3 is used instead of $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ as a coagulant. Therefore, $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ was used as a coagulant in this study. However, the coagulant used reduces the pH value of the pre-treatment water, and when used in excess, it increases the pollution load of the pre-treatment water and causes color pollution. In addition, excessive use of coagulant causes staining errors, but no staining errors were observed in the study.

- According to the results, it was observed that the pollution that was minimized after the wastewater treatment did not make an attempt to disperse dyeing processes where different colors were used. These results reveal acceptable pollution character, and a reusable pre-treatment water in the dyeings.
- Textile wastewater is treated through many treatment steps. Each treatment step in treatment plants increases the cost. Therefore, in this study, the possibility of obtaining a low-cost pre-treatment water that does not cause errors in fabric dyeing as a result of the application of the coagulation step, which is one of the pre-treatment steps of the treatment process, was investigated. No dyeing errors could be detected, especially in the reactive dyeings made by recycling the wastewater taken from the

2nd discharge point, which has a high pollution load. This finding supports that pretreatment water recycled from pretreatment processes can be reused and costs can be reduced. In addition, it is anticipated that pre-treatment steps should be examined in terms of reducing water footprint and correct use of resources, and the findings will lead to future studies.

- By mixing the obtained pre-treatment water with process water in certain proportions, the character of the water can be improved and the cost of water usage can be reduced.
- Since the ion charge created by the pollution load in the obtained pre-treatment water does not cause any errors in reactive dyeing, the salt cost can be reduced by using pre-treatment water in salt-free reactive dyeing.
- It is not correct to say that the coagulation method is always effective in color removal of textile wastewater since color removal of wastewater from 2nd discharge point could not be fully realized. According to the results, it is foreseen that this method will facilitate the next step.
- The study is laboratory-based, it does not exactly correspond to the real-scale implementation, but it is an important data source and preliminary study for the real-scale application of the study.

ACKNOWLEDGEMENT

This work was supported by the Harput Tekstil R&D Center with the equity project numbered HRPT-PR-K26

REFERENCES

1. <http://www.undocuments.net/wced-ocf.htm>. Accessed 21 March 2023
2. Vadicherla T, Saravanan D (2014) Textiles and apparel development using recycled and reclaimed fibers. In: Muthu SS (ed) Roadmap to Sustainable Textiles and Clothing Eco-friendly Raw Materials, Technologies, and Processing Methods, Springer Science- Business Media, Singapore, pp 139-160
3. Elkington J (2004) Enter the triple bottom line. In: Henriques A, Richardson J (eds.) The Triple Bottom Line: Does It All Add Up?, London, UK, pp 1–16
4. Shen B (2014) Sustainable fashion supply chain: Lessons from H&M, 6(9), 6236- 6249.
5. Wang Y (2006) Recycling in Textiles, Woodhead Publishing Ltd., Cambridge, UK. 248p.
6. Lu JJ, Hamouda H (2014) Current status of fiber waste recycling and its future. Advanced Materials Research 878:122-131.
7. Burçin Ü (2017) Konfeksiyon Atıklarının Geri Kazanımı ve Katma Değerli Ürün Eldesinde Değerlendirilmesi. Doktora Tezi, Ege Üniversitesi
8. Choudhury AKR (2014) Environmental impacts of the textile industry and its assessment through life cycle assessment. In: Muthu SS (ed) Roadmap to Sustainable Textiles and Clothing - Environmental and Social Aspectsof Textiles and Clothing Supply Chain, Springer Science-Business Media, Singapore, pp 1-39
9. Fletcher K (2009) Systems change for sustainability in textiles. In: Blackburn RS (ed) Sustainable Textiles: Life Cycle and Environmental Impact, Woodhead, Cambridge, pp 369-380
10. http://www.oecotextiles.com/PDF/textile_industry_hazards.pdf. Accessed 21 March 2023
11. Patel H, Vashi RT (2010) Treatment of Textile Wastewater by Adsorption and Coagulation, E-Journal of Chemistry, 7. 4, ISSN 0973-4945 1468-1476.
12. Mehta P (2012) Treating Textile Effluents by Coagulation - Flocculation Method Using Different Dosing Compositions, Advances in Applied Science Research, 3. 4, ISSN 0976-8610 2514-2517.
13. Buthezezi P, Olaniran AO, Pillay B (2012) Textile Dye Removal from Wastewater Effluents Using Bioflocculants Produced by Indigenous Bacterial Isolates, Molecules, 17. ISSN 1420-3049 14260-14274.
14. Namal OÖ (2017) Tekstil Endüstrisi Atıksularının Arıtımında Kullanılan Proseslerin Araştırılması, Nevşehir Bilim ve Teknoloji Dergisi, 6. 388-396.
15. Seif H, Malak M (2001) Textile Wastewater Treatment, Sixth International Water Technology Conference, Alexandria. Egypt. 608-614.

16. Tzoupanos ND, Zouboulis AI (2008) Coagulation-Flocculation Processes in Water/Wastewater Treatment: The Application of New Generation of Chemical Reagents, 6th IASME/WSEAS International Conference on Heat Transfer, Thermal Engineering and Environment (HTE'08), Rhodes. Greece. ISSN 1790-5095 309-317.
17. Sahu OP, Chaudhari PK (2013) Review on Chemical treatment of Industrial Waste Water, *J. Appl. Sci. Environ. Manage.*, 17. 2, ISSN 1119-8362 241-257.
18. Ahmed K, Emad S.B, Khaled Z (2021) Coagulation/flocculation process for textile mill effluent treatment: experimental and numerical perspectives, *International Journal of Sustainable Engineering*, 14. 5, 983-995.
19. Sankalp R, Hemant S, Jayanta B (2023) Treatment of textile industry wastewater based on coagulation-flocculation aided sedimentation followed by adsorption: Process studies in an industrial ecology concept, *Science of The Total Environment*. 857. 2, 159464, ISSN 0048-9697.
20. Mert Y, Semir G, Bekir Y (2020) Atıksu Arıtma Tesislerinde Arıtma Çamurları ve Bertaraf Uygulamaları, *European Journal of Science and Technology*. 18. 895-904.
21. Ahmad K.B, Khalid Z (2021) Hybrid treatment system for real textile wastewater remediation based on coagulation/flocculation, adsorption and filtration processes: Performance and economic evaluation, *Journal of Water Process Engineering*. 40. 101963, ISSN 2214-7144.
22. Groves G.R, Buckley C.A, Turnbull R.H (1979) Closed Looped Recycle System for Textile Effluents. *J. Water pollution Control Federation*. 51, pp. 499-517.
23. Bonono L, Malpei F, Mezzanotte V, Rozzi A, Bianchi R (1995) Possibilities of Treatment and Reuse of wastewater in Textile Industrial Settlements of Northern Italy. *Proc. WEFTEC, 68th Annual Conference and Exposition of the Water Environmental Federation*, pp. 539-548.
24. Mehrotra R, Prasad S, Srivastav B.K (1995) Removal of Color from Dey-House Effluents by Physico-Chemical Processes. *Proc. 3rd Int. Conference Appropriate Management Technologies for Developing Countries, Nagpur, India*. pp. 617-629.
25. Holkar C.R, Jadhav A.J, Pinjari D.V, Mahamuni N.M, Pandit A.B (2016) A critical review on textile wastewater treatments: possible approaches, *J. Environ. Manag.*, 182. 351-366.
26. Verma A.K, Dash R.R, Bhunia P (2012) A review on chemical coagulation/flocculation technologies for removal of colour from textile wastewaters, *J. Environ. Manag.*, 93. 1, 154-168.
27. Gürtekin E (2012) Koagülasyon / Flokülasyon Prosesiyle Peyniraltı Suyunun Fizikokimyasal Arıtılabilirliği, *AKÜ FEBİD* 11, 025402, 17-22.
28. Can Y (2014) Tekstil Sektöründe Su Kullanımı ve Atık Su Yönetimi, 2nd International Symposium on Environment and Morality, Adiyaman-Turkey. 820-826.
29. Rana S, Suresh S (2017) Comparison of Different Coagulants for Reduction of COD from Textile Industry Wastewater, *Materials Today: Proceedings*. 4. 2, 567-574.
30. Naghan D.J, Motevalli M.D, Mirzaei N, Javid A, Ghaffari H.R, Ahmadpour M, Moradi M, Sharafi K (2015) Efficiency comparison of alum and ferric chloride coagulants in removal of dye and organic material from industrial wastewater-a case study, *Bulg. Chem. Commun*. 47. 206-210.



Original Paper

**Journal of Innovative Engineering
and Natural Science**

(Yenilikçi Mühendislik ve Doğa Bilimleri Dergisi)

<https://dergipark.org.tr/en/pub/jiens>

The effect of surface modification with ozone in waterless (ScCO₂) dyeing of polyester

Semiha Eren^{a,*}, Merve Öztürk^a and İdil Yiğit^b^aTextile Engineering Department, Bursa Uludağ University, Bursa Turkey^bTextile, Clothing, Footwear and Leather Department, Bursa Uludağ University, Bursa, Turkey

ARTICLE INFO

Article history:

Received

Received in revised form

Accepted

Available online

Keywords:

Polyester

Ozone

Supercritical carbon dioxide

Surface modification

Dyeing

ABSTRACT

In this study, ozonation was carried out prior to dyeing 100% polyester fabrics through spray application (without the use of water) at various durations and with different gas flow rates. The ozonated fabrics were dyed with Dianix Dry XF2 Rubine (disperse dye) in conventional and supercritical carbon dioxide (scCO₂) medium. The main objective of the study is to investigate the colour efficiency of the ozone modified polyester fabric in waterless dyeing. Hydrophilicity, colour measurement, tensile strength, fastness tests, SEM analyses were performed on the samples. The results of dyeing the samples in a waterless medium after ozonation revealed higher colour strength (K/S) and better fastness test results with breaking strength values than conventionally dyed fabrics.

I. INTRODUCTION

Water is one of the most important resources for the continuation of life [1]. Global warming, population growth, and rapid increase in industrialization have led to excessive water consumption and water scarcity [2]. The textile industry is also one of the polluting sectors where the use of water and chemicals in finishing processes is high [3-7]. About 10-15% of dyes used in textile dyeing processes are discharged into wastewater [8]. Textile wastewater contains high COD/BOD levels, suspended solids, salts, dyes, and various chemicals [9]. The release of these chemicals into nature through wastewater leads to the degradation of the aquatic ecosystem and an increase in salinity in freshwater resources [8, 10]. As of 2018, about 80% of the wastewater worldwide is released into nature without treatment, and 20% is treated by developed countries [11].

As environmental awareness continues to grow globally and the need for sustainable use of natural resources becomes more important, the textile industry is actively researching and developing new environmentally friendly production methods with minimal environmental impact. Research on production methods with less environmental impact in the textile industry is progressing rapidly today [12, 13].

One of the studies carried out to reduce water consumption is waterless dyeing process in supercritical carbon dioxide medium. Waterless dyeing is also the method used to reduce water usage. Unlike the conventional dyeing process, carbon dioxide is used instead of water as a solvent in this method [14-16]. Carbon dioxide is preferred in waterless dyeing since it is nontoxic, non-flammable, recyclable, and has low critical temperature and pressure

*Corresponding author. Tel.: +90-539-647-5700; e-mail: semihaerenr@uludag.edu.tr

values [14, 17-24]. In this method, the most commonly dyed textile material is polyester fiber, which shows swelling in this medium [14]. Disperse dyestuffs that can dye polyester fiber can be dissolved in carbon dioxide, which is a non-polar solvent, without the need for any auxiliary chemicals. In addition, these dyes penetrate into the fiber better in the supercritical carbon dioxide medium, which has low viscosity and high diffusion coefficient at critical points [16, 18]. Dyeing processes in this medium take place in 4 stages: dissolution of dye, transfer of dye to fiber, absorption of dye by fiber, and diffusion of dyestuff to fiber [18].

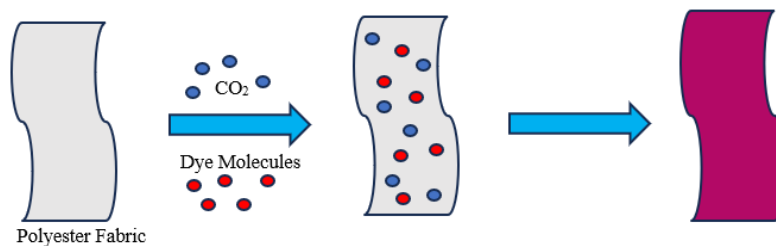


Figure 1. Diagram of dyeing process in supercritical carbon dioxide medium

Zheng et al. (2015) investigated the dyeing of polyester fabrics with C.I. Disperse Red 153 dyestuff in a supercritical carbon dioxide medium under different conditions, including temperatures (80, 110, 140 °C), pressure values (17, 23, 29 MPa), and times (20, 50, 80 min). Their findings revealed that an increase in temperature led to higher colour strength (K/S) values [25].

Xiong et al. (2017) focused on dyeing polyester fabrics using C.I. Disperse Yellow 82 dyestuff in supercritical carbon dioxide (scCO₂) medium. They identified the optimum conditions as 120 °C, 25 MPa, and 60 min, reporting enhanced durability of the fluorescent dyestuff in the scCO₂ medium [26].

Eren et al. (2019) explored the dyeing of polyester fabrics in a supercritical carbon dioxide medium with Disperse Blue 79 (C.I.11345) dyestuff, noting that fabrics maintained their strength and exhibited high fastness at 120 °C and 25 MPa [18].

Ozone gas has been utilized for post-washing and hydrophilization of hydrophobic synthetic fibers, such as polyester [27-29]. Studies have shown that ozone gas induces changes in both the fiber's surface and internal structure, transforming it into a hydrophilic structure with the formation of reactive regions and -CO and -COO molecules [28-31]. Surface modification with ozone can create controllable roughening, impacting surface wetting properties, a crucial requirement for manipulating superhydrophobic substrates [32, 33].

Gabardo et al. (2021) conducted a study in which they ozonated polyester fabrics for different durations (20, 30, and 45 minutes) and subsequently dyed them with C.I. Disperse Yellow 211 dyestuff [30]. The results demonstrated higher colour efficiency in ozonated fabrics, highlighting ozone gas as an alternative process to reduce the required dye amount. In their subsequent study, Gabardo et al. (2022) employed ozone-pretreated polyester fabrics for dyeing with C.I. Disperse Yellow 211 dyestuff [34]. Their findings indicated increased dye uptake in fabrics pre-treated with ozone, resulting in higher colour yield. This approach is expected to decrease textile wastewater treatment costs and reduce environmental impacts as dye consumption decreases.

As observed, surface modification studies using ozone are present in the literature. However, the distinctiveness of this study from the existing literature lies in the fact that polyester fabrics were ozonated using a spray without the use of water, and subsequently dyed in a waterless environment, followed by conducting tests and analyses.

II. EXPERIMENTAL METHOD / TEORETICAL METHOD

2.1. Materials

In the study, 100% polyester plain woven fabric (105 g/m²) was used. Dianix Dry XF2 Rubine (disperse dye) dyestuff was used for dyeing. Ozone gas was generated using the Opal PRODO2502-PRODOZON generator for the purpose of ozonating the fabric samples. To facilitate the ozone spraying procedure, a specialized ozone cabin, as described by Yigit et al. in their 2018 publication, was utilized [35]. Waterless dyeing processes were performed in Rapid Xiamen Model H-12 oil bath. The process diagram of the machine can be accessed from the publication [14]. Conventional dyeing was conducted using a Dispergator from Onan Kimya and acetic acid from Merck. Following conventional dyeing, the after-washing process involved the use of sodium hydrosulfite from Onan Kimya and sodium hydroxide from Merck.

2.2. Methods

2.2.1. Ozonation

The ozonation processes for the samples utilized an ozone generator with a capacity of 25 g/h. Ozone was generated using the corona discharge method within this generator as shown Figure 2. In this method, high voltage (electrical discharge) is applied to break down oxygen molecules, transforming them into oxygen atoms. These liberated oxygen atoms then combine with oxygen molecules, giving rise to the formation of triatomic oxygen molecules (O₃), as elucidated by Eren et al. in 2020 [15].

Polyester fabrics were placed on the printing template and ozonated in the device where the printing process can be carried out. Ozone gas is supplied to the system from the conical bottom part. Ozone gas entering the device affects the fabric between the templates. The application of ozone gas to the dry fabrics, referred to as gas flushing, was carried out for durations of both 15 and 45 minutes. These ozone gas treatments were administered at flow rates of 5 L/min and 10 L/min, following the procedure described by Gabardo and colleagues in 2021.



Figure 2. Ozone generator and printing device (1. Ozone Discharge Fan, 2. Screw, 3. Top Cover, 4. Templates, 5. Conical Subtank, 6. Ozone Supply Inlet) [36]

2.2.2. Dyeing

Ozone-treated and untreated fabrics were subjected to dyeing with DyStar Dianix Dry XF2 Rubine dye at a 1% dye concentration. To facilitate a comparison between the two sets of samples, both conventional and waterless (scCO₂) medium dyeing methods were employed.

Waterless dyeing was performed using the Rapid Xiamen Model H-12 oil bath dyeing machine from DyeCOO in the Netherlands. The fabric was wrapped around beams and inserted into paint tubes with an inner volume of 290 ml, constructed from stainless steel. The dyestuff, prepared according to the specified dyestuff ratio, was introduced into the tubes as shown Figure 3. The amount of carbon dioxide (CO₂) required for each tube, based on the designated dyeing conditions, was calculated using data from the National Institute of Standards and Technology (NIST) Chemistry Web Book, as outlined by Yiğit et al. in 2021 [14]. The scCO₂ medium dyeing process was conducted at a temperature of 120°C and a pressure of 25 MPa for a duration of 90 minutes, without the need for post-washing.

In the case of conventional dyeing, the process was executed at a pH level ranging from 5 to 5.5 and a temperature of 120°C for 90 minutes. A liquor ratio of 1:15 was maintained, and 1 ml/l of a dispersing agent, along with 1 ml/l of acetic acid, was employed, as described by Eren et al. in 2019 [16]. Subsequent to conventional dyeing, the samples underwent post-washing, which involved the use of 2 g/L hydrosulfite and 3 g/L sodium hydroxide, carried out at 80°C for a duration of 20 minutes, following the procedure detailed by Gabardo et al. in 2021 [30].

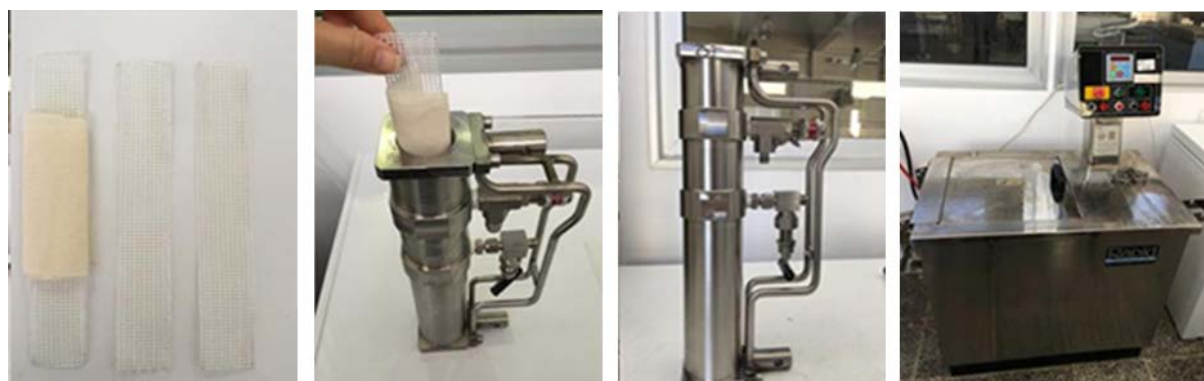


Figure 3. ScCO₂ dyeing machine and tubes [16]

2.2.3. Hydrophilicity Test

Hydrophilicity tests of the samples were performed according to AATCC 79 test standard.

2.2.4. Color Measurement Tests

Colour measurements were made using Konica Minolta CM3600D model spectrophotometer device, on the samples obtained after dyeing in conventional and waterless (ScCO₂) medium.

2.2.5. Fastness Test

Colour Fastness to Washing Test: Samples were processed using 412 NB HT Model device according to ISO-105-C06 standard. After washing, the fabrics were measured using a Konica Minolta CM3600D model

spectrophotometer. *Colour Fastness to Rubbing Test*: According to TS EN ISO 105-X12 standard, the wet and dry rubbing fastnesses of the samples were examined by using a James Heal Crockmeter. The rubbing fastness measurements of the samples were measured with a Konica Minolta CM3600D model spectrophotometer.

2.2.6. *Tensile Strength Test*

Tensile strength tests of fabrics were tested in SHIMADZU Model AG-X-Plus (Kyoto, Japan) test device with according to TS EN ISO 2062 standard.

2.2.7. *SEM (Scanning Electron Microscope)*

Images were taken at X2000 magnification according to the in-house method in Butekom Test Laboratory.

III.RESULT AND DISCUSSION

3.1. *Hydrophilicity Test Results*

Hydrophilicity test results of the samples are given in Figure 4. When the figure is examined, the hydrophilicity decreases when the untreated sample is dyed in supercritical carbon dioxide medium. When pre-treated with ozone, the decreasing hydrophilicity in the fabrics started to increase. In the supercritical carbon dioxide medium, the glass transition temperature (Tg) of polyester fibers decreases. Since this medium also has swelling properties on the fibers, it also causes polyester fibers to swell. Therefore, dye uptake of fabrics increases. However, in processes carried out in a supercritical carbon dioxide medium, oligomers accumulate on the fiber surface [37]. For this reason, the accumulation of oligomers on the surface affects the hydrophilicity.

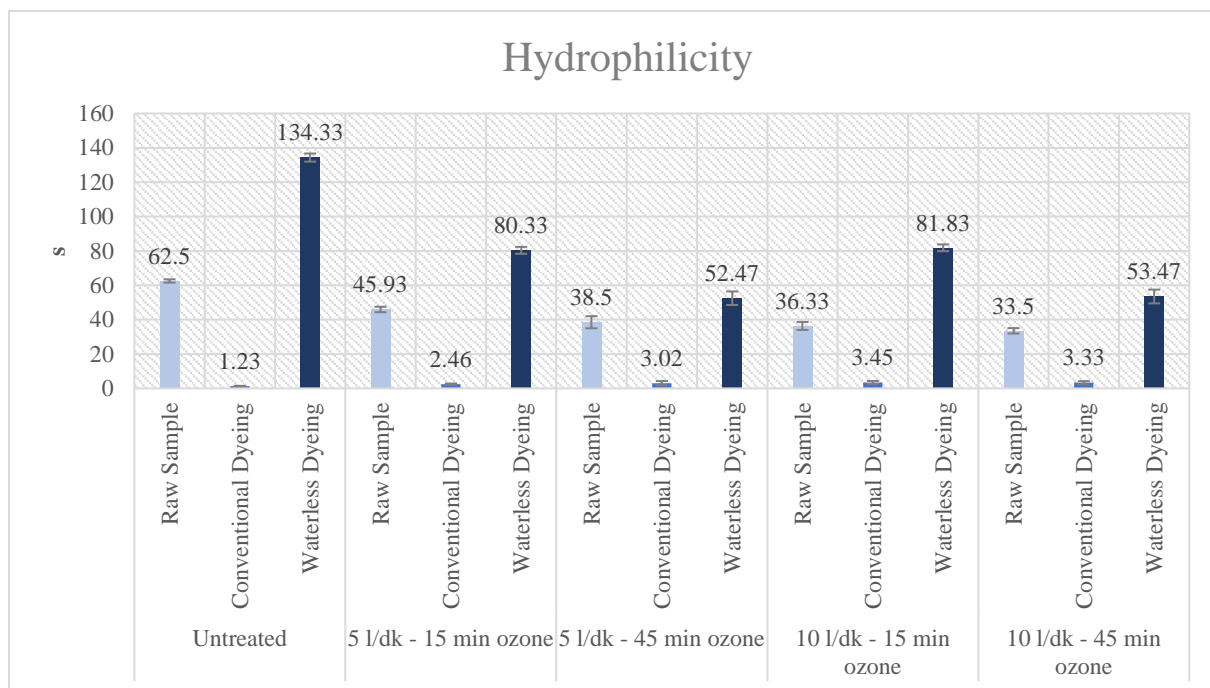


Figure 4. Hydrophilicity test results of the samples

It was observed that the hydrophilicity values increased after dyeing in scCO₂ medium for samples whose surface modification was made by ozonation. The reason for this is supported by the literature as ozone application increases the polar carboxyl ions, hydroxyl groups and amorphous region ratio in the fibers [30, 31, 36]. These groups increase the hydrophilicity of the samples. In addition, Lou et al. [38] conducted XRD analyses of raw and ozonated polyester fabrics after dyeing. According to the study, untreated raw PET fabric showed a crystalline ratio of 41.41%. Ozonated polyester fabric also showed a crystalline ratio of 37.87%. The crystallinity of the dyed PET fabric also decreased from 41.41% to 37.87% [38]. When the figure is examined, it is seen that the ozone gas flow rate increased, no significant change was observed in the hydrophilicity values of the samples, but the ozone treatment time is effective. When the ozone treatment time increased, the hydrophilicity values in the samples increased.

3.2. Colour Measurements

The samples were dyed after pre-treatment with ozonation. Table 3.1 shows the colour measurement results. The K/S values of the dyed fabrics in the scCO₂ medium were examined, and it was found that the colour efficiency was better than conventional dyeing, which is consistent with the literature [16]. The K/S values of the fabrics that underwent surface modification with ozone gas were higher than those without surface modification in both conventional dyeing and dyeing experiments in scCO₂ medium. Notably, the samples treated with ozone gas flow rate of 10 L/min for 45 minutes resulted in darker colours than the other samples, as shown in Figure 5 which displays images of the fabric samples. In surface treatments with ozone, the formation of carboxylate groups increases the fiber-dye interaction and allows more dye to penetrate the fiber [30]. Moreover, in the SEM images presented in Figure 7, more peeling and breakage were observed on the surface of fabric (e) treated for 45 minutes at a 10 L/min ozone gas flow rate.

Table 3.1. Colour measurement values obtained as a result of Dianix Rubin Dry XF2 dyeing of ozonated and untreated polyester fabrics in conventional and waterless medium

Dyeing Method	Ozonation	L*	a*	b*	DE*	Sample K/S
Untreated	-	34,54	46,85	-0,52	-	189,92
Conventional Dyeing	5 l/min 15 min	-2.351	-2.720	2.318	4.278	222,72
	5 l/min 45 min	-2.285	-2.053	1.734	3.528	223,99
	10 l/min 15 min	-2.252	-2.802	1.304	3.824	217,52
	10 l/min 45 min	-2.742	-2.846	-2.483	4.668	230,24
	Untreated	-3.667	-4.670	3.854	7.079	244,75
Dyeing in Supercritical Carbon Dioxide Medium	5 l/min 15 min	-1.349	0.676	1.176	1.913	284,98
	5 l/min 45 min	-1.622	0.905	1.926	2.676	294,76
	10 l/min 15 min	-1.769	0.210	1.757	2.502	295,31
	10 l/min 45 min	-1.732	0.912	1.685	2.582	298,19

*Reference sample: conventional dyeing of untreated polyester fabric K/S:189,92

In Figure 6, the K/S values of the untreated and pre-treated samples dyed in supercritical carbon dioxide medium are given. When Figure 6 is examined, the K/S values of the samples treated with ozone gas were higher than the untreated samples. In addition, K/S values increased when ozone gas flow rate and time increased.



Figure 5. Dyed fabric images of the samples

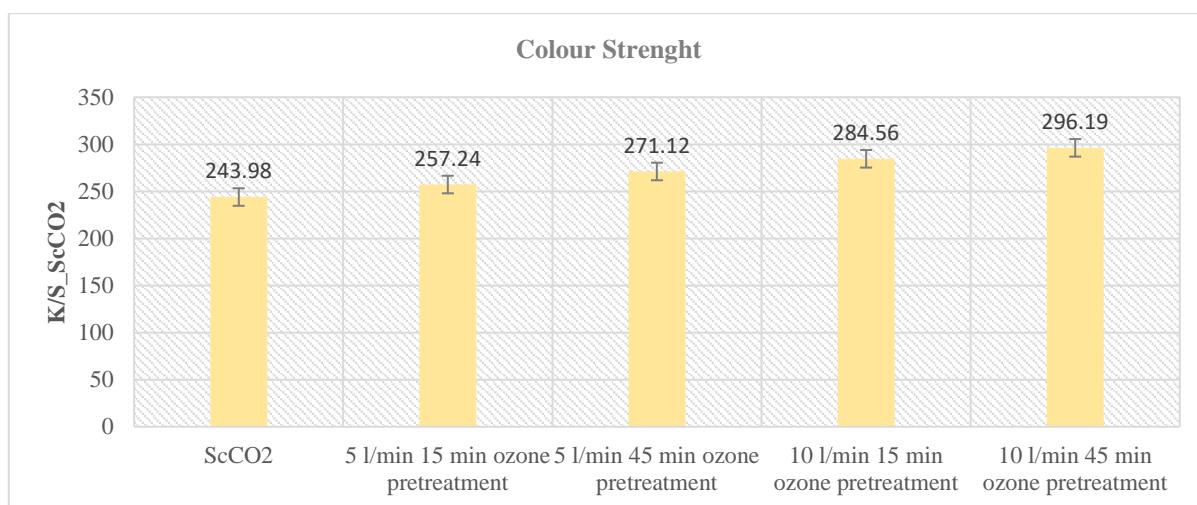


Figure 6. K/S values of pre-treated and untreated fabrics dyed in ScCO₂ medium: K/ScCO₂:243,98

3.4. Fastness Test Results

Washing and rubbing fastness tests were carried out in accordance with ISO standards. Table 3.2 presents the washing and rubbing fastness test results of the samples. The dyeing experiments conducted in $scCO_2$ medium demonstrated higher fastness results compared to the conventional dyeing process. During dyeing, $scCO_2$ acts as a swelling agent on synthetic fibers, causing the polymer to swell [18]. This effect enhances the diffusion of dyestuffs in the fiber, enabling deep penetration.

Consequently, dyeing experiments conducted in supercritical carbon dioxide medium resulted in better fastness results. In addition, it is thought that the groups formed on the fabric and the increase in the amorphous zone ratio in ozone surface modification affect both fastness and colour measurement results.

Table 3.2. Washing and rubbing fastness test results of the samples

		Washing Fastness					Rubbing Fastness		
		Wool	Acrylic	Polyester	Polyamide	Cotton	Acetate	Wet	Dry
Conventional Dyeing	Untreated	3	4	3/4	3/4	4	4	3	3/4
	5 L/min – 15 min ozone pretreatment	4	4/5	4/5	4/5	4/5	4	4	4/5
	5 L/min – 45 min ozone pretreatment	4	4/5	4/5	4/5	4/5	4	4/5	4/5
	10 L/min – 15 min ozone pretreatment	4	4/5	4/5	4/5	4/5	4	4	4/5
	10 L/min – 45 min ozone pretreatment	4	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5	5	4/5
Supercritical carbon dioxide Dyeing	Untreated	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5	5	4/5
	5 L/min – 15 min ozone pretreatment	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5	5	4/5
	5 L/min – 45 min ozone pretreatment	4	4/5	4	4	4/5	4	5	4
	10 L/min – 15 min ozone pretreatment	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5	5	4/5
	10 L/min – 45 min ozone pretreatment	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5	4	5	5

3.5. SEM

Figure 7 shows SEM images of the samples, with the best surface images captured at 2000x magnification. Upon examining the SEM images, the surface of the samples not pretreated with ozone gas appeared smoother, while peeling and cracks were observed on the fiber in the pretreated samples.

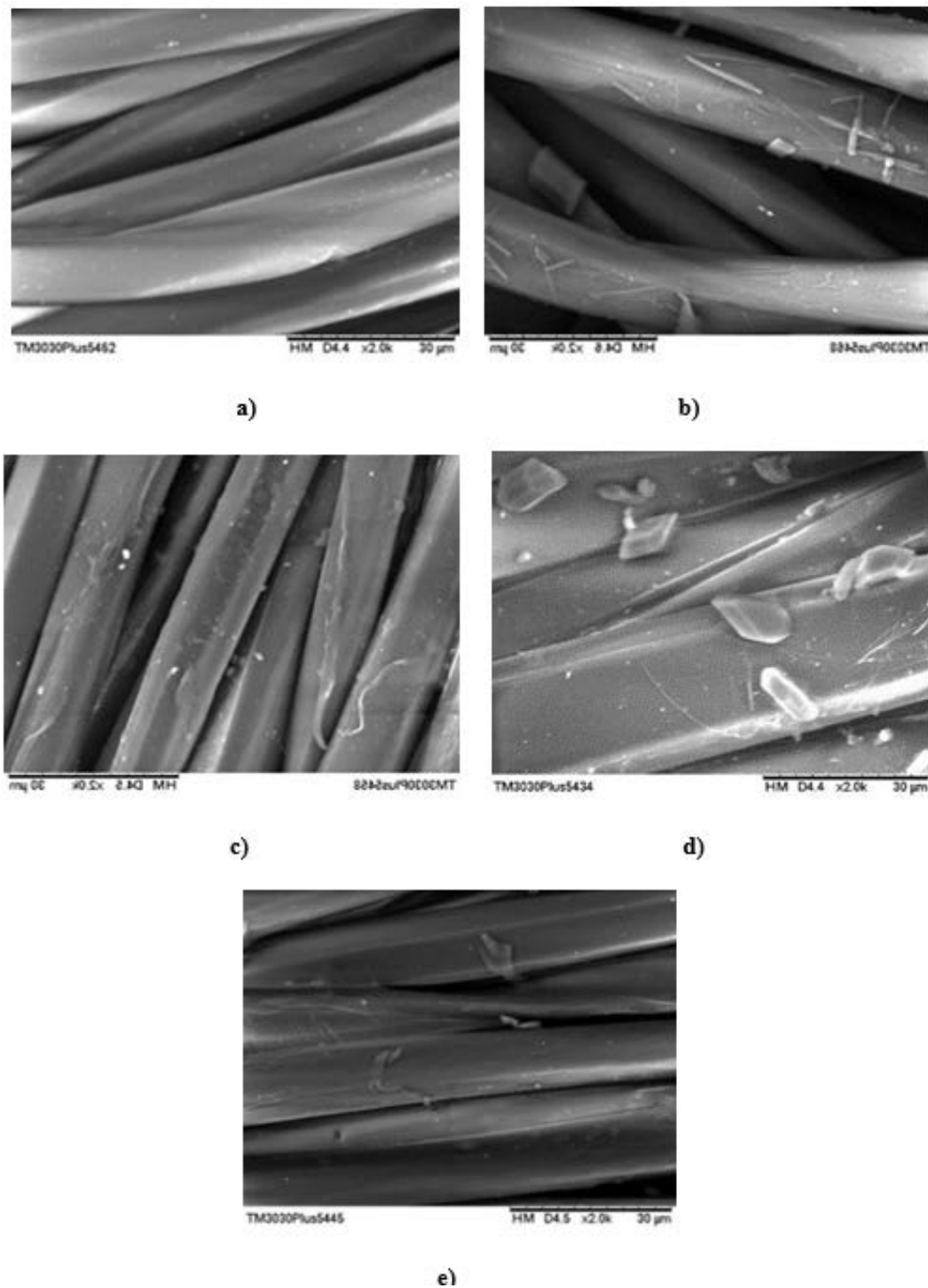


Figure 7. SEM images of raw and dyed fabrics; a) Sem image of raw fabric, b) SEM image of conventional dyed fabric, c) SEM image of fabric dyed in $scCO_2$ medium, d) fabric dyed in $scCO_2$ medium, pre-treated with ozone for 45 minutes at a flow rate of 5 L/min ozone gas, e) fabric dyed in $scCO_2$ medium, pre-treated with ozone for 45 minutes at a flow rate of 10 L/min ozone gas

3.3. Tensile Strength Test Results

The tensile strength results are graphically presented in Figure 8, with three tests conducted for each sample in the study. The findings revealed noteworthy insights into the fabric strength under various dyeing conditions. It was observed that the strength of fabrics dyed through the conventional process without pretreatment experienced a

decrease when compared to raw fabrics. However, fabrics dyed in scCO₂ exhibited higher strength values in contrast to conventionally dyed fabrics. When comparing pre-treated fabrics, a more substantial strength loss was evident in conventional dyeing, whereas the strength of samples dyed in scCO₂ was generally less affected. Interestingly, the raw fabrics displayed a decrease in strength as the gas flow rate and ozonation time increased.

When the tensile strength of fabrics pre-treated for 15 minutes at 5 L/min and 10 L/min gas flow rates after dyeing in supercritical carbon dioxide medium was examined, there was a decrease in strength when the gas flow rate increased. The same situation is observed at both gas flow rates at a processing time of 45 minutes. A 10.8% decrease in the strength of pre-treated fabrics dyed in a ScCO₂ medium at a gas flow rate of 5 L/min was observed when the processing time increased, and in addition, a decrease of 10.1% was observed when the processing time increased at a gas flow rate of 10 L/min.

Significantly, the strength values of waterless-dyed fabrics surpassed those of conventionally dyed fabrics. Additionally, pre-treatment with ozone was found to decrease the strength values of fabrics dyed in scCO₂. This effect was further supported by SEM images in Figure 7, which demonstrated that samples treated at a 10 L/min ozone gas flow rate (e) exhibited lower strength values due to more surface deformation when compared to those treated with a 5 L/min ozone gas flow rate.

In summary, the research concluded that dyeing in an scCO₂ waterless medium yielded high strength values compared to conventional dyeing methods, offering valuable insights into the impact of different dyeing processes on fabric strength.

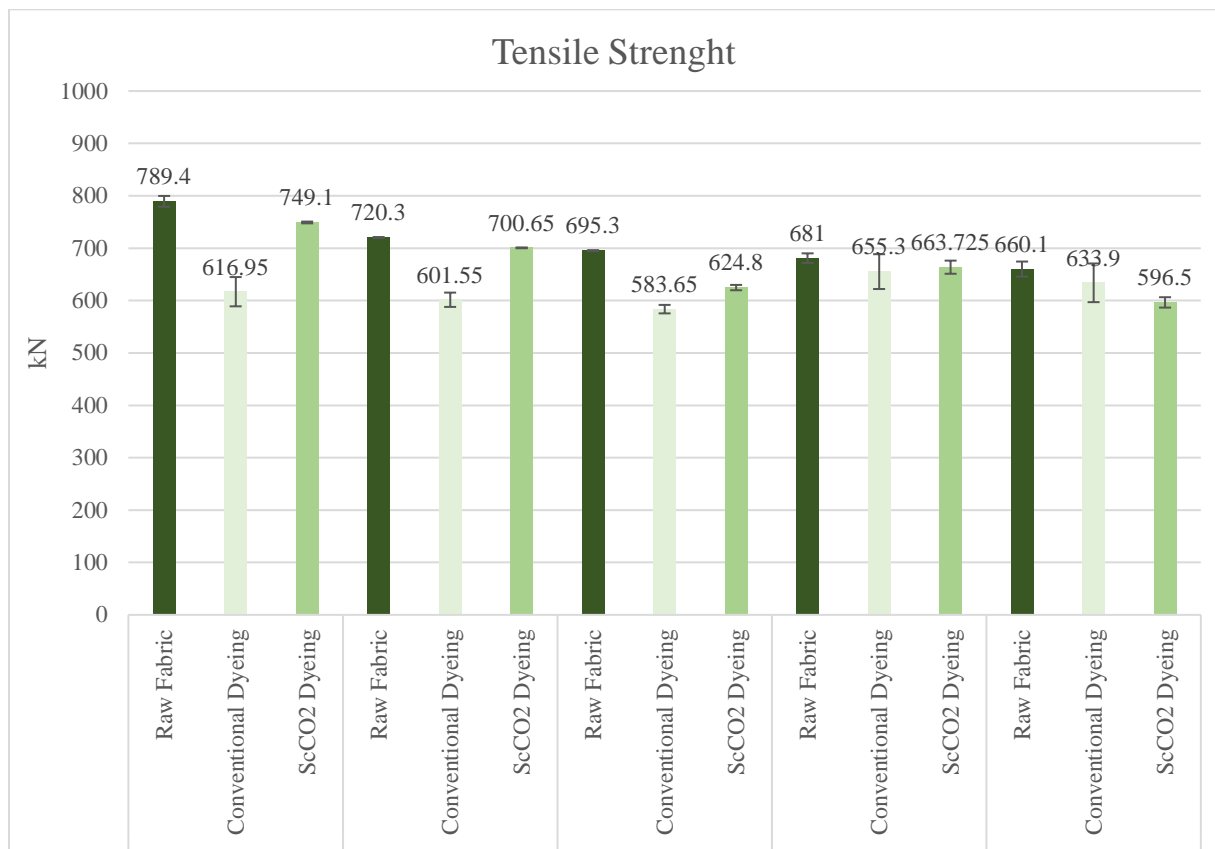


Figure 8. Tensile strength values of the fabrics

IV. CONCLUSIONS

Environmental policies addressing the increasing impact of global warming primarily focus on water-related issues. Consequently, there is growing interest in waterless operations. The most innovative aspect of this study is that both surface modification and dyeing processes were conducted without water. According to the test results:

1. Ozone gas changed the surface and structure of polyester fiber.
2. When the ozone gas flow rate increases, the hydrophilicity values also increase as the amorphous region ratio increases.
3. Since the polymer swells in the supercritical carbon dioxide medium and the amorphous region ratio increases, the fabrics are dyed darker.
4. It has been observed that the strength values decrease as the ozonation time increases.

REFERENCES

1. Raja ASM, Arputharaj A, Saxena S, Patil PG (2019) Water requirement and sustainability of textile processing industries. *Water in textiles and fashion* 155-173. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-102633-5.00009-9>
2. Lyu Y, Liu Y, Guo Y, Tian J, Chen L (2021) Managing water sustainability in textile industry through adaptive multiple stakeholder collaboration. *Water Research* 205:117655. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2021.117655>
3. Bhatia D, Sharma NR, Singh J, Kanwar RS (2017) Biological methods for textile dye removal from wastewater: A review. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology* 47(19):1836-1876. <https://doi.org/10.1080/10643389.2017.1393263>
4. Saini RD (2017) Textile organic dyes: polluting effects and elimination methods from textile waste water. *Int J Chem Eng Res*, 9(1):121-136.
5. Siddique K, Rizwan M, Shahid MJ, Ali S, Ahmad R, Rizvi H (2017) Textile wastewater treatment options: a critical review. *Enhancing Cleanup of Environmental Pollutants: Volume 2: Non-Biological Approaches*, 183-207. <https://doi.org/10.1007/978-3319-55423-5>
6. Chen L, Wang L, Wu X, Ding X (2017) A process-level water conservation and pollution control performance evaluation tool of cleaner production technology in textile industry. *Journal of cleaner production* 143:1137-1143. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2016.12.006>
7. de Oliveira Neto GC, Correia JMF, Silva PC, de Oliveira Sanches AG, Lucato WC (2019) Cleaner Production in the textile industry and its relationship to sustainable development goals. *Journal of cleaner production* 228:1514-1525. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2021.117655>
8. Gita S, Hussan A, Choudhury TG (2017) Impact of textile dyes waste on aquatic environments and its treatment. *Environ. Ecol* 35(3C):2349-2353.
9. Zazou H, Afanga H, Akhouairi S, Ouchtak H, Addi AA, Akbour RA, Assabbane A, Douch J, Elmchaouri A, Duplay J, Jada A, Hamdani M (2019) Treatment of textile industry wastewater by electrocoagulation coupled with electrochemical advanced oxidation process. *Journal of Water Process Engineering* 28:214-221. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2019.02.006>
10. Singha K, Maity S, Singha M (2012). The salt-free dyeing on cotton: an approach to effluent free mechanism; Can chitosan be a potential option. *International Journal of Textile Science* 1(6):69-77. <https://doi.org/10.5923/j.textile.20120106.03>
11. <https://sutema.org/atik-su-yonetimindeki-eksiklikler> date of access: 13.04.2023
12. Tavanaie MA, Shoushtari AM, Goharpey F (2010) Polypropylene/poly (butylene terephthalate) melt spun alloy fibers dyeable with carrier-free exhaust dyeing as an environmentally friendlier process. *Journal of Cleaner Production* 18(18):1866-1871. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2010.08.003>
13. Öztürk D, Eren HA (2010) Tekstil terbiyesinde ozon kullanımı. *Uludağ Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Dergisi* 15(2):37-51.
14. Yiğit İ, Eren S, Özcan H, Avinc O, Eren HA (2021) An investigation of process parameters on colour during the dyeing of polyester in supercritical carbon dioxide media. *Colouration Technology* 137(6):625-644. <https://doi.org/10.1111/cote.12553>
15. Eren HA, Yiğit İ, Eren S, Avinc O (2020) Ozone: an alternative oxidant for textile applications. *Sustainability in the Textile and Apparel Industries: Production Process Sustainability* 81-98.

16. Eren S, Özcan H, Yiğit İ, Eren HA (2019) Polyesterin disperse blue 79 ile klasik ve susuz boyanmasının karşılaştırılması. Uludağ Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Dergisi 24(2):661-670. <https://doi.org/10.17482/uumfd.565247>
17. Budisa N, Schulze-Makuch D (2014) Supercritical carbon dioxide and its potential as a life-sustaining solvent in a planetary environment. Life 4(3):331-340. <https://doi.org/10.3390/life4030331>
18. Odabaşoğlu, H. Y.; Avinç, O.; Yavaş A. Susuz Boyama, (2013) Tekstil ve Mühendis. 20(90), 63-79, <https://doi.org/10.7216/130075992013209007>.
19. Bach, E.; Cleve, E.; Schollmeyer, E. Past, present and future of supercritical fluid dyeing technology – an overview, (2002) Review of Progress in Colouration and Related Topics. 32(1), 88-102, <https://doi.org/10.1111/j.1478-4408.2002.tb00253.x>.
20. Devrent N, Özcan AS, Durur G (2006) Süperkritik Karbon Dioksitte Boyama. Tekstil ve Mühendis 62-63, 44-48.
21. Kaya K (2011) Doğal ve Sentetik Elyafaların Süperkritik Karbondioksit Ortamında Boyanması. Yüksek Lisans Tezi, Adana.
22. Ahmed NSE, El-Shishtawy RM (2010) The Use Of New Technologies In Colouration Of Textile Fibers. Journal of Materials Science 45:1143-1153. <https://doi.org/10.1007/s10853-009-4111-6>
23. Abou Elmaaty T, Abd El-Aziz E (2018) Supercritical carbon dioxide as a green media in textile dyeing: a review. Textile Research Journal 88(10):1184-1212. <https://doi.org/10.1177/0040517517697639>
24. Zheng H, Zhang J, Yan J, Zheng L (2016) An industrial scale multiple supercritical carbon dioxide apparatus and its eco-friendly dyeing production. Journal of CO2 Utilization 16:272-281. <https://doi.org/10.1016/j.jcou.2016.08.0027>
25. Zheng L, Zheng H, Du B, Wei J, Gao S, Zhang J (2015) Dyeing procedures of polyester fiber in supercritical carbon dioxide using a special dyeing frame. Journal of Engineered Fibers and Fabrics 10(4):155892501501000414.
26. Xiong X, Xu Y, Zheng L, Yan J, Zhao H, Zhang J, Sun Y (2017) Polyester fabric's fluorescent dyeing in supercritical carbon dioxide and its fluorescence imaging. Journal of fluorescence 27:483-489. <https://doi.org/10.1007/s10895-016-1975-0>
27. Eren HA (2007) Simultaneous afterclearing and decolourisation by ozonation after disperse dyeing of poliester. Colouration Technology 123(4):227-229. <https://doi.org/10.1111/j.14784408.2007.00087.x>
28. Jang J, Jeong Y (2006) Nano roughening of PET and PTT fabrics via continuous UV/O3 irradiation. Dyes and pigments 69(3):137-143. <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2005.02.010>
29. Lee MS, Lee M, Wakida T, Saito M, Yamashiro T, Nishi K, Goichi I, Ishida, S (2007) Ozone-gas treatment of cationic dyeable poliester and poly (butylene terephthalate) fibers. Journal of Applied Polymer Science 104(4):2423-2429. <https://doi.org/10.1002/app.25978>
30. Gabardo RS, de Carvalho Cotre DS, Lis Arias MJ, Moisés MP, Martins Ferreira BT, Samulewski RB, Hinestroza JP, Bezerra FM (2021) Surface modification of poliester fabrics by ozone and its effect on colouration using disperse dyes. Materials 14(13):3492. <https://doi.org/10.3390/ma14133492>
31. Lee M, Lee MS, Wakida T, Tokuyama T, Inoue G, Ishida S, Itazu T, Miyaji Y (2006) Chemical modification of nylon 6 and poliester fabrics by ozone-gas treatment. Journal of Applied Polymer Science 100(2):1344-1348. <https://doi.org/10.1002/app.23382>
32. Rahmatinejad J, Khoddami A, Mazrouei-Sebdani Z, Avinc O (2016) Polyester hydrophobicity enhancement via UV-Ozone irradiation, chemical pre-treatment and fluorocarbon finishing combination. Progress in Organic Coatings 101:51-58.
33. Krylova V, Dukštienė N, Lelis M, Tučkutė S (2021) Hidrofilikliğini geliştirmek için termo-kimyasal işleme PES / PVC tekstil yüzey modifikasyonu. Yüzeyler ve Arayüzler 25:101184.
34. Gabardo RS, de Carvalho Cotre DS, Arias MJL, Moisés MP, Ferreira BTM, Samulewski RB, Hinestroza JP, Bezerra FM (2022) Surface Modification of Polyester Fabrics by Ozone and its Effect on Colouration Using Disperse Dyes: A Recent Study. Research Aspects in Chemical and Materials Sciences 4:32-51. <https://doi.org/10.3390/ma14133492>
35. Yiğit İ (2017) Aşındırma Baskıda Ozon Kullanımı, Doctoral Dissertation. Bursa Uludağ University, Turkey.
36. Yiğit I, Eren S, Eren HA (2018) Ozone utilisation for discharge printing of reactive dyed cotton. Coloration Technology 134(1):13-23.
37. Prorokova NP, Kumeeva TY, Nikitin LN (2012) Ethylene terephthalate oligomers in the processes of modification of polyester fabrics in supercritical carbon dioxide. Russian Journal of Physical Chemistry B, 6:827-833.
38. Lou J, Ren L, Yuan J, Xu J, Gu Z, Fan X (2023) Mechanism and application of ozane fading: Oxidative decolorization of dispersed dyes and waste-dyed polyester fabrics. Coloration Technology 139(3):338-349.



Araştırma Makalesi

**Journal of Innovative Engineering
and Natural Science**

(Yenilikçi Mühendislik ve Doğa Bilimleri Dergisi)

<https://dergipark.org.tr/en/pub/jiens>

Parametric study on the assessment of the local buckling behavior of perforated square hollow sections with non-uniform wall thickness under axial compression

Mehmet Akif Dunder ^{a,*} Mirali Nuraliyev ^{a,*}

^a *Yozgat Bozok University, College of Engineering, Mechanical Engineering Department, 66100, Yozgat/Turkey.*

ARTICLE INFO

Article history:

Received 28 Nov 2023

Received in revised form 17 Jan 2023

Accepted 3 Feb 2023

Available online

Keywords:

Local stability

Square hollow section (SHS)

Circular web openings

Perforations

Axial compression

Local buckling coefficients

Finite element analysis

ABSTRACT

The aim of this rigorous parametric study is to explore the influence of perforations on the local buckling behavior of square hollow sections (SHSs) possessing non-uniform wall thickness. A finite element procedure followed in the current study has been first validated against existing test results documented for the local buckling behavior of the perforated SHS with uniform web and flange segment thickness under axial compression. The linear elastic eigenvalue buckling and elastoplastic buckling analyses have been implemented using the Abaqus engineering finite element code. The verification of the numerical procedure has been achieved by favorably comparing the finite element results with the existing test results in terms of the first local buckling mode shape and load-end shortening curves of the perforated SHS with uniform wall thickness. The verified numerical procedure has been applied to the problem of finding the perforation effect on the local buckling response of the SHS with non-uniform thickness. Finite element analyses have been performed for four various web width-to-perforation diameter ratios ranging from 0.3 to 0.9. Finite element analysis results have revealed that the presence of perforations does not influence the local buckling mode shape of the SHS but considerably affects the critical local buckling loads. The results have put forth that increasing perforation diameter leads to a more pronounced and drastic decrease in the critical local buckling load. The outcomes of the study have also shown that the critical post-buckling load of the SHS with non-uniform wall thickness is less susceptible to perforations compared to the SHS with uniform wall thickness. The results obtained in the context of this parametric study have been made available to practical engineering for use in actual design of the perforated SHSs.

I. INTRODUCTION

Square hollow sections (SHSs) have been receiving a great deal of attention for use as load-carrying components in a broad range of application fields, including construction and automotive, due to their many promising mechanical advantages over solid sections, such as a higher strength-to-weight ratio [1–6]. This important mechanical quality offered by SHSs makes them very ideal for use in specific applications where high strength with low weight is required [7]. As with other hollow section members possessing different section shapes including rectangular and circular, understanding their failure mechanism under loads is highly imperative for reliable design. The robust design of SHSs is generally achieved by considering both adequate-strength and local stability requirements in a balanced way [8–11]. Taking into account the adequate-strength criterion alone can lead the SHS to suffer local buckling prior to reaching its maximum load-carrying capacity, which brings additional material cost [8, 12]. In other words, a critical elastic local buckling load of the SHS needs to be considered its collapse load since the SHS cannot sustain any additional load after undergoing local elastic buckling [13–15].

*Corresponding Author: Tel: +90-544-463-4075, e-mail: m.akif.dunder@yobu.edu.tr

The use of cold-formed steel SHSs as primary load-carrying components in numerous application fields has been increasing steeply due to their high strength and high stiffness -to- weight ratios compared to hot-formed SHSs [3, 16–19]. The key point of the local stability-based design of cold-formed steel SHSs is to first understand the influence of the cold-forming process on material attributes and then to reproduce their non-linear stress-strain curves by using a suitable material model [1, 3, 20, 21]. In general, cold-forming leads to a considerable increase in the yield and ultimate strengths of the steel but a significant decrease in its ductility [3, 5, 22–24]. Especially, the corner segments of SHSs undergo extremely large plastic deformations due to their constricted corner radius during the cold-forming process. This larger plastic deformation results in higher yield and ultimate strengths with less ductility in comparison in the corner coupons in comparison with the flat coupons of SHSs [3, 5, 25, 26]. Up to the present time, a considerable number of material models have been developed to describe the non-linear stress-strain behaviors of cold-formed steels [3, 27–29]. Among them, a constitutive expression developed by Ramberg and Osgood [27] is considered the most notable material model to specify the mechanical characteristics of cold-formed steels.

As reported by a significant number of researchers, thin-walled cold-formed SHSs are susceptible to global and local elastic buckling as well as post-buckling [30–32]. This is mainly due to the inherent weakness of the thin-walled SHS [30]. Beyond this inherent weakness, their sophisticated local buckling failure modes induced by different loading configurations, like axial compression, bending, and combined axial compression and bending make their satisfactory prediction of the local buckling and post-buckling behaviors very difficult [30]. American Iron and Steel Institute's Direct Strength Method (DSM) and Finite Strip Model (FSM) are the two common approaches that take into account the local elastic buckling properties for the specification of the local stability limit of the thin-walled structural members [14, 32–35]. In order to calculate the critical local elastic buckling stress of the box sections with uniform wall thickness, analytical expressions defining the local buckling coefficients have been developed and reported for the different cross-section dimensions (width-to-height ratio) and different loading configurations including axial compression, bending, biaxial bending and combined axial compression and bending [14, 15, 35]. One of the most notable studies has also documented the local buckling mode shapes of the box sections for various types of loads [14]. Note that the local buckling coefficients and local buckling mode shapes reported are valid for the box sections possessing uniform thickness. Interestingly, the lack of analytical expression that describes the local buckling coefficients of SHS with non-uniform wall segment thickness for specific loading configurations such as major axis bending, minor axis bending, and bi-axial bending makes finite element analyses a powerful tool to deal with these types of unique local stability problems. For the axial compression loading case, only one exploratory study has reported the local buckling coefficients of SHS possessing different web and flange thicknesses [36]. Apart from the inexistence of an analytical solution for the calculation of local buckling coefficients of SHSs with unequal wall thickness, perforations can sometimes be placed on SHSs for connection or aesthetic purposes, which makes their local stability analysis more difficult in terms of theoretical aspects [26, 32, 37]. In other words, none of the aforementioned models (DSM and FSM) can explicitly handle the imperfections or discontinuities induced by perforations [37]. In this case, finite element analyses need to be applied to the problem of solving the local buckling behaviors of the perforated SHSs [26, 32, 37]. A finite element analysis is very useful for local buckling studies involving geometric imperfections caused by holes.

Considerable attention has been paid to comprehending the impact of imperfections generated by cut-out holes, cracks, damage, and delamination on the mechanical behaviors of various types of materials such as metal, composites, and functionally graded materials (FGMs) [38–42]. From those studies, it has been deduced that the numerical modeling of the formations of geometric imperfections in composites and FGMs is a harder task than the metallic materials due to their non-symmetrical property variations [39, 41] and this research topic still attracts great attention.

In essence, a deep understanding of the local buckling and post-buckling behavior of SHSs as well as comprehending the perforations effect on their local stability is of great importance to the industry in terms of material savings. In order to gain a deep insight into the circular perforation effect on the local buckling behavior of rectangular plates from which SHS are constituted, a considerable number of exploratory studies have been dedicated so far [43–47]. Those studies have reported that the local stability of the rectangular plates is adversely influenced by the presence of circular perforations, and this unfavorable effect becomes more evident with increasing circular perforation diameter. Parametric studies carried out on the perforated plates have concluded that a decrease observed in the critical local buckling load is mainly due to the weakened cross-section of the plates resulting from the circular openings [48–50]. One of the most noteworthy outcomes has also been reported that the critical local buckling stress might enhance with increasing the circular opening diameter beyond a certain limit as a result of the redistribution of stresses in the plates [48–50]. Furthermore, a notable finite element study has put forth that the plate with a circular perforation offers a higher critical local buckling load than the plate with a square perforation [51]. Aside from the perforated plates, the effects of perforations possessing different shapes (circular, square, or rectangular) on the local buckling behavior of thin-walled structures with different shapes (circular, rectangular, and square) have been examined [52–57]. A notable parametric study has focused on investigating the effects of cut-outs with different shapes, including square, rectangular, and circular on the local buckling behavior of an axially-loaded circular tube [53]. In addition to the mentioned perforation shapes, the location of the holes and the number of holes have been assessed employing finite element analyses [53]. This study has shown that the local buckling failure mode of the circular tube is independent of the shape perforation. It has also been concluded that the cylindrical thin-walled tube with a circular perforation of a diameter identical to the width of the square cut-out sustains a similar buckling load before collapse [53]. The study has also revealed that the critical local buckling load of the circular thin-walled tube decreases with increasing perforations size and the number of perforations but is not affected pronouncedly by the location of perforations in the structure [53]. Similar results related to the effect of perforation location have also been reported by a comprehensive parametric study carried out on cold-formed SHS with equal wall segment thickness under axial compression [26]. Albeit a higher local buckling strength offered by the hot-formed SHS under axial compression, paying the larger price for the hot-formed SHS compared to its equivalent cold-formed SHS negates the advantage of the hot-formed SHS in terms of local buckling resistance [58]. Opposite to the parametric studies [26, 53], a parametric study centered on examining the impact of a single circular opening on the local buckling behavior of the circular tube, made of a lean duplex stainless steel, has shown that the location of the opening has a considerable influence on the local buckling load and a maximum decrease in the local buckling load of the circular tube takes place when the single circular opening is located at mid-height of the structure [57]. Nevertheless, in contrast to the circular thin-walled tube, a square cut-out impairs the local buckling load capacity of SHS more severely than the hexagon and circular perforations of the

same size [26]. The effect of the presence of perforations on the local buckling behavior of the lipped channel section on the local has been studied by performing parametric studies [55].

The literature review documented above clearly indicates that the parametric studies primarily focused on examining the local buckling behavior of perforated plates and circular thin-walled tubes. A few parametric studies have attempted to provide a better understanding of the effect of circular perforations on the local buckling parameters of the cold-formed SHS subject to axial compression, including the critical local buckling load and local buckling failure mode. Nevertheless, the parametric studies carried out on the cold-formed SHS are limited to the SHSs with equal wall segment thickness. In the literature, there is a lack of parametric studies addressing the effect of circular perforations on the local buckling behavior of SHSs with unequal wall segment thicknesses.

In order to fill the above deficiency noticed in the literature, this parametric study has been thereby devoted to endeavoring the circular perforation effect on the local buckling behavior of cold-formed SHS with unequal wall thickness subject to axial compression through finite element analyses. To this end, finite element analyses have been implemented using the Abaqus engineering finite element software. Two various finite element analyses including linear elastic eigenvalue and post-buckling have been performed on the perforated SHS. Local buckling failure modes extracted from the linear elastic eigenvalue buckling simulations have been successfully introduced to the finite element model of the post-buckling. Results obtained from the numerical analysis have been clearly presented and well-documented. In essence, this study actually has explored the perforation effects on the local stability performance of the SHS with non-uniform wall thickness for the first time.

II. THEORETICAL BACKGROUND

In the case of the square hollow section (SHS) illustrated in Fig.1, an associated local buckling mode is obtained without displacements of the adjacent of the web and flange segments [14, 15]. In other words, the influence of rotational constraints provided by the adjacent walls is not taken into account in calculating the local buckling stress. This actually signifies that each wall segment can suffer from buckling independently. The calculation of the critical stress for local instability involves the geometric dimensions of SHS, material properties, and local buckling coefficients.

In terms of geometric dimensions, elastic material properties, and local buckling coefficient, the critical stress for local instability can be described as follows [14, 15]:

$$\sigma_{cr} = k_{\sigma} \frac{\pi^2 E}{12(1-\nu)^2} \left(\frac{t}{b}\right)^2 \quad (1)$$

where σ_{cr} is the critical local buckling stress. E and ν represents the elastic modulus and Poisson's ratio, respectively. t and b are the associated flange or web thickness and its thickness, respectively.

Assuming that the critical buckling stress at the mid-points of the web and flange adjacent is equal, the expression given in Eq. (1) can be rearranged as given below.

$$\sigma_{cr} = k_w \frac{\pi^2 E}{12(1-\nu)^2} \left(\frac{t_w}{h_w}\right)^2 = k_f \frac{\pi^2 E}{12(1-\nu)^2} \left(\frac{t_f}{b_f}\right)^2 \tag{2}$$

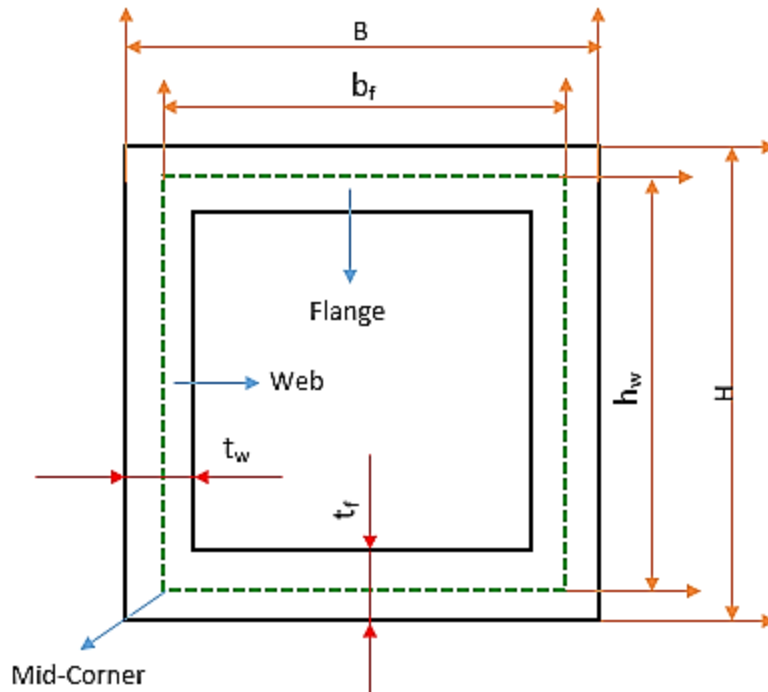


Figure 1. Cross-section of SHS with uniform flange and web thickness

Herein, k_w and k_f denote the local buckling coefficient for the web and flange, respectively. Note that these local buckling coefficients vary significantly based on the geometric dimensions of SHS as well as a loading configuration.

The thickness of flange and web segments is represented by t_w and t_f , respectively. The parameters of h_w and b_f can be computed using the following expressions.

$$h_w = H - t_f \tag{3}$$

$$b_f = B - t_w \tag{4}$$

where t_w and t_f are the web and flange thickness, respectively. H and B denote the web width and flange width, respectively.

When the web thickness is equal to the flange thickness ($t_f = t_w$), the relation between k_w and k_f can readily be extracted from Eq. (1) as given below.

$$k_f = k_w \left(\frac{b_f}{h_w} \right)^2 \quad (5)$$

In the case of SHS with a uniform thickness, it is known that b_f is equal to h_w ($b_f = h_w$), leading to

$$k_f = k_w \quad (6)$$

The expression presented in Eq.(6) signifies that the local buckling coefficient of web is equal to the local buckling coefficient of flange in the case of SHS possessing uniform wall thickness. However, it is important to underline that the local buckling coefficient differ from a loading configuration to a loading configuration [14, 15, 35]. For the axial compression loading configuration, it is very well known that both k_w and k_f are equal to 4 [14, 35].

If the SHS does not possess the identical wall thickness, Eq. (5) can be rewritten accordingly as given below.

$$k_f = \frac{k_w}{\left(\frac{t_f}{t_w} \right)^2} \quad (7)$$

It is worth emphasizing that the local buckling coefficients for SHS with non-uniform wall thickness have never been reported for the bending loading configuration but they have been made available by the study for use in design applications for the axial compression loading [36]. The buckling mode of SHS possessing uniform wall thickness has been reported for the axial compression case as depicted in Fig.2 but the buckling mode of SHS with non-uniform thickness has never been presented for any loading configuration to date.

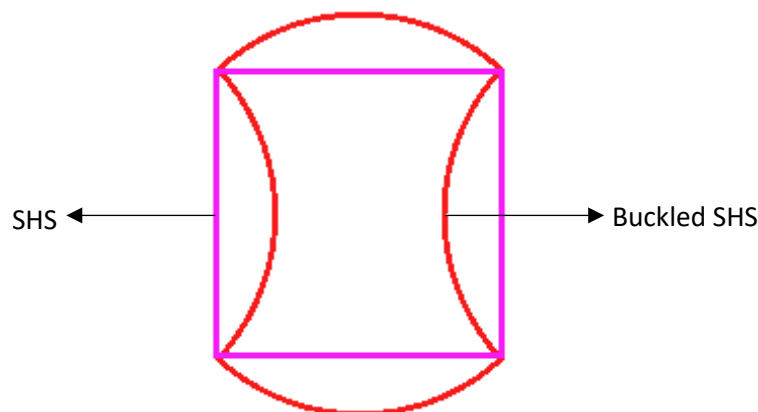


Figure 2. Buckling mode of SHS with uniform wall thickness under axial compression [14]

III. PROBLEM DESCRIPTION

The local buckling problem of the perforated SHS under axial compression addressed to validate the finite element procedure followed in this study is clearly depicted in Fig.3. The local buckling performance of the perforated SHS made of cold-formed YST-310 steel has been explored by conducting axial compression tests. During the mechanical tests, one end of the SHS was fixed and the other end was allowed to move in the loading direction. A detailed description of the experimental setup can be found in the relevant study [26]. The axial compression tests have been conducted of the perforated SHS for three various web width-to-perforation diameter ratios (d/w) ranging from 0.5 to 0.9. During the mechanical tests, load and corresponding end-shortening curves were successfully measured and well documented in the associated study [26]. The complete geometrical specifications of the perforated SHS is tabulated in Table 1.

Table 1. The complete geometrical specifications of the perforated SHS [26, 59]

Cross-Section	B (mm)	$t_w=t_f$ (mm)	L (mm)	r_i (mm)	r_o (mm)	w (mm)	d (mm)	d/w
50x50x2.9d/w0.5	50	2.9	200	2.9	5.8	38.4	19.2	0.5
50x50x2.9d/w0.7	50	2.9	200	2.9	5.8	38.4	26.9	0.7
50x50x2.9d/w0.9	50	2.9	200	2.9	5.8	38.4	34.6	0.9

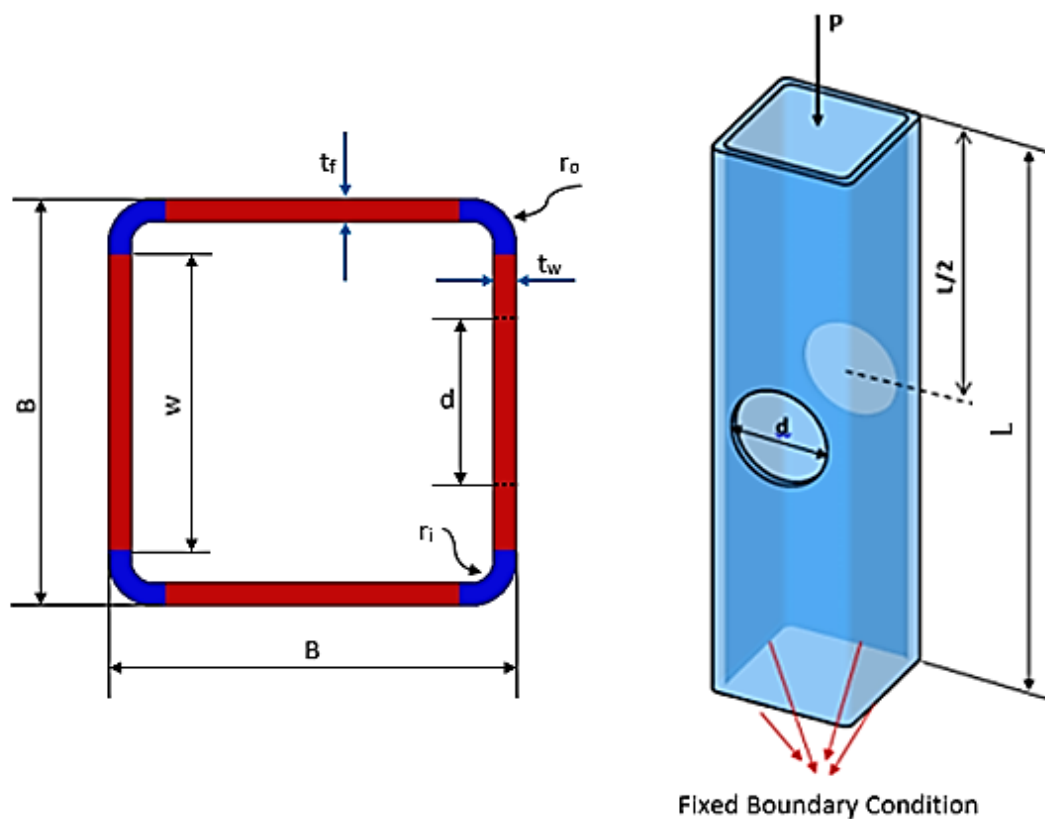


Figure 3. The local buckling problem of the perforated SHS addressed for validation [26]

IV. VALIDATION OF THE FINITE ELEMENT PROCEDURE AND RESULTS

A finite element method has been applied to the problem of predicting the local buckling behavior of the perforated and unperforated SHSs subject to axial compression. Finite element analyses have been implemented using the Abaqus finite element engineering software. Two distinct finite element analyses including linear elastic eigenvalue and elastoplastic, have been performed on the SHS. The first local buckling mode shape extracted from the linear elastic eigenvalue buckling analysis has been introduced as a geometric imperfection to the finite element model of the elastoplastic buckling analysis. The finite element model of the local buckling problem shown in Fig.3 is illustrated in Fig.4. The grid geometry of the SHS has been meshed using the 3-dimensional continuous eight-node element with reduced integration designated C3D8R in Abaqus [60]. The capability of this element type to predict the local buckling behavior of structures has been reported by many studies [61–64]. After studying mesh convergence, an average number of 33600 C3D8R elements have been decided to use in numerical simulations.

As depicted in Fig.4, two reference points have been defined at the geometric centers of both ends and these reference points have been linked to the SHS through kinematic couplings [8, 26, 65]. Boundary conditions and axial load transferred to the SHS by means of the defined kinematic couplings have been imposed on the reference points. While one end of the SHS has been fixed in all directions, the other end has been allowed to move in the loading direction as shown in Fig.4. In order to improve the computational accuracy, the region of the SHS near perforations has been meshed finer than its remaining region.

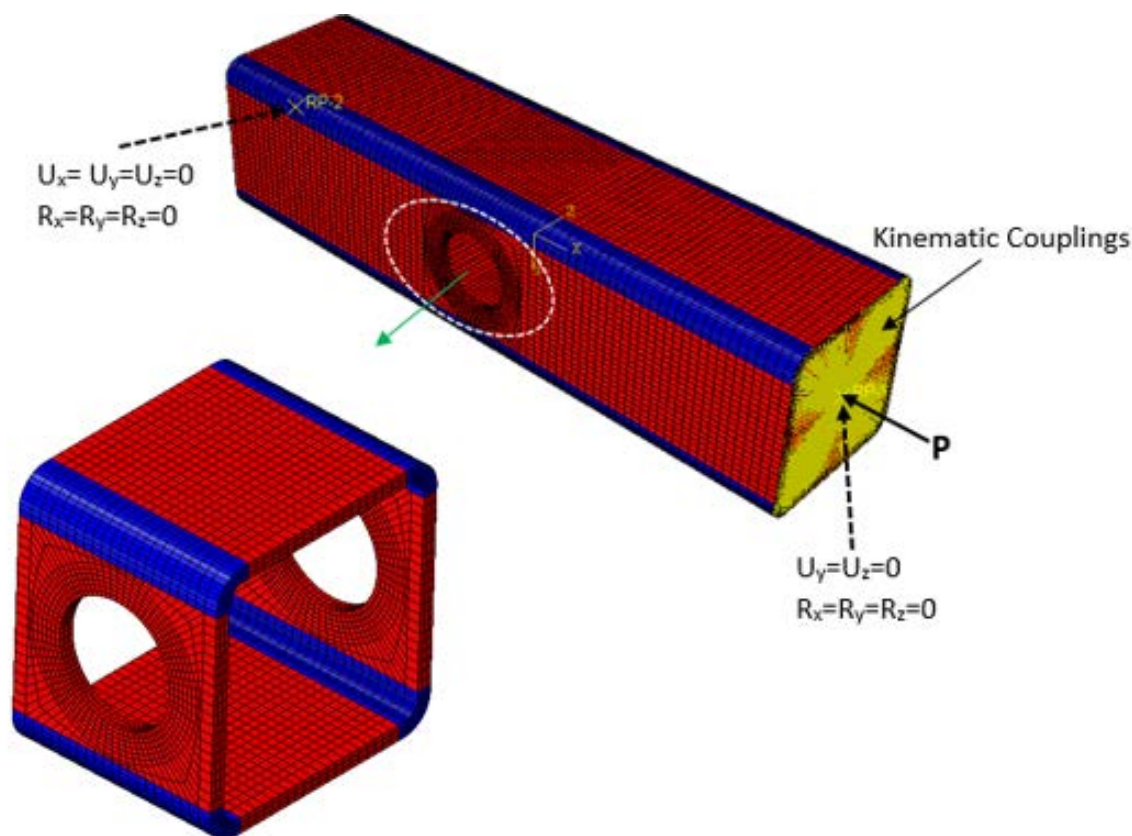


Figure 4. The finite element model of the perforated SHS

In accordance with the studies presented in the relevant literature [5, 8, 26, 65–67], non-linear buckling analyses have been performed using the RIKS method offered by Abaqus. The geometric imperfections obtained from the linear eigenvalue elastic buckling analysis have been successfully incorporated into the finite element model of the non-linear buckling analysis (RIKS). During the non-linear buckling analysis, the axial load has been increased gradually. It is worth stating that the lowest local buckling mode shape has been achieved using the Lanczos eigensolver available in Abaqus. In a consistent manner, the amplitude of local imperfection has been set to $t/100$ in the non-linear buckling analysis [26].

As mentioned earlier, a cold-forming process plays a significant role in the material properties of steel. For the corner coupon and flat coupon of the SHS made of cold-formed YSt-310 steel, the material properties taken from the associated study are tabulated in Table 2.

Table 2. Material properties of the flat and corner coupons of the SHS made of YSt-310 [5, 26]

Region	E (MPa)	σ_y (MPa)	σ_u (MPa)	ϵ_f (%)	n
Flat Coupon	190024	370	446.48	22.56	4.2
Corner Coupon	176191	506	571.53	7.69	2.7

In Table 2, E represents the Young’s modulus. σ_y and σ_u denote the yield strength and ultimate strength, respectively. ϵ_f and n are the fracture strain and a strain hardening exponent, respectively. Note that σ_y is determined by using the 0.2% offset method.

To describe the mechanical behaviors of the flat and corner coupons of the SHS in the numerical simulations, their engineering stress-strain curves have been regenerated using the following expressions developed by Ramberg-Osgood[27].

$$\epsilon = \frac{\sigma}{E} + 0.002\left(\frac{\sigma}{\sigma_y}\right)^n, \quad 0 < \sigma \leq \sigma_y \quad (8)$$

$$\epsilon = \frac{\sigma - \sigma_y}{E_{0,2}} + \left(\epsilon_u - \epsilon_{0,2} - \frac{\sigma_u - \sigma_y}{E_{0,2}} \right) \left(\frac{\sigma - \sigma_y}{\sigma_u - \sigma_y} \right)^m, \quad \sigma > \sigma_y \quad (9)$$

where $E_{0,2}$ is known as the tangent modulus and can be computed using the following expression [3].

$$E_{0,2} = \frac{E}{1 + 0.002n\left(\frac{E}{\sigma_y}\right)} \quad (10)$$

Furthermore, m is the second strain hardening exponent that can be defined for the current case as follows:

$$m = 1 + 2.8 \left(\frac{\sigma_y}{\sigma_u} \right) \quad (11)$$

Finally, the ultimate strain ε_u can be defined as given below[3].

$$\varepsilon_u = 0.6 \left(1 - \frac{\sigma_y}{\sigma_u} \right) \quad (12)$$

Note that the expression given in Eq. (12) is only valid for the flat coupon. The ultimate strain of the corner coupon has been registered from the given engineering stress-strain curve [5].

After reproducing the engineering stress-strain curves by using the above expressions, they have been converted into the true stress-strain curves by using the well-known relations below.

$$\sigma_T = \sigma_{eng} (1 + \varepsilon_{eng}) \quad (13)$$

$$\varepsilon_T = \ln(1 + \varepsilon_{eng}) \quad (14)$$

Herein, σ_T is the true stress and ε_T is the corresponding true strain. In the same manner, σ_{eng} is the engineering stress and ε_{eng} is the corresponding engineering strain.

In order to define the mechanical behaviors of the flat and corner coupons in the finite element analysis, a deformation plasticity model developed based on the Ramberg-Osgood model has been taken into account [68]. An entire stress-strain curve of the work material can be produced by the deformation plasticity model that is generally applicable to the fully plastic analysis of ductile metals.

For the one dimensional case, the deformation plasticity theory is defined as given below.

$$E\varepsilon = \sigma + \alpha \left(\frac{|\sigma|}{\sigma_y} \right)^{(n-1)} \cdot \sigma \quad (15)$$

where σ is the stress and n is the hardening exponent. α represents the yield offset and can be described as follows:

$$\alpha = \frac{E\varepsilon}{\sigma_y} - 1 \quad (16)$$

The deformation plasticity material model parameters calculated for the flat and corner sections of the SHS are documented in Table 3.

Table 3. The deformation plasticity material model parameters calculated for the flat and corner sections

Region	E (MPa)	σ_y (MPa)	α	n
Flat Coupon	190024	370	1.025	13.84
Corner Coupon	176191	506	0.68	8.4

Using Eq. (15) as well as the defined parameters in Table 3, the true stress-strain curves of both coupons have been produced and compared to experimental results, as given in Fig.5 and Fig.6. In essence, the experimental true stress-strain curves of the flat and corner coupons have been reproduced very satisfactorily by the deformation plasticity model; therefore, the parameters documented in Table 3 have been used to determine the mechanical behaviors of both coupons in numerical simulations.

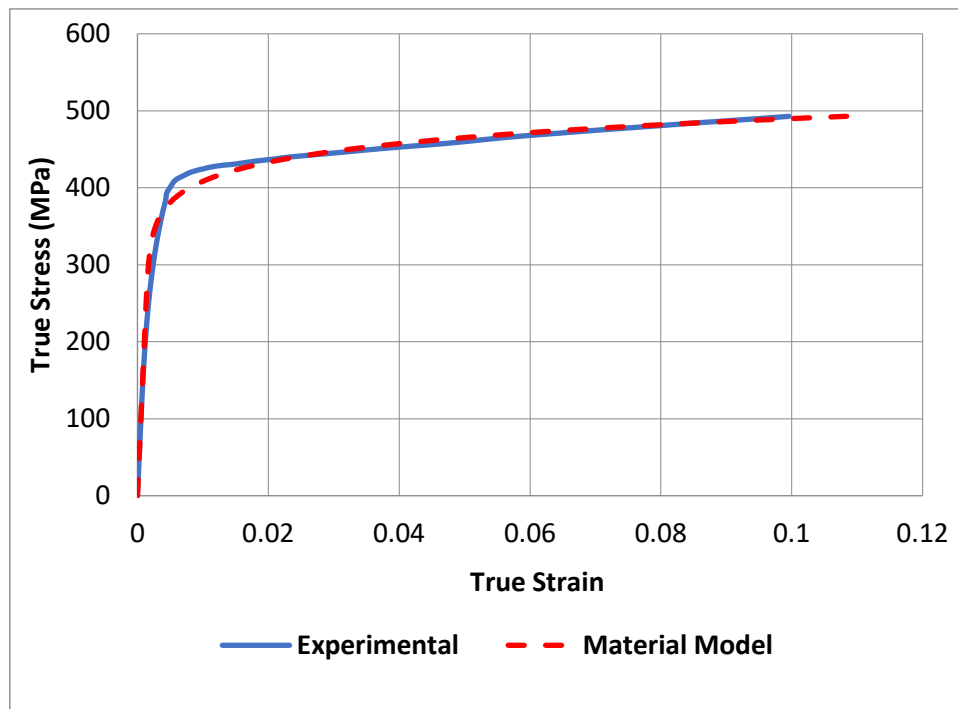


Figure 5. The true stress-strain curve of the flat coupon

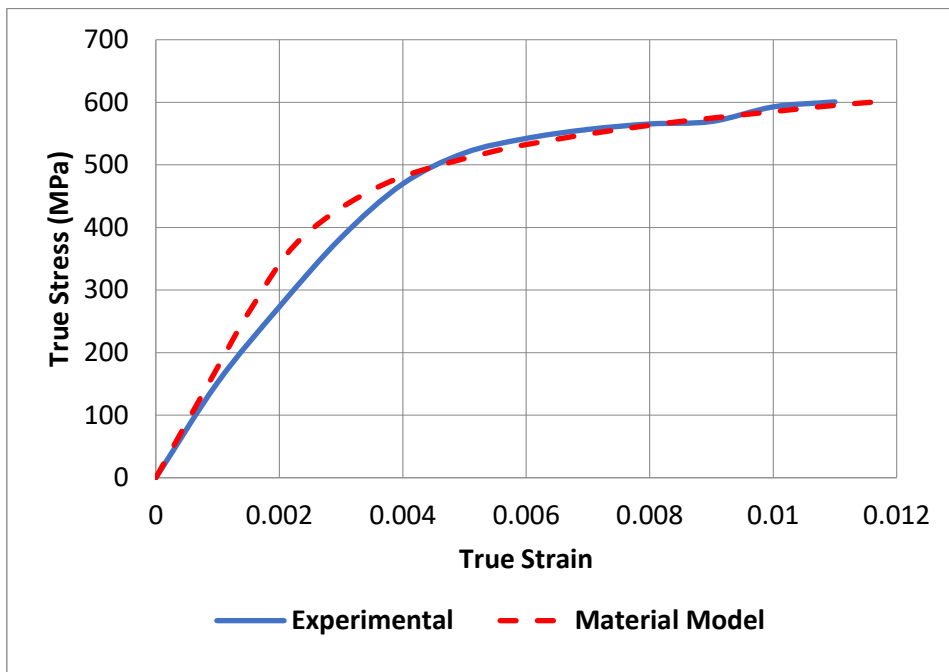


Figure 6. The true stress-strain curve of the corner coupon

The first local buckling mode shape and corresponding critical buckling load of the unperforated SHS extracted from the linear elastic eigenvalue buckling analysis are illustrated in Fig.7.

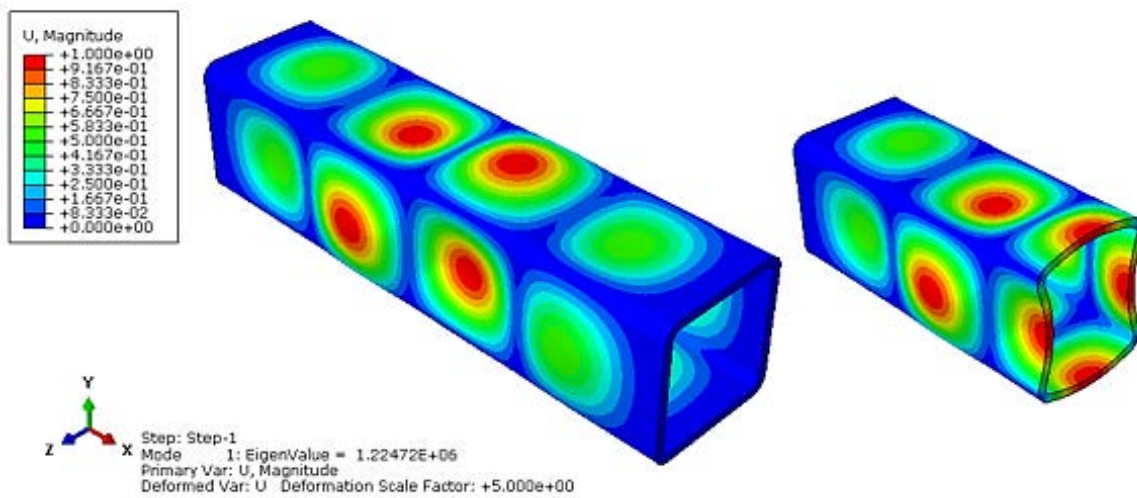


Figure 7. The first local buckling mode shape of the unperforated SHS under axial compression

One important outcome deduced from the results in Fig.7 is that the predicted mode shape is consistent with the theoretically derived mode shape presented in Fig.2. For this case, the critical local buckling load has been predicted to be 1.224×10^6 N. Since the SHS addressed, in this case, is unperforated, calculating its critical local buckling stress and therefore critical local buckling load by using Eq.(2) is possible. Nevertheless, only one Young's modulus appears in Eq. (2) but the flat coupon and corner coupon possess dissimilar Young's modulus as documented in Table 3. To eradicate this issue, an expression to compute an effective Young's modulus has been derived as follows:

The total force, P , acting on the entire cross-section of the SHS can be defined as given below.

$$P = P_f + P_c \quad (17)$$

where P_f and P_c are the acting axial loads on the flat and corner coupons, respectively.

In terms of stress, Eq. (17) can further be rearranged as given below.

$$\sigma_{eff} \cdot A_g = \sigma_f \cdot A_f + \sigma_c \cdot A_c \quad (18)$$

Herein, A_g is the gross-sectional area of the SHS. A_f and A_c are the section area of the flat and corner coupons, respectively.

Dividing both sides of the Eq.(18) with A_g leads to the following relation.

$$\sigma_{eff} = \sigma_f \cdot \frac{A_f}{A_g} + \sigma_c \cdot \frac{A_c}{A_g} \quad (19)$$

The quantities of $\frac{A_f}{A_g}$ and $\frac{A_c}{A_g}$ actually imply the flat coupon area fraction and corner coupon area fraction, respectively.

Defining $v_f = \frac{A_f}{A_g}$ and $v_c = \frac{A_c}{A_g}$ yield the following expression.

$$\sigma_{eff} = \sigma_f \cdot v_f + \sigma_c \cdot v_c \quad (20)$$

Note that $v_f + v_c = 1$.

Taking into account the well-known relation, the expression given in Eq. (20) can be rewritten as follows:

$$E_{eff} \cdot \varepsilon = E_f \cdot v_f \cdot \varepsilon_f + E_c \cdot v_c \cdot \varepsilon_c \quad (21)$$

where ε is the total strain. ε_f and ε_c are the strains sustained by flange coupon and corner coupon, respectively. Furthermore, E_{eff} denotes the effective Young's modulus and E_f and E_c are the Young's modulus of flat coupon and corner coupon, respectively. Knowing that $\varepsilon = \varepsilon_f = \varepsilon_c$ in the case of axial loading, the expression given in Eq. (21) reduces to

$$E_{eff} = E_f \cdot v_f + E_c \cdot v_c \quad (22)$$

For the current case, $A_g = 524.7 \text{ mm}^2$, $A_f = 445.44 \text{ mm}^2$ and $A_c = 79.26 \text{ mm}^2$ which leads to $v_f = 0.85$ and $v_c = 0.15$.

The effective modulus can readily be calculated as given below.

$$E_{eff} = 190024 \times 0.85 + 176191 \times 0.1 = 187949 \text{ MPa} \quad (23)$$

In terms of E_{eff} , Eq.(2) can be rearranged as given below.

$$\sigma_{cr} = k_w \frac{\pi^2 E_{eff}}{12(1-\nu)^2} \left(\frac{t_w}{h_w}\right)^2 = k_f \frac{\pi^2 E_{eff}}{12(1-\nu)^2} \left(\frac{t_f}{b_f}\right)^2 \quad (24)$$

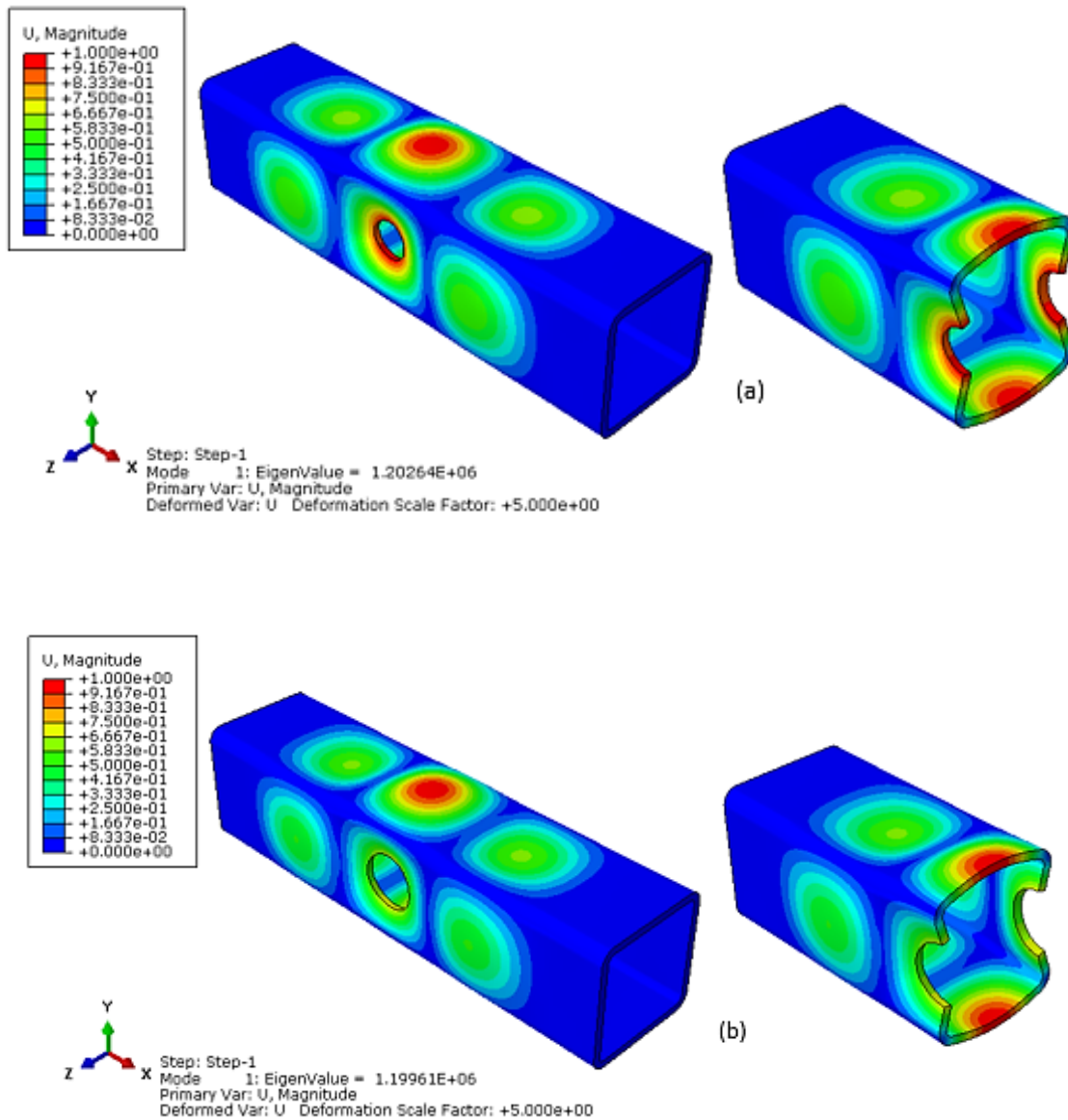
As reported previously, $k_w = k_f = 4$, $t_w = 2.9 \text{ mm}$ (Table 1) and $h_w = 47.1 \text{ mm}$.

Substituting the above quantities into Eq.(24) leads to $\sigma_{cr} = 2573 \text{ MPa}$. The critical local buckling load can be computed using the following expression.

$$P_{cr} = \sigma_{cr} \times A_g = 2573 \times 524.7 = 1.35 \times 10^6 \text{ N} \tag{25}$$

The critical local buckling load has been predicted to be $1.224 \times 10^6 \text{ N}$ by the finite element analysis. The error ratio between numerical and theoretical results has found to be 9.3%. This relatively high error ratio can be attributed to the neglect of the effect of round corners in the theoretical calculations. In essence, obtaining an acceptable error ratio in terms of the critical local buckling load as well as achieving a consistent failure mode shape are actually the confirmation of the linear elastic buckling simulations.

The linear elastic eigenvalue analysis results obtained for the perforated SHS with different with-to-perforation diameter ratios are illustrated in Fig.8.



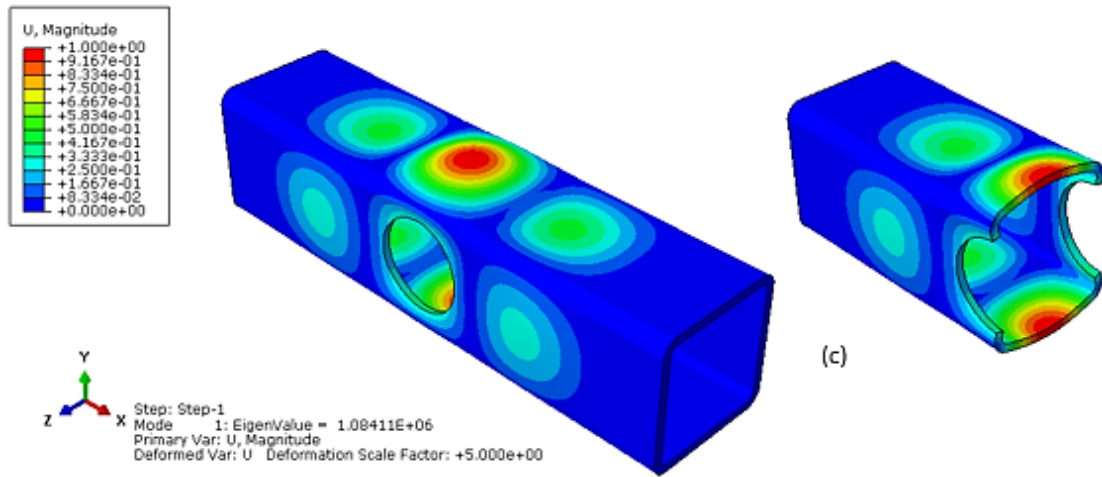


Figure 8. The first local buckling mode shape of the perforated SHS for different d/w ratios, (a) d/w=0.5, (b) d/w=0.7, and (c) d/w=0.9

As can be deduced from the results in Fig.8, the perforations for given various web width-to-perforation diameter ratios do not influence the first local buckling mode shape of the SHS. In other words, the perforated SHS displays the identical local buckling failure mode shape of the unperforated SHS. Nevertheless, the critical local buckling load is adversely influenced by the presence of perforations, as presented in Fig.9.

As seen in Fig.9, the critical local buckling load decreases significantly with increasing perforation diameter. Especially, a very drastic drop in the critical local buckling load is taken place when the ratio (d/w) is larger than 0.7.

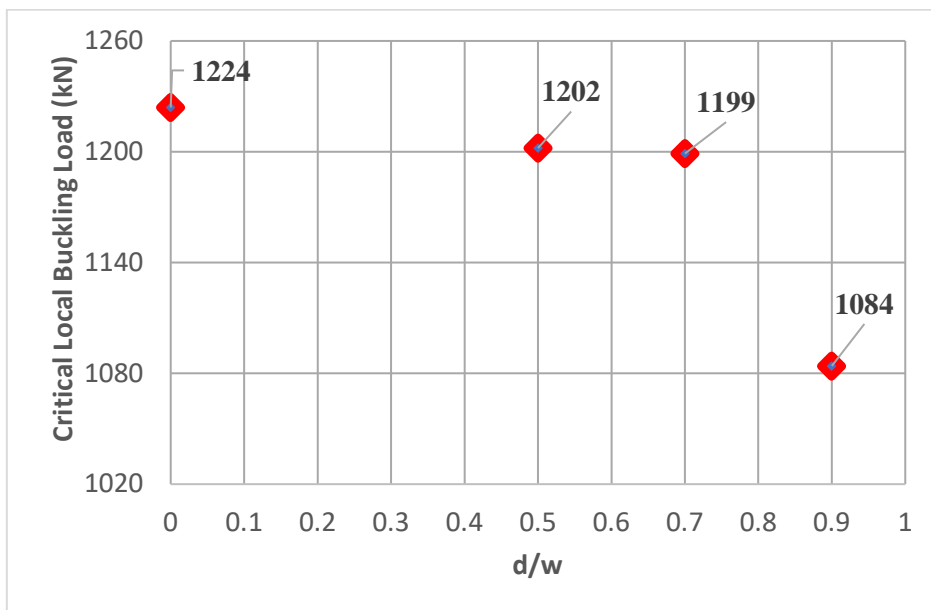


Figure 9. The variation of critical local buckling load with d/w

To further validate the finite element procedure followed in this study, the results obtained from the elastoplastic buckling analysis have been compared to the actual test results in terms of failure mode shape and load-end shortening curves.

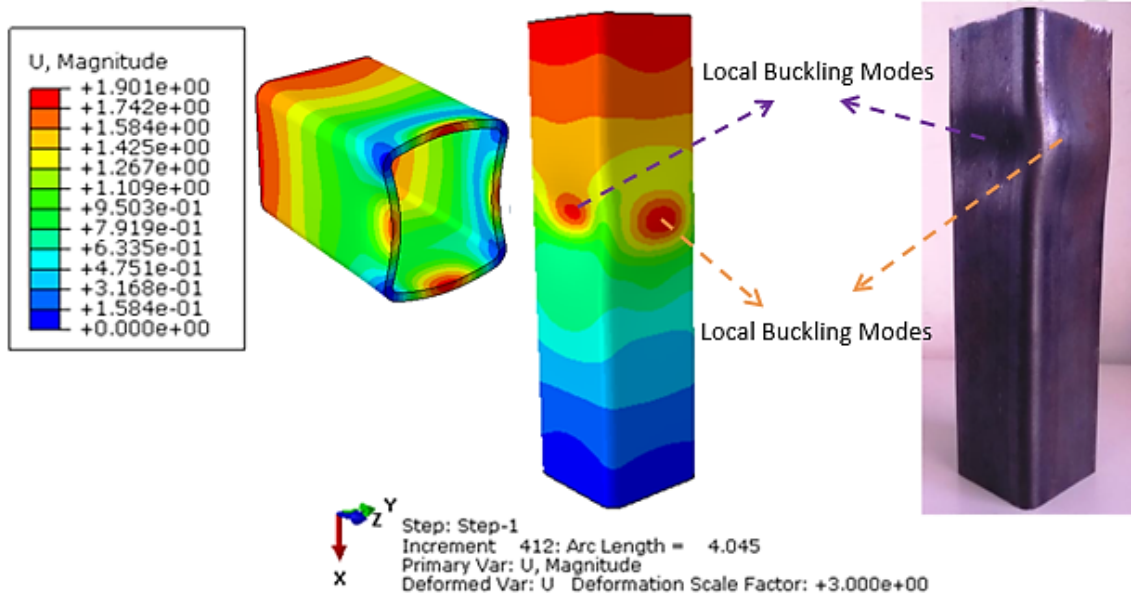


Figure 10. Comparison of the numerical results of the unperforated SHS with the experimental results in terms of local buckling mode shape [5]

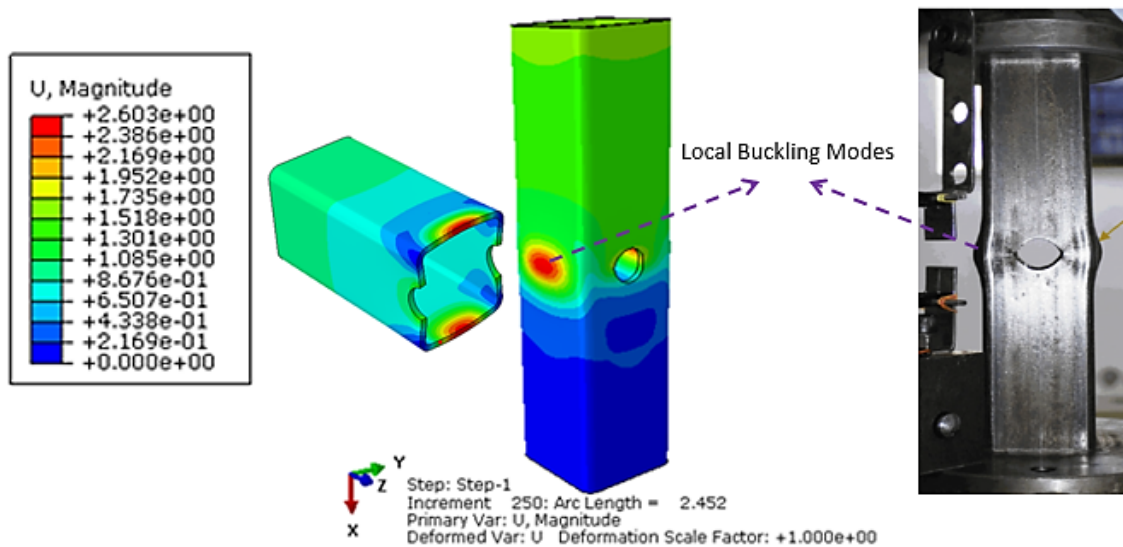


Figure 11. Comparison of the numerical results of the perforated SHS with the experimental results in terms of local buckling mode shape, ($d/w=0.5$) [26]

The local buckling failure modes extracted from the elastoplastic numerical analyses have been favorably compared to the experimental results for the unperforated SHS and perforated SHS ($d/w=0.5$) as presented in Fig. 10 and Fig.11, respectively. In terms of the local buckling modes, a very good agreement has been achieved between numerical and experimental results. Due to the lack of experimental outcomes showing the local buckling failure shapes of the perforated SHS with other ratios ($d/w=0.7$ and $d/w=0.9$), only the finite element results have been presented for the mentioned ratios, as shown in Fig.12(a) and Fig.12(b), respectively.

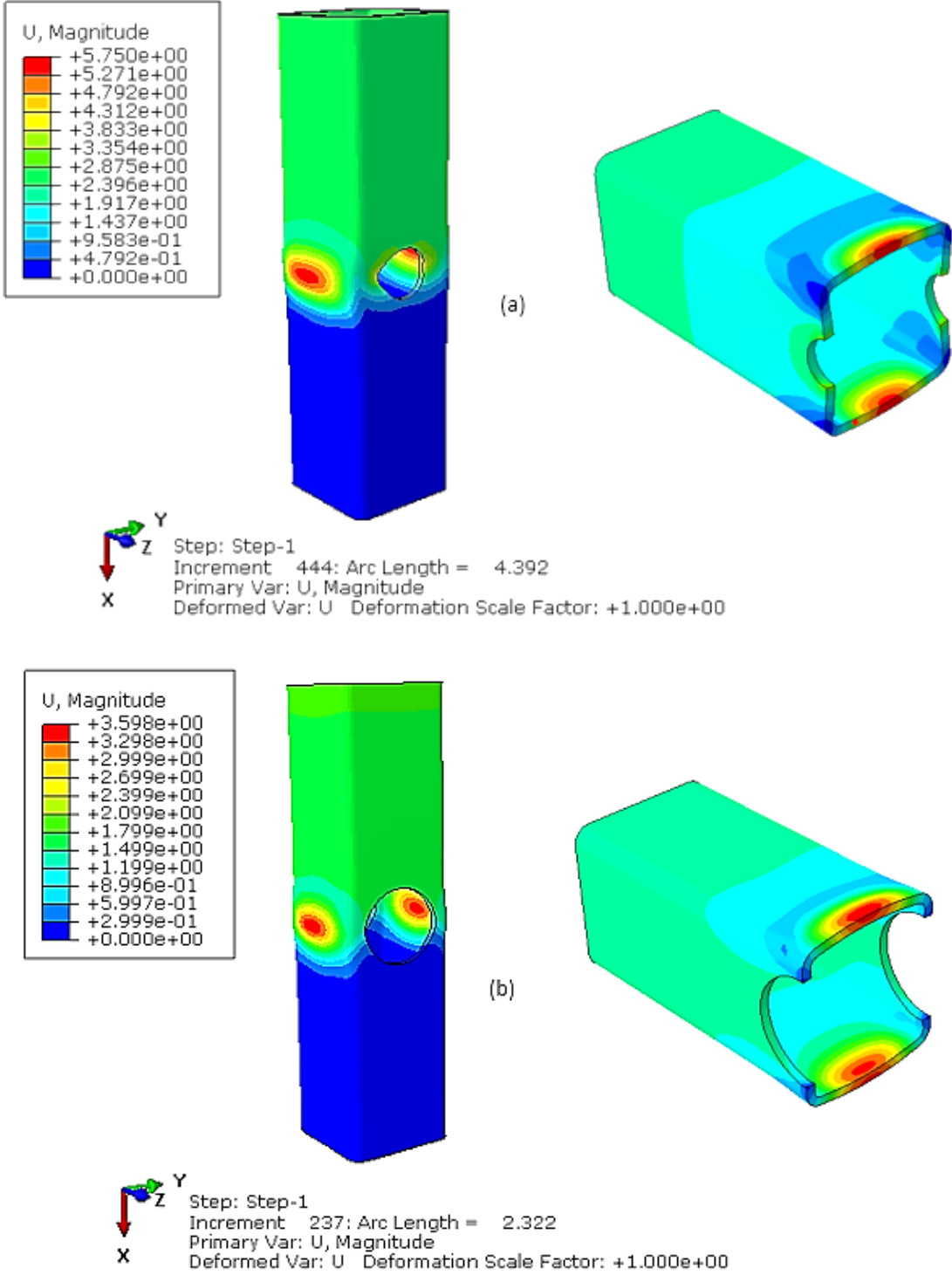


Figure 12. The predicted local buckling mode shape results for different d/w ratios, (a) $d/w=0.7$ and (b) $d/w=0.9$

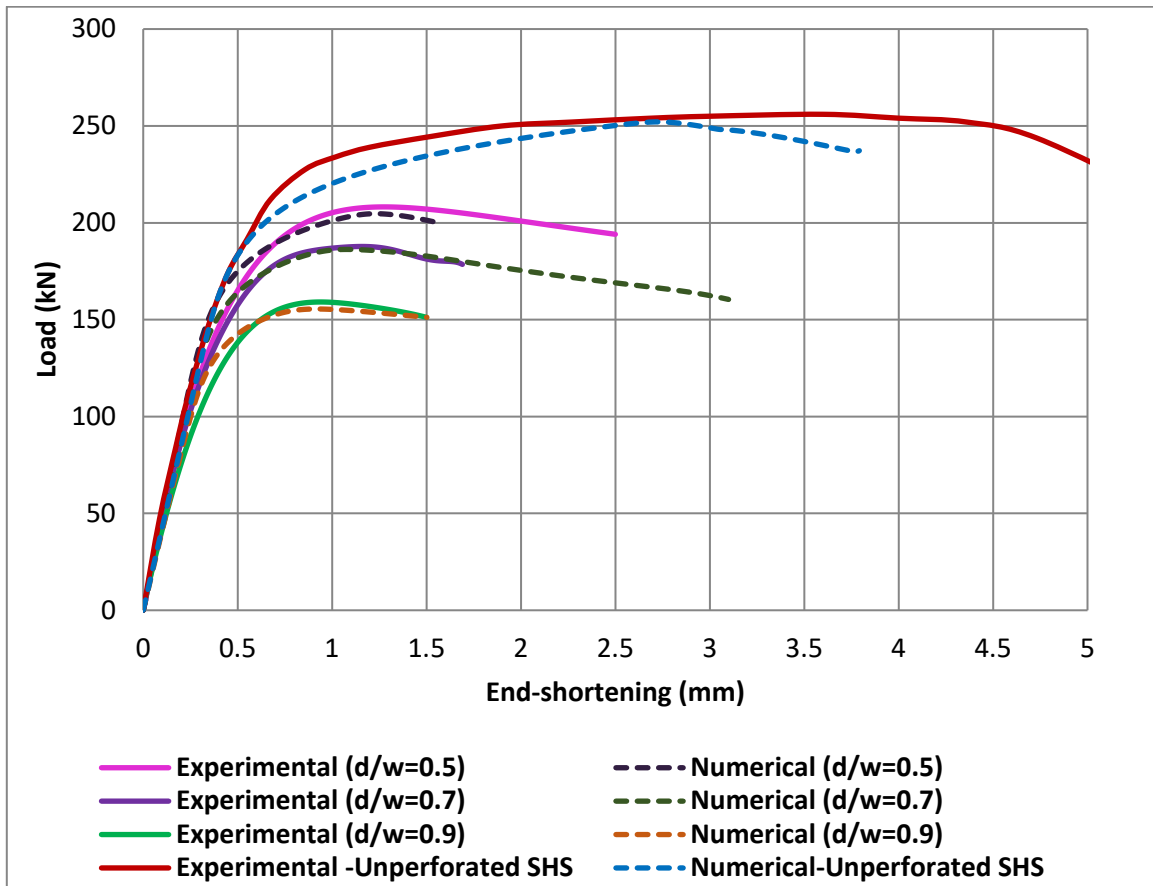


Figure 13. Comparisons of the predicted and measure results for unperforated and perforated SHS with different d/w ratios [5, 26]

As observed in the linear elastic eigenvalue buckling analysis results, the given d/w ratios also do not impact the local buckling mode shape of the SHS extracted from the elastoplastic buckling analyses, as shown in Fig.12 (a) and Fig.12 (b). However, the critical post-buckling load is negatively affected by the perforations. The adverse effect of the perforations becomes more pronounced while increasing perforation diameter as presented in Fig.13. In terms of the critical post-buckling load and corresponding end-shortening, the measurements have been compared to the predictions, as illustrated in Fig.13. As presented in Fig.13, the predicted results have been found to be in a very good agreement with the measurements. In essence, the results obtained from both linear elastic eigenvalue and elastoplastic local buckling analyses confirm the finite element procedure followed in the current study. According to the outcomes obtained in the context of this study, the deformation plasticity model developed based on Ramberg-Osgood [26] constitutive model can be recommended to describe the mechanical behavior of the cold-formed metals, especially for the ductile metals with small displacements.

V. PARAMETRIC STUDY

After validating the finite element procedure by achieving a good correlation between experimental and numerical results in terms of the local buckling mode shapes and the critical local buckling load-end-shortening

curves, the same simulations have been performed on the perforated SHS possessing non-uniform web and flange thicknesses. This parametric study is actually the first study that explores the effect of perforations on the local stability of the SHS with non-uniform wall thickness. The geometric specifications of the SHS addressed in the finite element analyses are tabulated in Table 4.

Based on the experience gained from the benchmark study [26], the effects of circular web openings on the local buckling behavior of SHS with unequal wall segment thickness have been explored for four distinct circular perforation diameters including 11.5 mm, 19.2 mm, 26.9 mm, and 34.6 mm, as reported in Table 4. Here again, in accordance with the literature [26], the circular web openings have been assumed to be present at the geometric center of the two web segments which is the worst-location scenario for the susceptibility of the local stability of SHS subject to axial compression [26]. Local buckling evaluations have been made here based on the ratio of the circular web opening diameter (d) to web width (w), rather than circular perforation diameter (d) for simplicity. The complete geometrical specifications of the SHS taken into consideration in the present parametric study, including web and flange thicknesses, circular web opening diameters, length, and corner inner and outer radius are well-documented in Table 4.

The finite element model of the perforated SHS with non-uniform wall thickness is depicted in Fig.14. The identical boundary and loading conditions imposed in the previous model have also been employed in the finite element model shown in Fig.14. Additionally, the material model parameters tabulated in Table 3 have been taken into account for the determination of the material behaviors of the flat and corner coupons. The elastoplastic local buckling simulations have been carried out for four various d/w ratios ranging from 0.3 to 0.9. Results extracted from the elastoplastic local buckling analyses have been clearly presented and well compared with each other in order to assess the effect of perforation on the local buckling performance of the SHS with non-uniform thickness.

Table 4. The geometric specifications of the perforated SHS addressed in the finite element analysis

Cross-Section	B (mm)	t_w (mm)	t_f (mm)	L (mm)	r_i (mm)	r_o (mm)	w (mm)	d (mm)	d/w
50x50x2.9-1.45 d/w 0.3	50	1.45	2.9	200	2.9	5.8	38.4	11.5	0.3
50x50x2.9-1.45 d/w 0.5	50	1.45	2.9	200	2.9	5.8	38.4	19.2	0.5
50x50x2.9-1.45 d/w 0.7	50	1.45	2.9	200	2.9	5.8	38.4	26.9	0.7
50x50x2.9-1.45 d/w 0.9	50	1.45	2.9	200	2.9	5.8	38.4	34.6	0.9

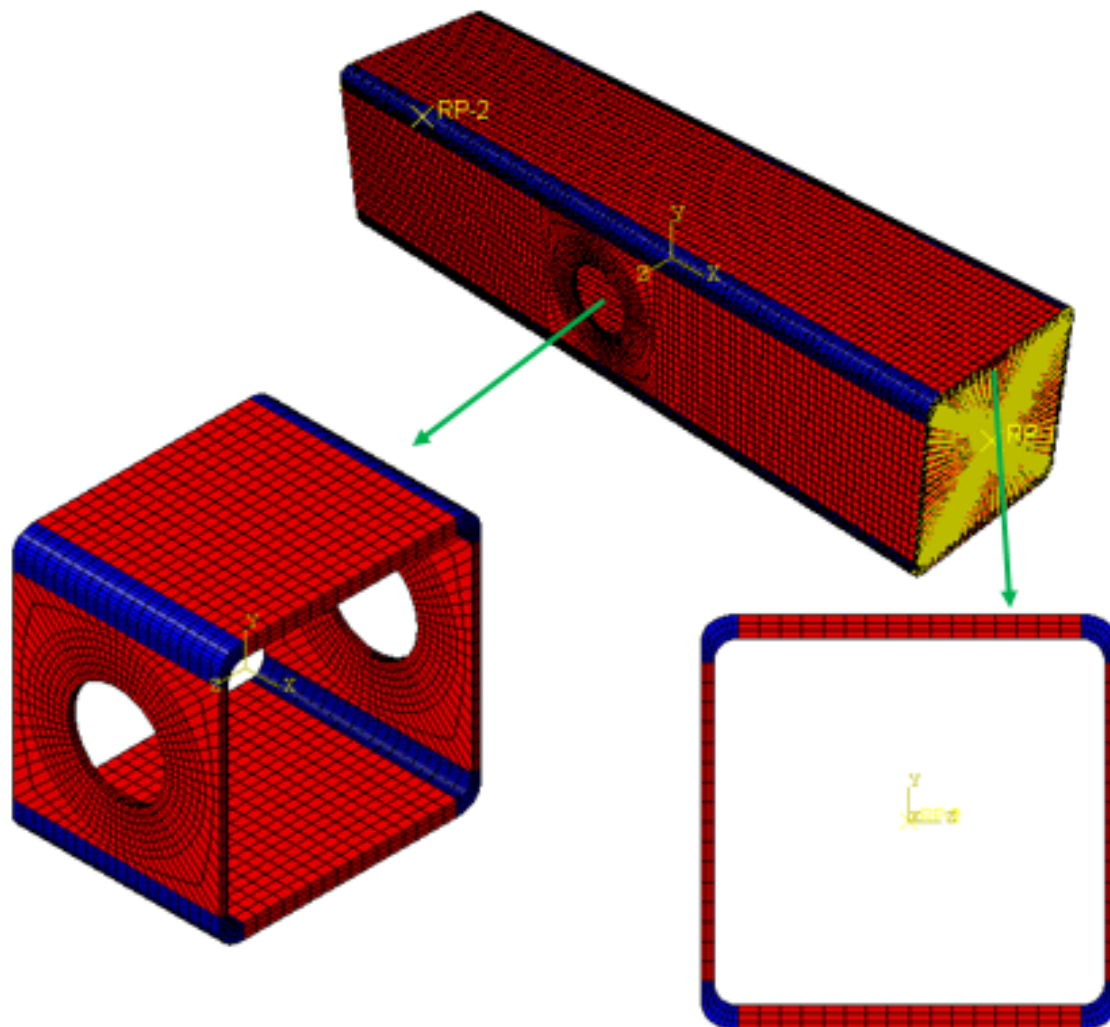


Figure 14. The finite element model of the perforated SHS with non-uniform thickness

The local buckling modes of the unperforated and perforated SHSs with non-uniform wall thickness obtained from the elastoplastic buckling simulations are illustrated in Fig.15. As can be comprehended from the results in Fig.15, perforation diameter possesses an insignificant impact on the local buckling modes of the SHS. Nevertheless, similar to the post-buckling results of the perforated SHS with uniform thickness, the critical post-buckling load decreases considerably with increasing perforation diameter as shown in Fig.15.

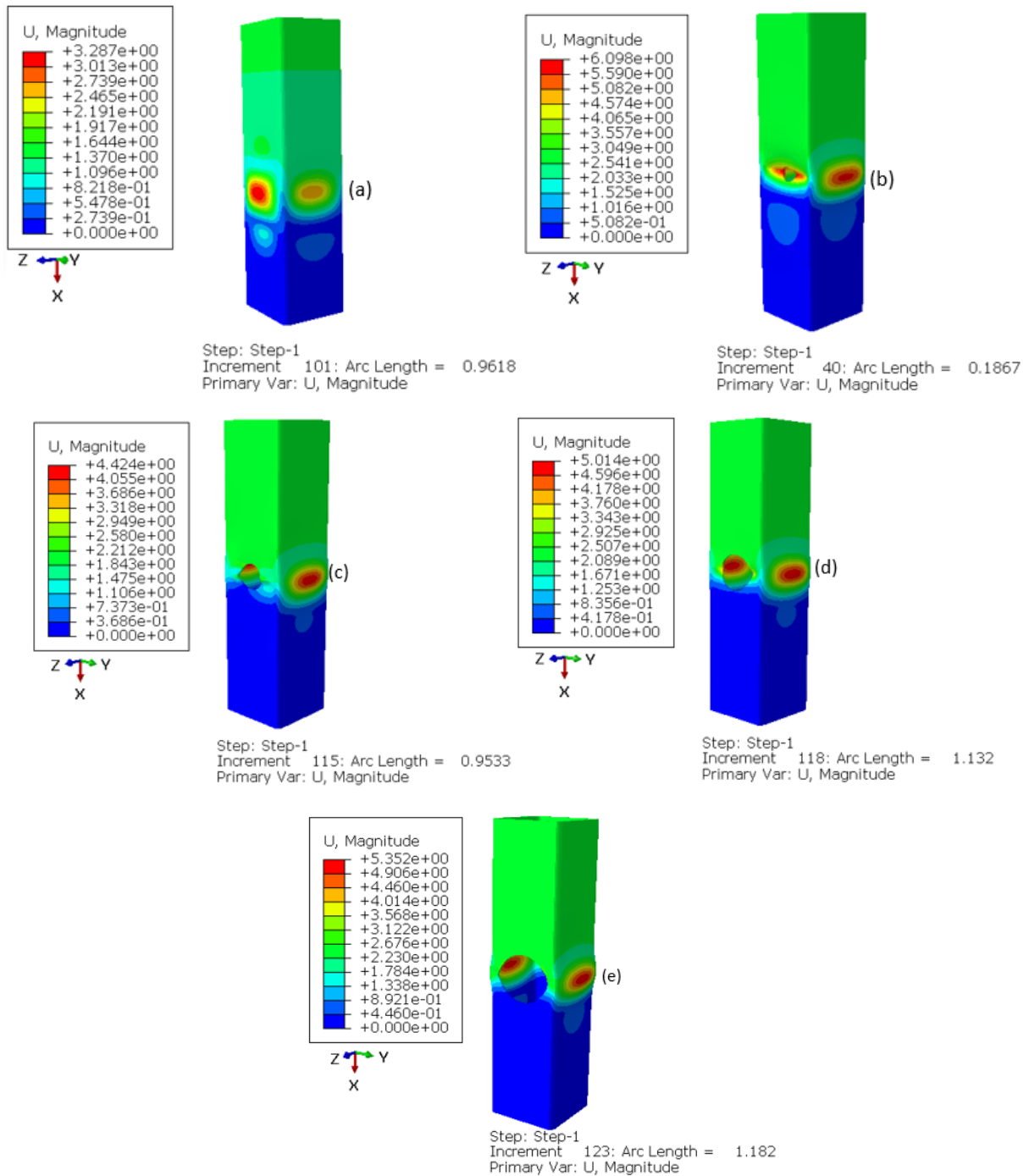


Figure 15. The predicted local buckling modes of the SHS with non-uniform wall thickness for various d/w ratios, (a) $d/w=0$, (b) $d/w=0.3$, (c) $d/w=0.5$, (d) $d/w=0.7$ and (e) $d/w=0.9$

As seen in Fig.16, the unperforated SHS sustains larger plastic deformation prior to reaching its critical post-buckling load compared to the perforated SHS. This is mainly due to the stiffness reduction in the SHS caused by the perforations. Increasing the perforation diameter results in a more pronounced reduction in the stiffness of the SHS.

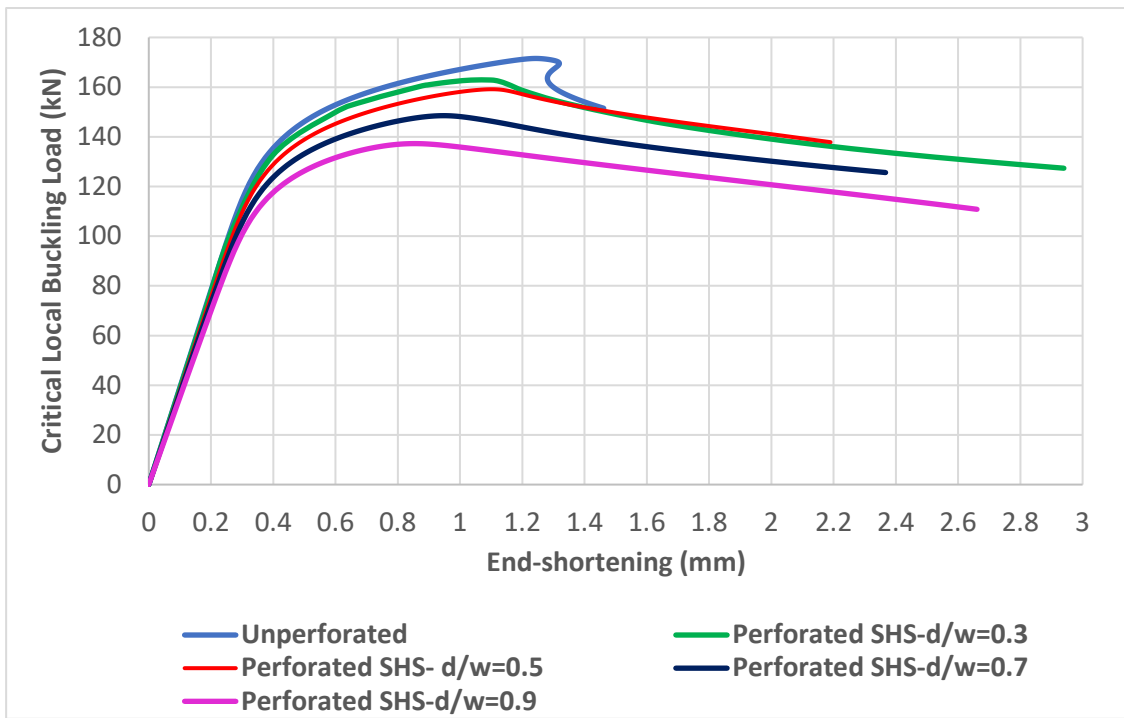


Figure 16. The post-buckling response of the perforated and unperforated SHSs for different d/w ratios under axial compression

In order to gain a deep insight into the effect of perforation on the local buckling response of the SHS possessing uniform and non-uniform wall thicknesses, the local buckling behaviors of the perforated SHS with uniform segment thickness under axial compression are compared to the perforated SHS with non-uniform thickness, as illustrated in Fig.17.

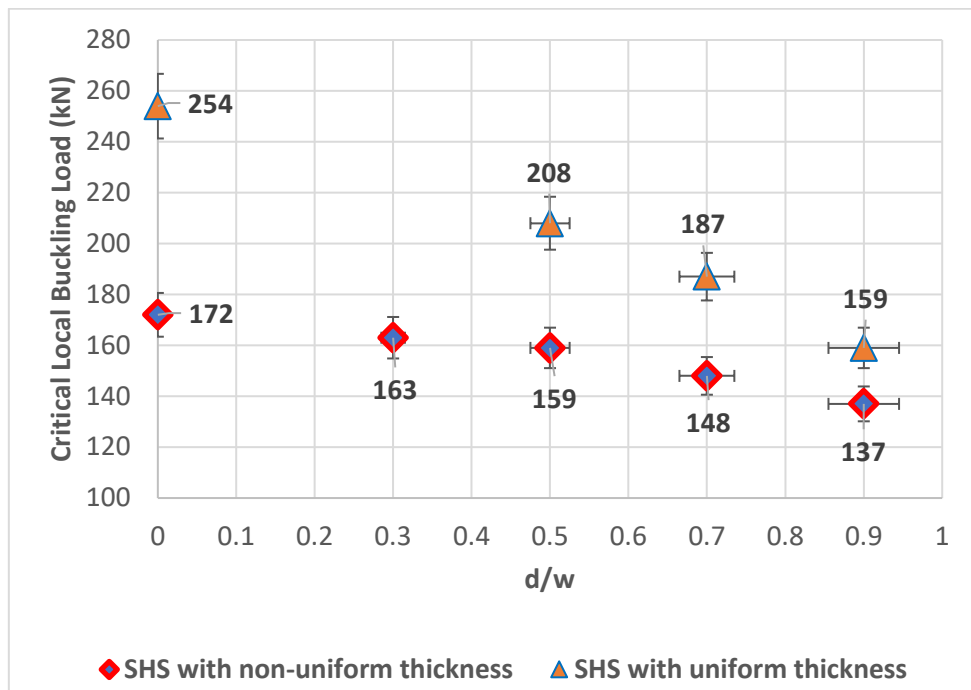


Figure 17. Comparison of the critical post-buckling load of SHS for uniform and non-uniform thickness

One interesting outcome deduced from the results in Fig.17 is that the post-buckling critical load of the SHS possessing uniform wall thickness is more vulnerable to the perforations compared to the SHS with non-uniform wall thickness. In other words, the presence of perforations leads to more reduction in the critical post-buckling load of the unperforated SHS with identical wall thickness.

VI. CONCLUDING REMARKS

Based on the findings of the present parametric study, the following conclusions can be drawn as:

The finite element procedure followed in this parametric study was first validated against the post-buckling test results of the perforated cold-formed SHS with uniform wall thickness subject to axial compression and then the same finite element procedure was applied to the problem of finding the local stability behavior of the perforated SHS possessing non-uniform web and flange thicknesses. The linear elastic and non-linear elastoplastic simulations have been performed using the Abaqus engineering software. The first buckling mode shape of the unperforated SHS with uniform wall thickness has been obtained using the Lanczos eigensolver in Abaqus. The predicted first-mode shape of the SHS has been favorably compared to the local buckling mode shape reported in the literature. In addition to the linear elastic eigenvalue buckling analysis results, load-end shortening curves extracted from the elastoplastic simulations have also been compared to the test results available in the literature. A good correlation has been found between simulations and experiments in terms of the load-end shortening curves. The deformation plasticity model developed based on Ramberg-Osgood constitutive model has been used in defining the material behaviors of both flat and corner coupons of the SHS. The deformation plasticity material model parameters have been successfully determined and therefore the true stress-strain curves of both coupons have been reproduced by the model with high accuracy. Based on this, the utilization of this constitutive model to define the material behavior of cold-formed SHSs has been suggested for the determination of their post-buckling response under axial compression.

The finite element analysis results have revealed that the presence of perforations plays a very significant role in the local buckling behaviors of the SHS with uniform wall thickness and SHS with non-uniform wall thickness. The critical local buckling stress and therefore the critical local buckling loads are adversely influenced by the existence of the perforations. Nevertheless, one important result obtained from the parametric study is that the critical local buckling load of the SHS with uniform wall thickness is more susceptible to perforations compared to the SHS with unequal wall thickness. In other words, the perforations result in a more drastic drop in the post-buckling critical load of the SHS with identical wall thickness. It has been also observed that increasing perforation diameter leads to a more pronounced decrease in the critical local buckling of both structures.

As seen in Fig.17, the critical local buckling load of the unperforated SHS with equal wall segment thickness is much higher than the critical local buckling load of the unperforated SHS with unequal wall segment thickness. This can be attributed to the thickness effect on the local buckling strength of SHS. While keeping the flange thickness constant, lowering the web thickness leads to a decrease in the local buckling strength. Additionally,

from the results presented in Fig.13 and Fig.16, it is drawn that both unperforated SHSs sustain larger deformation before reaching their maximum load-carrying capacity compared to the perforated SHSs.

Nevertheless, the unperforated SHS with unequal wall segment thickness withstands less deformation prior to its critical local buckling load compared to the unperforated SHS with similar web and flange thickness. This finding signifies that a decrease in the web thickness leads to a reduction in the resistance of SHS to local buckling, in addition, this reduction is further increased by circular web openings. Increasing the circular perforation diameter results in more reduction in the local buckling resistance of the SHS. This is mainly due to the cross-section of the web segments weakened by both thickness reduction and perforations. Among the SHSs with the same circular perforation diameter, the SHS with the identical wall thickness shows always better performance in terms of local stability. Conversely, the results obtained demonstrate that the local buckling failure mode shapes are independent of the web thickness and perforation diameter.

The above outcomes can be also assessed quantitatively to gain deep insight into the effects of circular perforations on the local buckling behaviors of both SHSs with equal and unequal wall segment thicknesses. For instance, the critical local buckling load of the unperforated SHS with equal wall thickness has been found equal to 254 kN while it has been registered to be 172 kN for the unperforated SHS with unequal wall segment thickness, as reported in Fig.17. This signifies that the critical local buckling load of the unperforated SHS with identical wall thickness is higher than the critical local buckling load of the unperforated SHS with unequal wall thickness by 47.7%. This finding directly reveals the significant effect of the web thickness reduction on the local buckling behavior of SHS while keeping the flange segment thickness in both SHSs constant. Furthermore, for the circular web opening diameter of 19.2 mm corresponding to $d/w=0.5$, the critical local buckling loads of SHSs with equal and unequal wall thicknesses have been predicted to be 208 kN and 159 kN, respectively. This outcome demonstrates that the critical local buckling load of the perforated SHS with equal wall thickness is 30.8% higher than the SHS's with unequal wall segment thickness when the diameter of the circular web opening is equal to 19.2 mm. In the same manner, for the circular web opening diameter of 26.9 mm ($d/w=0.7$), the SHS with equal wall thickness begins to show a negative stiffness when the applied load reaches its critical value of 187 kN while the SHS with unequal wall thickness undergoes local buckling with the critical load of 148 kN. This implies that the SHS with equal wall thickness sustains a 26.35% larger load prior to local buckling compared to the SHS with non-uniform wall segment thickness. Furthermore, the SHS with equal wall thickness offers a higher buckling load than the SHS with unequal wall thickness by 16% at the highest web opening diameter of 34.6 mm ($d/w=0.9$) taken into account in the present study. At this web opening diameter, the critical local buckling load of the SHS possessing the same wall thickness has been found to be 159 kN whereas it has been attained to be 137 kN. From the findings of the quantitative assessment, it has been drawn that the critical local buckling load of the SHS with unequal wall segment thickness is impaired less by the presence of circular web openings in comparison with the perforated SHS with equal wall segment thickness.

As a conclusion, the finite element results presenting the effect of perforations on the local buckling behavior of the SHS with non-uniform thickness have been made available to practical engineering for use in actual design applications.

REFERENCES

1. Singh TG, Singh KD (2017) Structural performance of YSt-310 cold-formed tubular steel stub columns. *Thin-Walled Struct* 121:25–40. <https://doi.org/10.1016/j.tws.2017.09.022>
2. Gardner L, Saari N, et al. (2010) Comparative experimental study of hot-rolled and cold-formed rectangular hollow sections. *Thin-Walled Struct* 48:495–507. <https://doi.org/10.1016/j.tws.2010.02.003>
3. Gardner L, Yun X (2018) Description of stress-strain curves for cold-formed steels. *Constr Build Mater* 189:527–538. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.08.195>
4. Xiao-Ling Z, J. HG (1992) Square and Rectangular Hollow Sections Subject to Combined Actions. *J Struct Eng* 118:648–667. [https://doi.org/10.1061/\(ASCE\)0733-9445\(1992\)118:3\(648\)](https://doi.org/10.1061/(ASCE)0733-9445(1992)118:3(648))
5. Singh TG (2019) Structural performance of YSt-310 Cold-formed Steel Tubular Columns. Indian Institute of Technology Guwahati
6. Billingham J, Sharp J V, et al. (2003) Review of the performance of high strength steels used offshore. Cranfield
7. Wardenier J, Packer JA, et al. (2010) Hollow sections in structural applications. CIDECT, Geneva
8. Nuraliyev M, Dundar MA, et al. (2022) Determination of optimal dimensions of polymer-based rectangular hollow sections based on both adequate-strength and local buckling criteria: Analytical and numerical studies. *Mech Based Des Struct Mach* 1–31. <https://doi.org/10.1080/15397734.2022.2139720>
9. Yu C, Schafer BW (2007) Effect of Longitudinal Stress Gradients on Elastic Buckling of Thin Plates. *J Eng Mech* 133:452–463. [https://doi.org/10.1061/\(ASCE\)0733-9399\(2007\)133:4\(452\)](https://doi.org/10.1061/(ASCE)0733-9399(2007)133:4(452))
10. Uy B (2000) Strength of Concrete Filled Steel Box Columns Incorporating Local Buckling. *J Struct Eng* 126:341–352. [https://doi.org/10.1061/\(ASCE\)0733-9445\(2000\)126:3\(341\)](https://doi.org/10.1061/(ASCE)0733-9445(2000)126:3(341))
11. Schillo N, Feldmann M (2015) Local buckling behaviour of welded box sections made of high-strength steel. *Steel Constr* 8:179–186. <https://doi.org/10.1002/stco.201510028>
12. Ziemian RD (2010) Guide to Stability Design Criteria for Metal Structures. John Wiley & Sons
13. da Silva CCC, Helbig D, et al. (2019) Numerical buckling analysis of thin steel plates with centered hexagonal perforation through constructal design method. *J Brazilian Soc Mech Sci Eng* 41:309. <https://doi.org/10.1007/s40430-019-1815-7>
14. Vieira L, Gonçalves R, et al. (2018) On the local buckling of RHS members under axial force and biaxial bending. *Thin-Walled Struct* 129:10–19. <https://doi.org/10.1016/j.tws.2018.03.022>
15. Vieira L, Gonçalves R, et al. (2018) Local buckling of RHS members under biaxial bending and axial force. In: Conference: Eighth International Conference on Thin-walled Structures. Lisbon
16. Fiorino L, Iuorio O, et al. (2014) Designing CFS structures: The new school bfs in naples. *Thin-Walled Struct* 78:37–47. <https://doi.org/10.1016/j.tws.2013.12.008>
17. Lim JBP, Nethercot DA (2003) Ultimate strength of bolted moment-connections between cold-formed steel members. *Thin-Walled Struct* 41:1019–1039. [https://doi.org/10.1016/S0263-8231\(03\)00045-4](https://doi.org/10.1016/S0263-8231(03)00045-4)
18. Yuan HX, Wang YQ, et al. (2014) Local-overall interactive buckling of welded stainless steel box section compression members. *Eng Struct* 67:62–76. <https://doi.org/10.1016/j.engstruct.2014.02.012>
19. Lim JBP, Nethercot DA (2004) Finite Element Idealization of a Cold-Formed Steel Portal Frame. *J Struct Eng* 130:78–94. [https://doi.org/10.1061/\(ASCE\)0733-9445\(2004\)130:1\(78\)](https://doi.org/10.1061/(ASCE)0733-9445(2004)130:1(78))
20. Zhu J-H, Su M, et al. (2021) Flexural behaviour of cold-formed steel oval hollow section beams. *J Constr Steel Res* 180:106605. <https://doi.org/10.1016/j.jcsr.2021.106605>
21. Huang Y, Young B (2013) Experimental and numerical investigation of cold-formed lean duplex stainless steel flexural members. *Thin-Walled Struct* 73:216–228. <https://doi.org/10.1016/j.tws.2013.07.019>
22. Hancock G. (2003) Cold-formed steel structures. *J Constr Steel Res* 59:473–487. [https://doi.org/10.1016/S0143-974X\(02\)00103-7](https://doi.org/10.1016/S0143-974X(02)00103-7)
23. Karren KW (1967) Corner Properties of Cold-Formed Steel Shapes. *J Struct Div* 93:401–432. <https://doi.org/10.1061/JSDEAG.0001590>
24. Wang J, Shu G, et al. (2019) Investigations on cold-forming effect of cold-drawn duplex stainless steel tubular sections. *J Constr Steel Res* 152:81–93. <https://doi.org/10.1016/j.jcsr.2018.04.020>
25. Singh TG, Singh KD (2019) Mechanical properties of YSt-310 cold-formed steel hollow sections at elevated temperatures. *J Constr Steel Res* 158:53–70. <https://doi.org/10.1016/j.jcsr.2019.03.004>
26. Singh TG, Chan T-M (2021) Effect of access openings on the buckling performance of square hollow section module stub columns. *J Constr Steel Res* 177:106438. <https://doi.org/10.1016/j.jcsr.2020.106438>
27. Ramberg W, Osgood WR (1943) Description of stress-strain curves by three parameters. *Natl Advis Comm Aeronaut Technical Note No. 902*
28. Rasmussen KJR (2003) Full-range stress-strain curves for stainless steel alloys. *J Constr Steel Res* 59:47–61. [https://doi.org/10.1016/S0143-974X\(02\)00018-4](https://doi.org/10.1016/S0143-974X(02)00018-4)
29. Quach WM, Teng JG, et al. (2008) Three-Stage Full-Range Stress-Strain Model for Stainless Steels. *J Struct Eng* 134:1518–1527. [https://doi.org/10.1061/\(ASCE\)0733-9445\(2008\)134:9\(1518\)](https://doi.org/10.1061/(ASCE)0733-9445(2008)134:9(1518))

30. Ye J, Mojtabaei SM, et al. (2018) Local-flexural interactive buckling of standard and optimised cold-formed steel columns. *J Constr Steel Res* 144:106–118. <https://doi.org/10.1016/j.jcsr.2018.01.012>
31. Kwon YB, Kim BS, et al. (2009) Compression tests of high strength cold-formed steel channels with buckling interaction. *J Constr Steel Res* 65:278–289. <https://doi.org/10.1016/j.jcsr.2008.07.005>
32. Moen CD, Schafer BW (2009) Elastic buckling of cold-formed steel columns and beams with holes. *Eng Struct* 31:2812–2824. <https://doi.org/10.1016/j.engstruct.2009.07.007>
33. Li Z, Schafer BW (2010) Application of the finite strip method in cold-formed steel member design. *J Constr Steel Res* 66:971–980. <https://doi.org/10.1016/j.jcsr.2010.04.001>
34. Schafer BW (2002) Local, Distortional, and Euler Buckling of Thin-Walled Columns. *J Struct Eng* 128:289–299. [https://doi.org/10.1061/\(ASCE\)0733-9445\(2002\)128:3\(289\)](https://doi.org/10.1061/(ASCE)0733-9445(2002)128:3(289))
35. Seif M, Schafer BW (2010) Local buckling of structural steel shapes. *J Constr Steel Res* 66:1232–1247. <https://doi.org/10.1016/j.jcsr.2010.03.015>
36. Kroll W, Fisher G, et al. (1943) Charts for the Calculation of the Critical Stress for Local Instability of Columns with I, Z, Channel and Rectangular Tube Sections. Washington
37. da Silva CCC, Helbig D, et al. (2019) Numerical buckling analysis of thin steel plates with centered hexagonal perforation through constructal design method. *J Brazilian Soc Mech Sci Eng* 41:309. <https://doi.org/10.1007/s40430-019-1815-7>
38. Rezaeepazhand J, Jafari M (2010) Stress concentration in metallic plates with special shaped cutout. *Int J Mech Sci* 52:96–102. <https://doi.org/10.1016/j.ijmecsci.2009.10.013>
39. Rezaeepazhand J, Jafari M (2005) Stress analysis of perforated composite plates. *Compos Struct* 71:463–468. <https://doi.org/10.1016/j.compstruct.2005.09.017>
40. Konieczny M, Gasiak G, et al. (2019) The FEA and experimental stress analysis in circular perforated plates loaded with concentrated force. *Frat ed Integrità Strutt* 14:164–173. <https://doi.org/10.3221/IGF-ESIS.51.13>
41. Rahimi MN, Kefal A, et al. (2021) An improved ordinary-state based peridynamic formulation for modeling FGMs with sharp interface transitions. *Int J Mech Sci* 197:106322. <https://doi.org/10.1016/j.ijmecsci.2021.106322>
42. Rahimi MN, Kefal A, et al. (2020) An ordinary state-based peridynamic model for toughness enhancement of brittle materials through drilling stop-holes. *Int J Mech Sci* 182:105773. <https://doi.org/10.1016/j.ijmecsci.2020.105773>
43. Maiorana E, Pellegrino C, et al. (2009) Elastic stability of plates with circular and rectangular holes subjected to axial compression and bending moment. *Thin-Walled Struct* 47:241–255. <https://doi.org/10.1016/j.tws.2008.08.003>
44. Kee Paik J (2008) Ultimate strength of perforated steel plates under combined biaxial compression and edge shear loads. *Thin-Walled Struct* 46:207–213. <https://doi.org/10.1016/j.tws.2007.07.010>
45. El-Sawy KM, Nazmy AS, et al. (2004) Elasto-plastic buckling of perforated plates under uniaxial compression. *Thin-Walled Struct* 42:1083–1101. <https://doi.org/10.1016/j.tws.2004.03.002>
46. Kathage K, Misiek T, et al. (2006) Stiffness and critical buckling load of perforated sheeting. *Thin-Walled Struct* 44:1223–1230. <https://doi.org/10.1016/j.tws.2007.01.009>
47. Shimizu S (2007) Tension buckling of plate having a hole. *Thin-Walled Struct* 45:827–833. <https://doi.org/10.1016/j.tws.2007.08.033>
48. Azizian ZG, Roberts TM (1983) Buckling and Elastoplastic Collapse of Perforated Plates. In: *Instability and plastic collapse of steel structures*. pp 322–328
49. Shanmugam NE, Narayanan R (1982) Elastic buckling of perforated square plates for various loading and edge conditions. In: *International conference on finite element methods*. pp 658–672
50. Sabir AB, Chow FY (1983) Elastic buckling of flat panels containing circular and square holes. In: *Granada Publishing Ltd.*, pp 311–321
51. Larsson PL (1987) On buckling of orthotropic compressed plates with circular holes. *Compos Struct* 7:103–121. [https://doi.org/10.1016/0263-8223\(87\)90002-X](https://doi.org/10.1016/0263-8223(87)90002-X)
52. Marshall NS, Nurick GN (1970) The effect of induced imperfections on the formation of the first lobe of symmetric progressive buckling of thin-walled square tubes. *WIT Trans Built Environ* 35
53. Jullien JF, Limam A (1998) Effects of openings of the buckling of cylindrical shells subjected to axial compression. *Thin-Walled Struct* 31:187–202. [https://doi.org/10.1016/S0263-8231\(98\)00003-2](https://doi.org/10.1016/S0263-8231(98)00003-2)
54. Pu Y, Godley MHR, et al. (1999) Prediction of Ultimate Capacity of Perforated Lipped Channels. *J Struct Eng* 125:510–514. [https://doi.org/10.1061/\(ASCE\)0733-9445\(1999\)125:5\(510\)](https://doi.org/10.1061/(ASCE)0733-9445(1999)125:5(510))
55. Shanmugam N., Dhanalakshmi M (2001) Design for openings in cold-formed steel channel stub columns. *Thin-Walled Struct* 39:961–981. [https://doi.org/10.1016/S0263-8231\(01\)00045-3](https://doi.org/10.1016/S0263-8231(01)00045-3)
56. Dhanalakshmi M, Shanmugam N. (2001) Design for openings in equal-angle cold-formed steel stub columns. *Thin-Walled Struct* 39:167–187. [https://doi.org/10.1016/S0263-8231\(00\)00047-1](https://doi.org/10.1016/S0263-8231(00)00047-1)
57. Umbarkar KR, Patton LM, et al. (2013) Effect of single circular perforation in lean duplex stainless steel

- (LDSS) hollow circular stub columns under pure axial compression. *Thin-Walled Struct* 68:18–25. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.tws.2013.02.015>
58. Puthli R, Packer JA (2013) Structural design using cold-formed hollow sections. *Steel Constr* 6:150–157. <https://doi.org/10.1002/stco.201310013>
 59. Singh TG, Singh KD (2018) Experimental investigation on performance of perforated cold-formed steel tubular stub columns. *Thin-Walled Struct* 131:107–121. <https://doi.org/10.1016/j.tws.2018.06.042>
 60. Iman M, Suhendro B, et al. (2018) Numerical Investigation on the Buckling Failure of Slender Tubular Member with Cutout Presence. *Appl Mech Mater* 881:122–131. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMM.881.122>
 61. Zhang K, Varma AH, et al. (2014) Effect of shear connectors on local buckling and composite action in steel concrete composite walls. *Nucl Eng Des* 269:231–239. <https://doi.org/10.1016/j.nucengdes.2013.08.035>
 62. Masood SN, Gaddikeri KM, et al. (2021) Experimental and finite element numerical studies on the post-buckling behavior of composite stiffened panels. *Mech Adv Mater Struct* 28:1677–1690. <https://doi.org/10.1080/15376494.2019.1701151>
 63. Soo Kim T, Kuwamura H (2007) Finite element modeling of bolted connections in thin-walled stainless steel plates under static shear. *Thin-Walled Struct* 45:407–421. <https://doi.org/10.1016/j.tws.2007.03.006>
 64. Hassan MK, Tao Z, et al. (2014) Finite Element Analysis of Steel Beam-Cfst Column Joints With Blind Bolts. *Australas Struct Eng 2014 Conf (ASEC 2014)* 56(1–10)
 65. Zhi X, Wang Y, et al. (2022) Study of local buckling performance of 7075-T6 high-strength aluminium alloy H-section stub columns. *Thin-Walled Struct* 180:109925. <https://doi.org/10.1016/j.tws.2022.109925>
 66. Theofanous M, Gardner L (2009) Testing and numerical modelling of lean duplex stainless steel hollow section columns. *Eng Struct* 31:3047–3058. <https://doi.org/10.1016/j.engstruct.2009.08.004>
 67. Sachidananda K, Singh KD (2015) Numerical study of fixed ended lean duplex stainless steel (LDSS) flat oval hollow stub column under pure axial compression. *Thin-Walled Struct* 96:105–119. <https://doi.org/10.1016/j.tws.2015.07.016>
 68. Dassault Systèmes (2012) Abaqus Analysis User's Manual 6.12. <http://130.149.89.49:2080/v6.12>. Accessed 14 Nov 2022



Biyokömür ile aktive edilmiş uçucu küllerin zemin stabilizasyonuna yönelik kullanılabilirliğinin incelenmesi

Muhammet Çelik^a, Ahmet Kuvat^a, Yavuz Abut^b, Merve Ceyhan Erdoğan^{b,*} ve Berrin Saygı Yalçın^c

^aYalova Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, İnşaat Mühendisliği, Yalova, 77200, Türkiye.

^bYalova Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Ulaştırma Mühendisliği, Yalova, 77200, Türkiye.

^cYalova Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Kimya Mühendisliği, Yalova, 77200, Türkiye.

MAKALE BİLGİSİ

Makale Geçmişi:

Geliş 17 Ocak 2024

Düzeltilme 15 Mart 2024

Kabul 28 Mart 2024

Çevrimiçi mevcut

Anahtar Kelimeler:

Karayolları

Zemin stabilizasyonu

Geri dönüşüm

Yüzey tepki yöntemi

Serbest basınç mukavemeti

Biyokömür

ÖZET

Yüksek plastisiteli zeminlerde düşük taşıma gücüne bağlı meydana gelen düzensiz oturmalar ve kaymalar sonucu deformasyonlar oluşmaktadır. Bu tür zeminleri güçlendirmek için en sık kullanılan metot, zeminin çimento veya kireç gibi geleneksel bağlayıcılarla stabilizasyonudur. Ancak bu malzemelerin üretiminde yüksek oranda karbon salınımı ortaya çıkmakta, bu da karbon ayak izini artırmaktadır. Bu çalışmada, düşük karbon ayak izi, ucuz ve sürdürülebilir geri dönüşüm malzemelerinden elde edilen katkının, Karayolları Teknik Şartnamesi(KTŞ) kriterlerine uymayan nitelikteki taban zeminlerinin güçlendirilmesindeki kullanım potansiyelleri araştırılmıştır. Bu amaçla, çay fabrikası atıklarının piroliziyle elde edilen biyokömürün uçucu kül ile karıştırılmasıyla yeni katkı malzemesi elde edilmiştir. Farklı katkı oranları %5, %10, %15 su içerikleri %15, %20, %25 ve kür sürelerinin 0,14,28 gün stabilizasyon üzerindeki etkisini belirlemek için Yüzey Tepki Yöntemi(YTY) kullanılmıştır. Numuneler serbest basınç mukavemeti(UCS) deneyine tabi tutulmuştur. Sonuçlara göre stabilize edilmiş numunelerin, saf zemin numunelere göre UCS değerinde %51-163 arasında artış sağladığı, matematiksel modele göre en iyi sonucun 14,5 gün kür süresi %11,5 katkı %23,6 su içeriğindeki karışımla sağlanabileceği belirlenmiştir. Ayrıca Atterberg Limitleri deney sonuçlarında saf zeminin KTŞ değerlerini sağlamadığı ancak katkılı numunelerin bu limitleri de sağladığı görülmüştür.

Investigation of the using biochar-activated fly ash for soil stabilization

ARTICLE INFO

Article history:

Received 17 Jan 2024

Received in revised form 15 March 2024

Accepted 28 March 2024

Available online

Keywords:

Highways

Soil stabilization

Recycle

Response surface methodology

Unconfined compressive strength

Biochar

ABSTRACT

Unsteady settlements and shear deformations occur particularly on high-plasticity soils, resulting from low bearing capacity. The most common method for treatment of such soils is stabilization with traditional binders like cement or lime. However, the production of these materials contributes significantly to carbon emissions, thereby increasing the carbon footprint. This study explores the potential use of a low-carbon, low-cost, and sustainable additive derived from recycled materials in the treatment of the subgrade that does not meet the criteria of the Highway Technical Specification (HTS). In this study, a new additive was obtained by mixing biochar derived from pyrolysis of tea factory waste with fly ash. Different additive ratios of 5%, 10%, 15%, water contents of 15%, 20%, 25%, and curing periods of 0, 14, 28 days were investigated using Response Surface Methodology (RSM) to determine their effects on stabilization. The samples were subjected to Unconfined Compressive Strength (UCS) tests. According to the results, stabilized samples showed an increase in UCS values ranging from 51% to 163% compared to natural soil samples. For the mathematical model, the optimal result was achieved with a curing period of 14.5 days, 11.5% additive ratios, and 23.6% water content. Additionally, Atterberg Limits test results indicated that the natural soil did not meet the HTS criteria, whereas the additive- stabilized samples met these limits.

I. GİRİŞ

Yüksek plastisiteli ince taneli zeminlerde şişme potansiyellerinin bulunması ve yüzeye yakın taşıma gücünün düşük oluşu o bölgede yapılacak inşaat mühendisliği projeleri için büyük risk oluşturmaktadır. Bu riski ortadan kaldırmak için geoteknik mühendisleri problemlili zeminlerin değiştirilmesi, problemlili alana drenaj, kompaksiyon uygulanması, problemlili zeminin kimyasal katkılarla iyileştirilmesi, enjeksiyon ve jetgrout uygulanması gibi birçok yöntem geliştirmiştir. Bunlar arasında katkılı stabilizasyon en yaygın olarak kullanılan yöntem olup zemine polimer, kireç, çimento gibi endüstriyel ürünler katılarak iyileştirme yapılır. Öte yandan araştırmalar endüstriyel yan ürünlerin ve atıkların da zemin stabilizasyonunda kullanılabileceğini göstermiştir. Zeminlerin kimyasal stabilizasyonu için dönüştürülmüş malzemeler veya parçalanmış kauçuk, atık mermer tozu, uçucu kül, yüksek fırın cürufu vb. gibi çok çeşitli malzemeler kullanılır [1, 2].

Yapı türü olarak karayollarında da zemin ile ilgili problemlilerde, birkaç alternatifte çözüm önerisi bulunmaktadır. Özellikle zayıf zeminin bulunduğu bölge derin ve uzun değilse değiştirilmesi yerine kırma taş ile yüksek taşıma gücüne sahip malzemeler yerleştirilmesi bir alternatiftir. Ancak kilometrelerce yol boyunca uygulanmasının maliyetli olması ve inşa etmenin zorlukları nedeniyle tercih edilirken değerlendirilir [3]. İkinci alternatif ise kireç veya çimento ile karıştırılarak, zeminin taşıma gücü kapasitenin eşdeğer dingil yükü tekrür sayısına göre artırılmasıdır. Bu alternatif oldukça fazla uygulanan bir metottur. Ancak gerek çimentonun gerekse kireç üretiminde karbon salınımının yüksek olması dünyanın geleceği için endişe verici bir durum oluşturmaktadır. Karbonun atmosfere salınması sonucu, atmosferde birikmesi anlamına gelen karbon emisyonunun %10'luk kısmının çimento ve %2'lik kısmının ise kireç üretimi sırasında ortaya çıktığı tahmin edilmektedir. Yapılan çalışmalar 1 ton Portland çimentosunun üretimi için yaklaşık olarak 1 ton CO² atmosfere salındığını göstermektedir [4, 5]. Ayrıca enerji krizleri nedeniyle yüksek sıcaklıklarda üretilen çimento ve kirecin maliyetleri de artmaktadır. Bu noktada alternatif bağlayıcı malzemelerin geliştirilmesi ve geliştirilecek malzemelerin özellikle çevre dostu sürdürülebilir olması ile ilgili çalışmalar son yıllarda önemli bir araştırma konusu haline gelmiştir [6, 7]. Geopolimerler bunlardan bir tanesidir ve üzerinde araştırmalar sürmektedir. Bu araştırmalardan bazılarında geopolimerlerin kısa sürede yüksek dayanıma ulaştığı, geçirimsizliğinin düşük olduğu, yüksek kimyasal ve yangın direnci gibi olumlu özellikleri olduğu tespit edilmiştir [8, 9]. Geopolimer oluşturabilecek malzeme çeşitliliği oldukça fazladır. Bu noktada kullanılacak yapı tipine göre seçilmesinin yanı sıra mümkünse düşük maliyetli, çevre dostu, istenilen dayanım ve dayanıklılık kriterlerini sağlayabilir ve imalat sırasında kolay ulaşılabilir geopolimerler geliştirilmelidir.

Geopolimerler alkali hidroksit ya da silikat solüsyonunun, alüminosilikat ile tepkimeye girerek polimer yapısı oluşturmasıyla elde edilmektedir [10]. Alüminosilikat kaynağı olarak uçucu kül, yüksek fırın cürufu ve kaolinit gibi malzemeler kullanılmaktadır [11]. Yapılan çalışmalar kimyasal aktivatör olarak en iyi sonuçların Na₂SiO₃ ve NaOH çözeltilerinden elde edildiği belirlenmiştir [12]. Ancak bu çözeltilerin çeşitli alternatifleri de bulunmaktadır. Bu çalışma kapsamında organik kökenli malzemelerin termokimyasal dönüşümü sonucu elde edilen piroliz malzemelerin alkali aktivatörü olarak kullanılması araştırılmıştır.

Piroliz, organik malzemelerin, oksijensiz hale getirilmiş ortamda yüksek sıcaklığa (500-1000 °C) maruz bırakılmasıyla termal olarak organik yapısının bozulmasıdır. Oksijensiz ortamda belirli basınç ve sıcaklığa maruz bırakılan organik kökenli atıklardan bozulma süreçlerine bağlı olarak farklı ürünler ortaya çıkmaktadır. Bu ürünler; gaz, pirolitik yağ ve biyokömürdür [13, 14]. Bitkisel kökenli malzemelerin piroliz edilmesiyle elde edilen

hammadeler oldukça geniş alanlarda kullanılmaktadır [15, 16]. Piroliz işlemi sonucu elde edilen bir ürün olan biyokömürün alkali aktivatörü olarak yüksek fırın cürufu veya uçucu kül gibi puzolanik özellik gösteren atık malzemelere katılması bu malzemelerin bağlayıcılık özelliğini arttırmaktadır [17].

Piroliz ile elde edilen malzemenin alkali aktivatörü olarak kullanılması ile ilgili literatürde şu çalışmalara ulaşılmıştır; Geçkil vd. [18], lastik atıklarının granül halde piroliz edilmesinden elde edilen biyokömürü belirli oranlarla zemine katmış ve zeminde mukavemet değerlerinin değişimini incelemiştir, elde edilen bulgulara göre en iyi sonucu biyokömürün kütlece %10 katıldığı numunede elde etmişlerdir. Aynı çalışmada 1 ve 7 günlük CBR değerleri incelendiğinde araştırmacılar CBR sonuçlarına göre üstyapı maliyetlerindeki sırasıyla %5,13 ve %14,37 oranında azaldığını tespit etmişlerdir. Basha vd. [19], yaptıkları çalışmada, pirinç kabuğundan piroliz ile elde edilen biyokömür ile çimentoyu belirli oranlarda karıştırmış, elde edilen malzemenin (%4 çimento ve %5 pirinç kabuğu) CBR değerlerini %60 oranında arttırdığını tespit etmiştir. Yapılan bir başka çalışmada arıtma çamurundan elde edilen biyokömürün, alkali aktivite sağlayan ajan olarak kullanılması araştırılmıştır [17]. Biyokömür ve kül 0,5/0,5 ve 0,67/0,33 oranlarında karıştırılmış, elde edilen bu yeni malzeme stabilize edilecek zemine %7,5 ve %10 oranında katılmış ve 56 gün boyunca kür alması beklenmiştir. Elde edilen kür numuneleri çimento ile karıştırılmış ve referans numuneler ile karşılaştırılmıştır. Numunelere optimum su içeriği tayini, pH, mikro ve makro yapı analizi, mineraloji ve basınç dayanımı testleri uygulanmıştır. Sonuçlar incelendiğinde atık çamur biyokömürünün iyi bir alkali aktivatörü olduğu, 28 günlük dayanımlarda Avrupa standardını yakaladığı ve özellikle %10 dozajda 0,67/0,33 oranlı karışımın 1243 kPa üzeri basınç dayanımlarına ulaştığı tespit edilmiştir [17]. Wang vd. [15], yaptıkları çalışmada ise çimentolu kompozitlere ilave edilen biyokömürlerin nem ve CO² kürrü sayesinde, ek çimento hidratlarını oluşturduğu görülmüştür. Spesifik olarak, ağırlıkça %1 biyokömür ilavesi, çimentolu kompozitlerde basınç dayanımını %8,9 arttırmıştır. Bununla birlikte, ağırlıkça %5 ve daha fazla biyokömürün eklenmesi, biyokömürün gözenekli ve kırılğan yapısından dolayı basınç dayanımını düşürmüştür öte yandan CO² kürrü ise bu olumsuz etkiyi azaltmıştır.

Bu çalışmada ise, çevre dostu malzeme kullanımı hakkında araştırma yapılmış ve iki temel problem üzerinde ortak çözüm elde edilmesi amaçlanmıştır. Buna göre, birinci problem olarak çay bitkisinin lif ve saplarından oluşan atıkları ile Yalova ilinde bulunan Aksa Akirlik fabrikasından çıkan uçucu kül malzemelerinin depolanması belirlenmiş, bertaraf edebilmek için sürdürülebilirlik ilkesi gereği tekrar kullanımı sağlanmaya çalışılmıştır. İkinci problem ise çimento kireç gibi malzemelerin zemin stabilizasyonunda sıklıkla kullanılması ve bu malzemelerin üretiminde yüksek karbon salınımının ortaya çıkması sebebiyle karbon ayak izinin artmasıdır. Bunun yerine ikame ham maddeler kullanılmasının karayolu zeminlerin taşıma gücünü artırılmasında yeterli teknik özelliklere sahip olup olmayacağı araştırılmıştır. Buna göre çalışmada pirolize edilmiş çay lifi atıklarının uçucu külü aktive ederek elde edilecek bağlayıcının yüksek plastisiteli killi zeminlerde stabilizasyon etkisi araştırılması amaçlanmıştır. Araştırma karakterizasyon ve serbest basınç mukavemetlerinin optimizasyonunun bir cevap yüzeyi yöntemi (CYY) olan Box-Behnken tasarım ile belirlenmesi şeklinde iki aşamadan oluşmaktadır.

Çalışmada öncelikle Yalova İlinde bulunan yüksek plastisiteli kil özelliği gösterilen bölgelerden numuneler alınmıştır. Alınan numuneler karayolu olarak kullanılan veya kullanılacak bölgelerden seçilmiştir. Öncelikle araziden getirilen doğal zeminin geoteknik özellikleri belirlenmiş ardından proktor deneyine geçilmiştir. Proktor deneyi önce saf zemine uygulanmış ardından uçucu kül ve piroliz malzemesi belirli oranlarda eklenerek tekrar edilmiştir. Buna göre malzeme değişimine göre en iyi sıkışma sonuçlarını veren optimum su seviyesi tespit

edilmiştir. Ardından çalışmanın ikinci aşamasına geçilmiştir. Bu aşamada farklı değişkenlere sahip deney tasarımı yapılmıştır buna göre birinci değişken olarak 0-14-28 gün kür süreleri seçilmiş, ikinci değişken olarak %5-10 ve 15 oranlarda katkı malzemesi katılması belirlenmiş son olarak da %15-20 ve 25 su muhtevalarına sahip üçüncü değişken belirlenmiştir. Bu değişkenlere göre deney prosedürü matematiksel modele dökülmüş uygulanmıştır. Standart özelliklere sahip kalıplarda üretilen numuneler serbest basınç deneyine tabi tutulmuş ve elde edilen sonuçlar üzerinden optimum tasarım kriterleri belirlenmiştir.

II. DENEYSEL METOT

Çalışmanın yöntemi iki kısımdan oluşmaktadır. Birinci kısmında Yalova İlinde bulunan şehir merkezine yakın ve ileride karayolu üstyapısı yapılacak kil malzemenin ağırlıklı olduğu ham yol tespit edilmiştir. Tespit edilen ham yoldan malzeme tedarik edilmiş ve öncelikle bu malzemenin karakterizasyonu yapılmıştır. İkinci aşamada ise karakterizasyonu yapılan killi malzemenin içerisine %67-%33 oranlarında piroliz malzemesi ve uçucu kül eklenerek, dayanım özellikleri serbest basınç deneyi ile tespit edilmiştir. İkinci aşamada optimum deney parametrelerini belirlemek amacıyla. Design Expert 11.0.5.0 yazılımı ile üç deneysel faktörün (su içeriği, kür süresi ve katkı oranı (uçucu kül/piroliz malzemesi)) serbest basınç üzerindeki etkilerini belirlemek için bir cevap yüzeyi yöntemi (CY) olan Box-Behnken dizayn kullanılmıştır (Stat-Ease, Inc., ABD).

Bu çalışmada Box-Behnken tasarım yöntemi ile serbest basınç denemeleri temsilen yapılması gereken deney sayısı 3 parametre ve 3 seviyeli bir deney tasarımı için 17 olarak belirlenmiş olup bu on yedi deneyin 5 tanesi her bir seviyenin merkez noktasında tekrar denemeler şeklinde yapılmıştır. Box-Behnken deneysel tasarım yöntemi için kullanılan parametreler (bağımsız değişkenler), bu parametrelerin kodlanmış ve gerçek seviyeleri, Tablo 1'de verilmiştir. Denemelerde kullanılan bağımsız değişkenler sırasıyla su içeriği (%), Kür süresi (gün) ve Katkı oranıdır. Katkı malzemesinde piroliz edilmiş çay çöpü %67 oranında uçucu kül ise %33 oranında katılmıştır [17].

Tablo 1. Box-Bhenken Deneysel Tasarım yöntemi için kullanılan parametreler

Bağımsız Değişkenler	Sembol	Seviyeler		
		-1	0	1
Su içeriği (w%)	A	15	20	25
Kür süresi (gün)	B	0	14	28
Katkı Oranı (w%)	C	5	10	15

2.1 Malzeme temini ve özellikleri

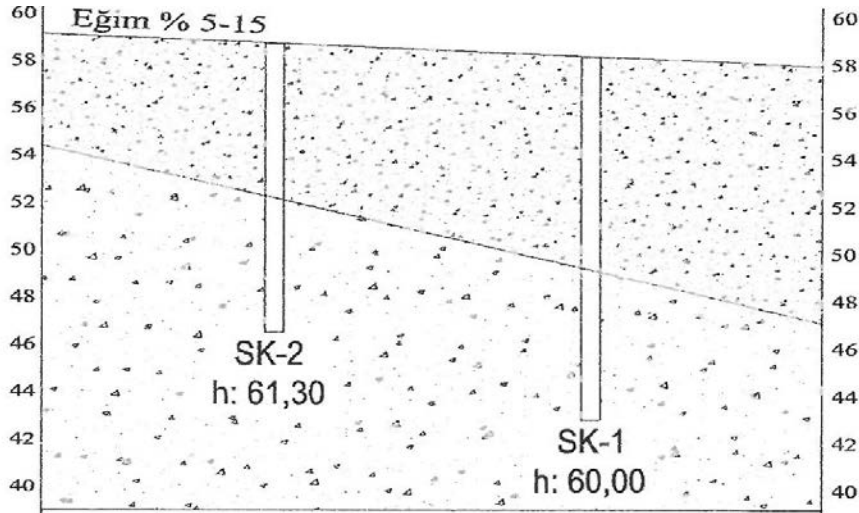
Numuneler Şekil 1(a) kısmında görülen ham yoldan temin edilmiştir. Şehir merkezine Şekil 1(b) kısmında görüldüğü gibi şehir merkezine oldukça yakın bir bölgedeki bu ham yol gözlemsel incelemeler neticesinde yoğun kil tabakasına sahip olduğu tespit edildiğinden tercih edilmiştir. Bölgede yapılaşma hızla artmakta olup yakın çevresinde tamamlanmış müstakil konutlar da bulunmaktadır. Bu durumda yakında bu ham yolun taşıma gücü artırılıp üzerine kaplama yapılması muhtemeldir.



Şekil 1. (a) Numune alınan ham yol, (b) Yalova merkezin ve numune alınan ham yolun Uydu görüntüsü (Google Maps)

Yalova ilinde faaliyet gösteren Aksa Akrilik sanayi tesisinde üretim sırasında ortaya çıkan uçucu kül deneylerde kullanılmak üzere firmadan temin edilmiştir.

Numune alınan ham yolun yakınında bulunan Şekil 1’de beyaz renkli görülen eve ait zemin etüt raporuna ulaşılmış ve bu rapor incelendiğinde aşağıda Şekil 2’de görülen detaylar tespit edilmiştir buna göre; Yapılan sondajlara göre arazi zemin modeli ve yer altı suyu durumlarına bakıldığı zaman yüzde 5-15 eğime sahip arazide 2 ayrı tabaka görülmektedir. 1. Tabaka ortalama kalınlığı 7 metre olan sert kıvamlılığa sahip yüksek plastisiteli kilden (Yalakdere formasyonu) oluşmaktadır. 2. Tabaka 6-9 metre aralığında başlayıp 16 metre derinliğe kadar devam eden sert kilden (Yalakdere formasyonu) oluşmaktadır [20].



Şekil 2. Numune alınan ham yolun yanındaki parselde ait zemin etüdü sonucu

Getirilen yüksek plastisiteli kil numuneler Şekil 3’te görüldüğü gibi kurutma işlemine tabi tutulmuştur ardından da elek analiz ve hidrometre deneyi uygulanmış böylelikle zeminin granülometrisi çıkartılmıştır.



Şekil 3. Zeminin granülometrisi çıkartılma işlemleri

Zeminin sınıfının belirlenebilmesi için Şekil 4'te görülen Atterberg Limit deneyleri araziden ham yoldan temin edilen killi zemine uygulanmıştır. Ayrıca Atterberg Limit deneyi %10 olarak katkı malzemesinin katılmasına göre tekrar edilmiştir. %10 katkı malzemesi de kendi içinde Tablo 2'de görüldüğü gibi 3 farklı oranda uygulanmıştır.

Tablo 2. Atterberg Limiti deneylerinin uygulandığı karışım içerikleri

Deney numunelerinin karışım oranları	Simge
%100 zemin	z
%90 zemin ve %10 katkı (%33 biyokömür+%67 uçucu kül)	z-BK33
%90 zemin ve %10 katkı (%50 biyokömür+%50 uçucu kül)	z-BK50
%90 zemin ve %10 katkı (%67 biyokömür+%33 uçucu kül)	z-BK67



Şekil 4. Zeminin sınıfının belirlenmesi için uygulanan atterberg limit deneyleri (a) likit limit (b) plastik limit

Malzeme özelliklerinin belirlenmesi amaçlı son deney olarak Şekil 5'te görülen proktor deneyi uygulanmıştır. Proktor deneyi sadece saf zemine değil, zemine katılacak olan uçucu kül ve piroliz malzemesi katkılarına göre de tekrar edilmiştir. Tablo 3'te görüldüğü gibi saf zemin dışında 3 farklı oranda da katkı malzemesi katılmasının optimum sıkışmayı verecek su muhtevasının ne kadar değiştireceği takip edilmiştir.

Tablo 3. Proktor Deneinin yapıldığı numunelerin içerikleri

Deneye tabi tutulan karışım	Uçucu kül	Piroliz
1600 gr. Saf Zemin	0	0
1440 gr Saf Zemin 160 gr Katkı	%50	%50
1440 gr Saf Zemin 160 gr Katkı	%33	%67
1440 gr Saf Zemin 160 gr Katkı	%67	%33

**Şekil 5.** Proktor deneyi uygulaması

2.2 Serbest Basınç Deneyi

Yapılan çalışmalarda ikinci kısmı serbest basınç deneyi oluşturmaktadır. Daha önceki çalışmalarda saf zemin yapılan katkı oranlarında %67 piroliz edilmiş organik malzeme, %33 uçucu kül oranının iyi sonuç verdiği tespit edilmiştir [17]. Bu nedenle bu oran sabit tutulmuş ancak katkı oranı %5,10 ve 15 olacak şekilde 3 farklı oranda eklenmiştir. Su muhtevası da değişken tutulmuş %15,20 ve 25 oranlarında katılarak deneyler uygulanmıştır. Su muhtevasının değiştirilmesindeki ana hedef proktor sonuçları ile kür süresi nedeniyle su muhtevasında ayrıca ihtiyaç gerekip gerekmeyeceği bilgisine ulaşılmasıdır. Son olarak kür sürelerinin dayanıma etkisinin de belirlenebilmesi için 0,14 ve 28 gün için farklı deneyler yapılmıştır. Deney setlerinde her bir set için 3'er numune üretilmiştir. Deneyde matematiksel model kullanılarak deney set adetleri azaltılmıştır. Buna göre Tablo 8'de verilmiş deney setleri uygulanmıştır. Her bir numune mekanik karıştırıcıda yaklaşık 10 dakika karıştırıldıktan sonra sıkıştırmaya tabi tutulmuştur. Numuneler iç çapı 50mm yüksekliği 100 mm olan yarılabılır çelik kalıp içerisine 3 tabaka halinde yerleştirilerek sıkıştırılmıştır. Şekil 6'da görülen aparat ve standart Proktor tokmağı ile her bir tabakaya 6 vuruş yapılarak standart Proktor enerjisi olan 600 kNm/m^3 enerji uygulanarak mekanik sıkıştırma yapılmıştır [21]. Sıkıştırma işlemi tamamlandıktan sonra numunelerin alt ve üst yüzeyleri düzgün bir şekilde kesilerek deneylere hazır hale getirilmiştir. Numuneler streç film ile sarıldıktan sonra desikatöre yerleştirilerek yaklaşık %95 nem ve $23 \text{ }^\circ\text{C}$ ($\pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$) ortamında kür süreleri bekletilmiştir. Kür süresi bitirilen numunelerin tamamı serbest basınç deneyine (UCS), ASTM-D2166-66'ya (ASTM, 2007) uygun olarak, tabi tutulmuştur [22]. Serbest basınç deneylerinde aksel yüklenme hızı 1mm/dakika olarak uygulanmış olup, numunelerde göçme oluşuncaya veya maksimum %20 aksel deformasyon gerçekleşene kadar yüklenme devam ettirilmiştir. Şekil 7a, b ve c'de sırasıyla numunelerin kürlenmesi, serbest basınç deney aleti ve numunelerin deney sonrası görüntüleri sırasıyla görülmektedir.



Şekil 6. Serbest Basınç Deneyi için numune oluşturma kabı ve tokmağı



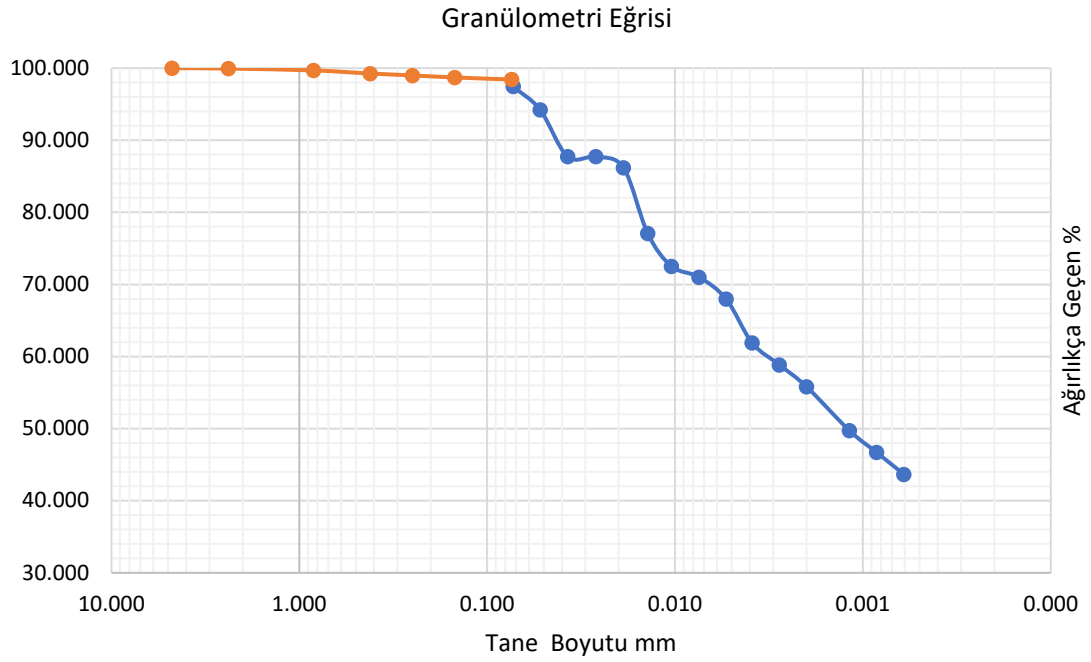
Şekil 7. Serbest Basınç Deneyleri, (a) serbest basınç deney aleti, (b) numunelere uygulanan desikatör kürü, (c) deney sonrası numuneleri görünümü

III. BULGULAR VE TARTIŞMA

Yapılan çalışmalar sonucu elde edilen sonuçlar aşağıda verilmiştir. Buna göre önce zeminin tanımlanması ve optimum su muhtevası bilgisi için proktor deneylerinin sonucu ardından da ideal karışım kür ve su oranlarının belirlenebilmesi için serbest basınç deneyinin sonucu verilmiştir.

3.1 Zemin sınıfının belirlenmesi

Laboratuvara getirilen doğal zemin numunesi üzerinde yapılan elek ve ıslak analiz sonucu elde edilen granülometri eğrisi Şekil 8’de verilmiştir. Ayrıca Tablo 4’te saf zeminin fiziksel özelliklerini ve kıvam limit değerleri de verilmiştir.

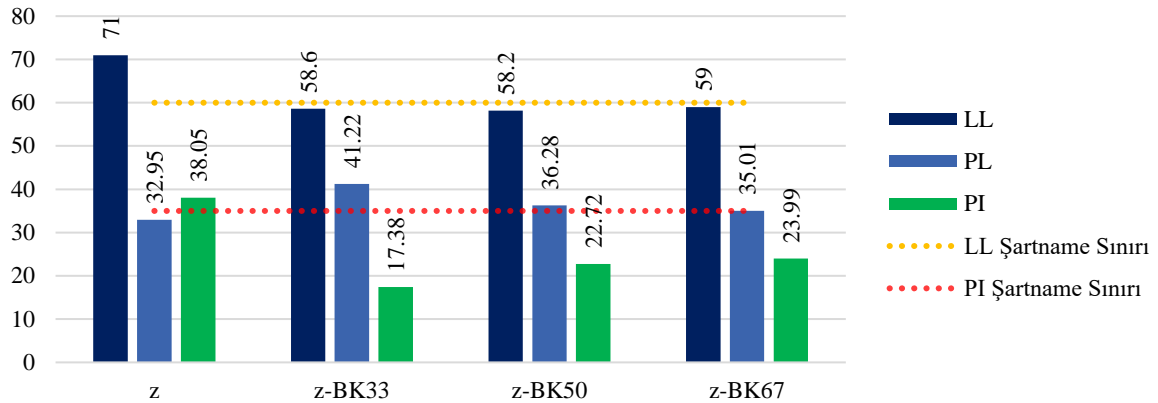


Şekil 8. Zeminin granülometrik dağılımı

Saf zemin ve %10 katkı içeriğine sahip numuneler üzerinde yapılan Atterberg limiti deney sonuçları Şekil 9'da verilmiştir. Ayrıca karşılaştırma yapılabilmesi için Karayolları Teknik Şartnamesinde (KTŞ) dolgu malzemeleri için belirlenmiş standart özellikleri de Tablo 5'te verilmiştir [23].

Tablo 4. Kullanılan zemin numunesinin fiziksel özellikleri

Özgül Ağırlık (Gs)	2,84
Likit Limit (LL), %	71,0
Plastik Limit (PL), %	33,0
Plastisite İndeksi (PI), %	38,1
Zemin Sınıfı (USCS)	CH



Şekil 9. Kıvam limiti sonuçları ve şartname limitleri ile kıyaslamalı gösterimi

Tablo 5. KTŞ dolgu malzemesi özellikleri

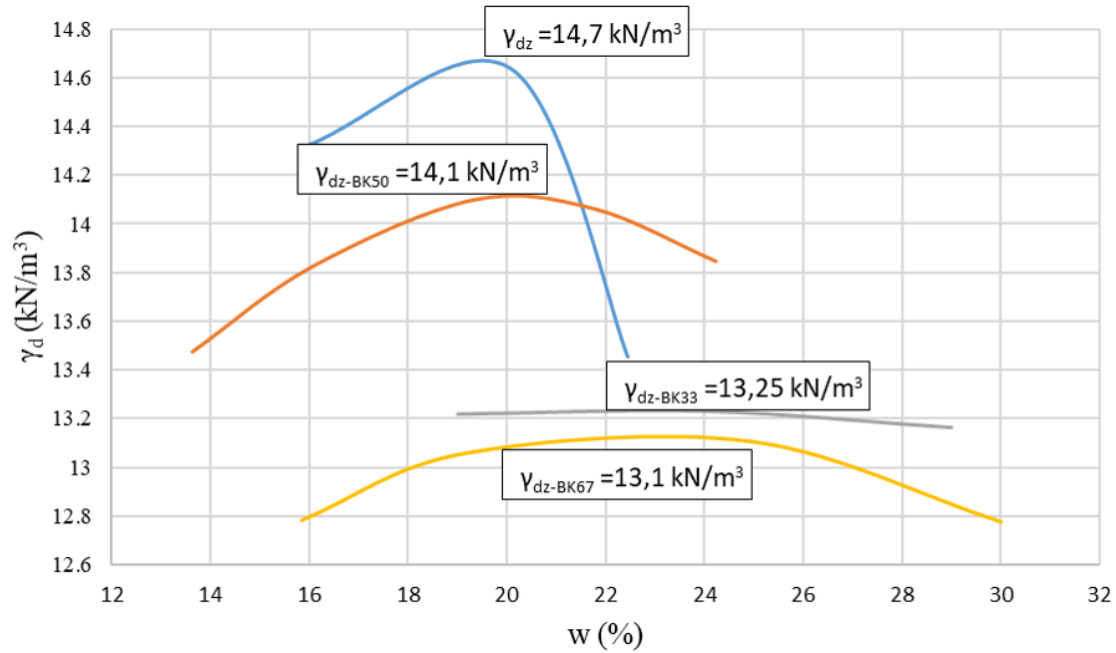
Deney	Şartname Limiti
Likit Limit (LL), %	≤ 60
Plastisite İndeksi (PI), %	≤ 35
Maksimum Kuru Yoğunluk (Standart Proktor)	≥ 1,450 t/m ³

Sonuçlar incelendiğinde saf zeminin likit limit değerinin çok yüksek olduğu, zira kilin su emme kapasitesiyle doğru orantılı bu değer yüksek çıktığı hem likit limit hem de plastisite indeksinin teknik şartnamelerdeki değerlerden yüksek olduğu tespit edilmiştir. Doğal veya stabilize edilmiş bir zeminin plastisite indeksinin yüksek olması zeminin su tutma kapasitesinin artması anlamına gelmektedir. Bu durumda bünyesinde fazla miktarda su bulunduran zeminin taşıma gücü parametreleri olan kohezyon ve içsel sürtünme açısının azalmasına ayrıca dışarıdan gelebilecek yüklere karşı direncin azalmasına sebep olmaktadır. Dolayısıyla yüksek plastisiteli zeminler karayolu altında hem yüksek deformasyon potansiyeli hem de düşük taşıma gücü sahib olmaktadır. Öte yandan katkı katılmasıyla likit limit değerlerinde düşme olduğu, KTŞ’de öngörülen değerler seviyesine geldiği, plastisite indisinin de standardı sağlar hale geldiği görülmüştür. Bu şekilde stabilizasyonu yapılan karayolu altındaki tabakaların KTŞ’ye göre kıvam limitlerini sağladığı ve kullanılabilir olduğu tespit edilmiştir. KTŞ kıvam limiti standartları açısından değerlendirildiğinde, kullanılan katkı malzemelerinin, yüksek plastisiteli kili KTŞ’de belirtilen seviyelere getirebildiği görülmüştür.

Proktor deneyleri sonucu saf ve katkılı numunelerin optimum su muhtevası ve kuru birim hacim ağırlık değerleri Tablo 6 ve Şekil 10’da verilmiştir.

Tablo 6. Proktor deneyi sonuçları

Deneye tabi tutulan Karışım	Optimum Su muhtevası	γ_k (kN/m ³)
Saf Zemin	% 19,53	14,7
%90 Kil %10 Katkı (%50 Piroiliz %50 Uçucu Kül)	% 20,20	14,12
%90 Kil %10 Katkı (%67 Piroiliz %33 Uçucu Kül)	%24,94	13,10
%90 Kil %10 Katkı (%33 Piroiliz %67 Uçucu Kül)	%23,22	13,25

**Şekil 10.** Saf zemin ve katkılı zemine ait proktor deneyi sonuçları

Katkı içeriğinin artışına bağlı olarak optimum su içeriklerinin arttığı maksimum kuru yoğunluklarının da azaldığı anlaşılmaktadır.

3.2 Zemin stabilizasyonu için serbest basınç denemeleri

Serbest basınç deneyleri öncelikle saf zeminde uygulanmış böylelikle su içeriğinin değişimi Tablo 7’de verilmiştir.

Tablo 7. Saf zeminde yapılan ve su içeriğinin değişken olduğu serbest basınç deneyi sonuçları

Su içeriği (%)	UCS değeri (kPa)
15	274,5
20	267,4
25	177,26

Zemin stabilizasyonu için gerçekleştirilen deney planı kapsamında farklı su içeriği, kür süresi ve katkı oranlarında 17 deneme yapılarak her bir deneme sonucunda elde edilen numuneye serbest basınç deneyi yapılmıştır. Serbest basınç denemeleri için kullanılan deney planı ve yapılan denemeler sonucunda elde edilen verilerin deneysel değerleri ve Design Expert programı ile hesaplanan değerleri Tablo 8’de verilmiştir.

Tablo 8. Zemin stabilizasyonu için serbest basınç deney için deney planı ve deneme verileri

Deney No	Değişkenlerin Kodlanmış Değerleri			Değişkenlerin Gerçek Değerleri			Cevap	
	A	B	C	Su içeriği, A (w%)	Kür süresi, B (gün)	Katkı Oranı (w%), C	Serbest Basınç Deneysel (KN/m ²)	Serbest Basınç Hesaplanan (KN/m ²)
1	-1	-1	0	15	0	10	330,27	328,34
2	+1	-1	0	25	0	10	288,21	291,16
3	-1	+1	0	15	28	10	338,09	335,14
4	+1	+1	0	25	28	10	460,33	462,26
5	-1	0	-1	15	14	5	384,43	388,93
6	+1	0	-1	25	14	5	432,28	431,90
7	-1	0	+1	15	14	15	414,53	414,91
8	+1	0	+1	25	14	15	466,37	461,87
9	0	-1	-1	20	0	5	292,23	289,66
10	0	+1	-1	20	28	5	379,89	378,34
11	0	-1	+1	20	0	15	315,8	317,35
12	0	+1	+1	20	28	15	404,02	406,59
13	0	0	0	20	14	10	465,81	469,55
14	0	0	0	20	14	10	472,15	469,55
15	0	0	0	20	14	10	470,71	469,55
16	0	0	0	20	14	10	469,77	469,55
17	0	0	0	20	14	10	469,29	469,55

Yapılan denemeler sonucunda serbest basınç değerlerinin 288,21 kN/m² ve 472,15 kN/m² arasında değiştiği belirlenmiştir. Tablo 8’de verilmiş olan verilerden de açıkça görüldüğü gibi en düşük serbest basınç değerine (288,21 kN/m²) 2 numaralı deneme sonucunda yani %25 su içeriği, 0 gün kür süresi ve w%10 katkı oranı kullanılması durumunda ulaşılmıştır. Bunun yanı sıra en yüksek serbest basınç değerine (472,15 kN/m²) 14 numaralı deneme sonucunda yani %20 su içeriği,14 gün kür süresi ve w %10 katkı oranı kullanılması durumunda ulaşılmıştır. Genellikle stabilizasyon çalışmaların kür süresinin artışına bağlı olarak serbest basınç mukavemetin de artması beklenilir ancak çalışmada uçucu külü aktive etmesi için kullanılan piroliz malzemesinin organik kökenli olması ve kür ortamında numune yüzeylerinde oluşan küflerin etkisiyle 28 günlük numunelerde serbest

basınç mukavemetlerinin 14 günlüklerden düşük çıktığı görülmüştür. Ayrıca kür sırasında oluşan tepkimelerin 14 güne kadar sürdüğü ardından daha ekstenel bir davranış gösterdiği, düşmediği ancak artmadığı da tespit edilmiştir.

3.3 Serbest basınç denemeleri için regrasyon analizi ve model denklikleri

Regrasyon analizi bağımsız değişkenler (su içeriği, kür süresi, katkı oranı) ve cevaplar (serbest basınç) arasındaki ilişkiyi belirlemek için yapılmıştır. Regresyon analizinde, lineer, kuadratik, kübik, logaritmik ve ters regresyon, modelleri karşılaştırmalı olarak incelenmiştir. Bu modellerin uyumu, uyum eksikliği testi (lack of fit), düzeltilmiş R-kare ve tahmini R-kare değerleri gibi üç faktörün sayısal değeri ile belirlenmiştir. Her bir cevap için Lineer, kuadratik, kübik, logaritmik ve ters regresyon modelleri için yapılan model uygunluk testi Tablo 9'da verilmiştir. Serbest basınç analizi için model belirleme analizine göre, lack of fit değerinin uyumsuz olmasından, düzeltilmiş R-kare ve tahmini R-kare değerlerinin yüksek olmasından ve aynı zamanda bu iki R-kare değerinin makul ölçüde birbirine yakın olmasından dolayı kuadratik (2. derece) modelin uygun olduğu sonucuna ulaşılmıştır. Düzeltilmiş R-kare ve tahmin edilen R-kare değeri arasındaki farkın 0,2'den az olması makul yakınlık için kabul edilen değerdir ve Tablo 9'da da açıkça görüldüğü gibi bu iki değer her bir cevap için en yüksek ve birbirine en yakın olduğu değer kuadratik modeldir. Bu modele göre serbest basınç denemeleri üzerinde ana parametrelerin yanı sıra ana parametrelerin sinerjik etkisinin önemli ölçüde etkili olduğu sonucuna ulaşılmıştır.

Tablo 9. Serbest basınç mukameti için model uygunluk testi

Kaynak	Sıralı p-değeri	Uyumsuzluk p-değeri	R ²	Düzeltilmiş R ²	Tahmini R ²	Remarks
Serbest basınç kN/m ²						
Lineer	0,2022	<0,0001	0,2901	0,1263	-0,1984	
2FI	0,6954	<0,0001	0,3815	0,0104	-0,9820	
Kuadratik	<0,0001	0,0765	0,9986	0,9967	0,9814	Önerilen
Kübik	0,0765	-	0,9997	0,9988	-	

Serbest basınç mukavemeti (UCS) cevaplarını tahmin etmek için kuadratik modele ait kodlanmış değişken ve gerçek değişken değerleri kullanılarak elde edilen regrasyon denklemleri Denklem (1) ve (2)'de verilmiştir. Her bir cevabın teorik değerleri (tahmin edilen değer veya model denklemleri kullanılarak matematiksel olarak hesaplanan cevap değeri) bu model denklemleri kullanılarak tahmin edilebilmektedir.

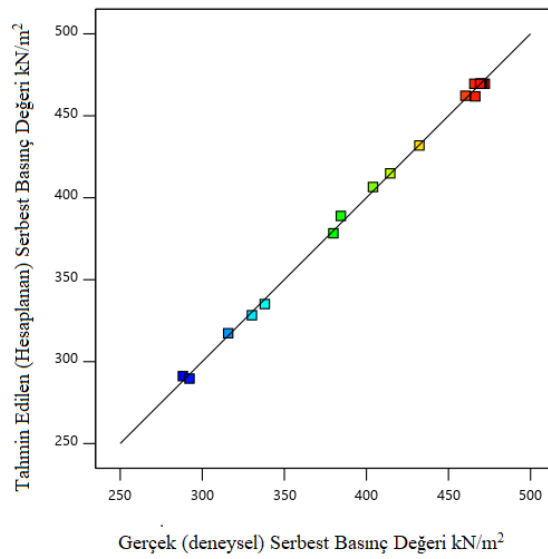
Kodlanmış değişkenlere göre model denklem;

$$UCS = +469,55 + 22,48A + 44,48B + 13,99C + 41,08AB + 0,9975AC + 0,1400BC - 19,45A^2 - 95,87B^2 + 25,69C^2 \quad (1)$$

Gerçek değişkenlere göre model denklem;

$$UCS = -30,143 + 27,006A + 5,117B + 22,525C + 0,587AB + 0,04AC + 0,002BC - 0,778A^2 - 0,489B^2 - 1,028C^2 \quad (2)$$

Denklem (1) ve (2)'de A, B ve C su içeriğini (%), kür süresini (gün), katkı oranını (%) temsil etmektedir. AB, AC ve BC gibi denklem terimleri iki bağımsız değişkenin etkileşimini sembolize etmektedir, örneğin AB, su içeriği ve kür süresinin etkileşimini ifade etmektedir. Diğer denklem terimleri, A2, B2 ve C2 bağımsız değişkenlerin kare etkisini sembolize etmektedir. Parametre katsayılarının negatif işareti bağımsız değişkenlerdeki artışla cevapta azalma olduğunu, pozitif işareti ise bağımsız değişkenlerdeki artışla cevapta artma olduğunu göstermektedir. Denklem (1) ve (2)'den açıkça görülebileceği gibi, serbest basınç üzerine sadece bağımsız değişkenlerin değil, bağımsız değişkenlerin hem etkileşimleri hem de kareleri önemli bir etkiye sahiptirler. Şekil 11, cevabın deneysel (gerçek) ve tahmin edilen değerlerini göstermektedir. Serbest basınç mukavemeti için cevabın gerçek ve tahmin edilen değerleri birbirine çok yakındır. Bu sonuç, yanıtların gerçek ve tahmin edilen değeri arasında güçlü bir ilişki olduğunu desteklemektedir ve belirlenen modelin doğruluğunu güçlendirmektedir.



Şekil 11. Tahmin edilen ve gerçek serbest basınç mukavemeti verileri

Serbest Basınç Mukavemetinin Anova Analizi:

Olasılık değerine (p-değeri) ve Fischer test değerine (F-değeri) dayalı model denklemleri için geliştirilen varyans analizi (ANOVA) genellikle deneysel sonuçları daha iyi tanımlamak için kullanılan bir yöntemdir. ANOVA analizinde, yüksek F değerine ve düşük p değerine sahip bir modelin anlamlı olduğu kabul edilirken, en düşük p değeri regresyon denklemindeki en etkili parametreyi göstermektedir. Bu çalışmada, cevap ile bağımsız değişkenler arasındaki ilişkinin araştırılması amacıyla Box-Bhenken tasarım yöntemi ile kuadratik model için ANOVA gerçekleştirilmiştir. Serbest basınç mukavemet verileri için ANOVA sonucu Tablo 10'da özetlenmiştir. ANOVA tablosundan açıkça görülebileceği gibi, modelin p-değeri 0,0001'den küçüktür ve bu nedenle düşük p değeri modelin anlamlı olduğunu göstermektedir. Ayrıca serbest basınç için modelin F-değeri, 542,21 olarak hesaplanmıştır. Dahası, serbest basınç için Tablo 9'da verilen modelin R-kare değeri 0,9986 olarak bulunmuştur. Serbest basınç için modeldeki çok düşük p değeri, nispeten yüksek F değeri ve R-kare değeri, kuadratik modelin anlamlı olduğunu ve cevap ile bağımsız değişkenler arasında iyi bir ilişki olduğunu göstermektedir.

Tablo 10. Serbest Basınç Mukavemeti için ANOVA analizi

Kaynak	Kareler Toplamı	df	Ortalama Kare	F-değeri	p-değeri	
Model	73783,87	9	8198,21	542,21	< 0.0001	anlamlı
A-su içeriği	4044,15	1	4044,15	267,47	< 0.0001	
B-kür süresi	15825,98	1	15825,98	1046,70	< 0.0001	
C-katkı oranı	1564,92	1	1564,92	103,50	< 0.0001	
AB	6748,62	1	6748,62	446,34	< 0.0001	
AC	3,98	1	3,98	0,2632	0,6237	
BC	0,0784	1	0,0784	0,0052	0,9446	
A ²	1593,14	1	1593,14	105,37	< 0.0001	
B ²	38698,58	1	38698,58	2559,44	< 0.0001	
C ²	2779,23	1	2779,23	183,81	< 0.0001	
Kalan	105,84	7	15,12			
Lack of Fit	83,63	3	27,88	5,02	0,0765	anlamsız
Saf Data	22,21	4	5,55			
Kor Toplam	73889,71	16				

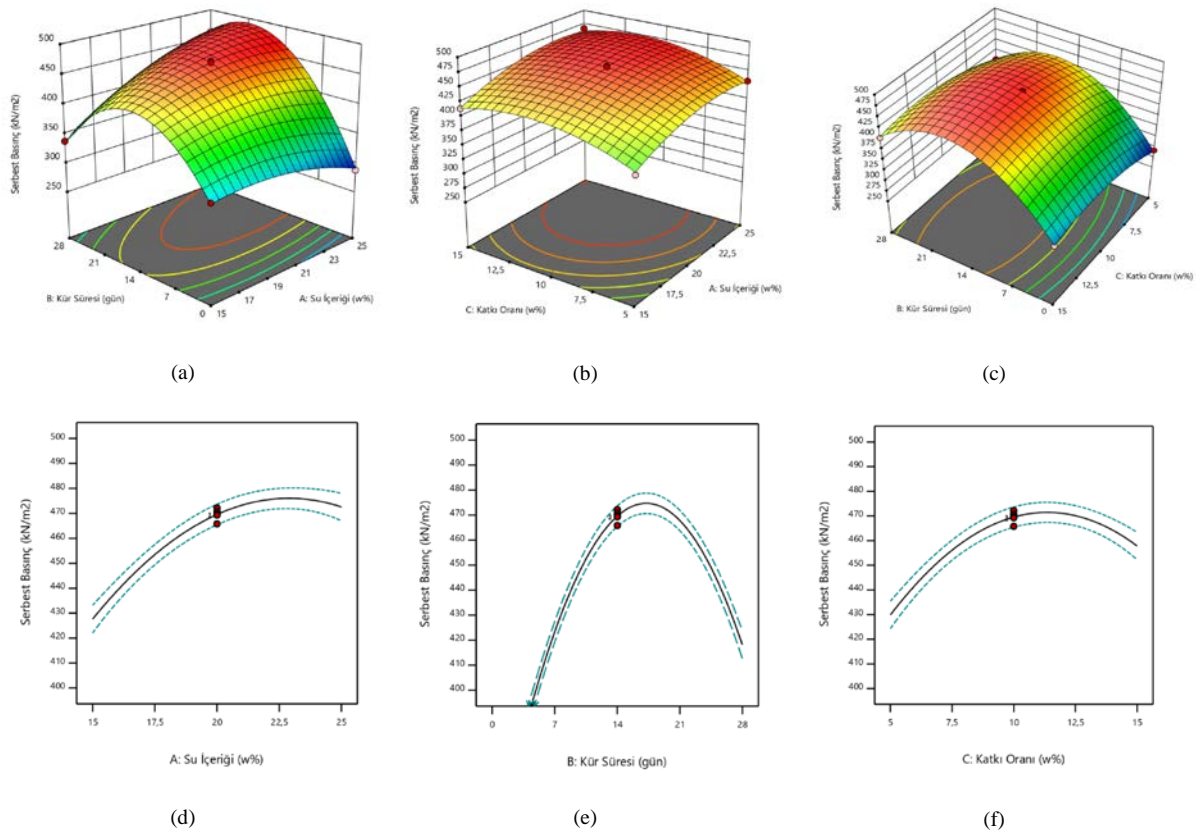
Bağımsız değişkenler ve cevap arasındaki ilişkinin araştırıldığı ANOVA analizine göre (Tablo 10), bağımsız değişkenler arasında serbest basınç mukavemeti için en yüksek F-değerine sahip olan değişken kür süresidir. Bu durum serbest basınç mukavemeti için en etkili bağımsız değişkenin kür süresi olduğunu göstermektedir. Bağımlı ve bağımsız değişkenler açısından bakıldığında en yüksek F-değerine sahip parametrenin B2 yani kür süresinin üssel değişimin sahip olduğu görülmektedir ve bu B2'nin serbest basınç üzerinde diğer bağımsız değişkenlerden daha etkili olduğu sonucunu göstermektedir.

Bağımsız Değişkenlerin Serbest Basınç mukavemeti Üzerine Etkisi (3B) Grafikler:

Bağımsız değişkenlerin serbest basınç üzerindeki Şekil 12'de görülebileceği gibi etkisi Design Expert yazılımı ile CYY kullanılarak 3 boyutlu yüzey grafikleri ile araştırılmıştır. 3B grafiklerde, bir seferde cevap üzerine iki bağımsız değişkenin etkileri incelenmiştir. Kalan bir parametre sabit tutulmuştur çünkü ikiden fazla parametrenin etkisini aynı anda 3B grafiklerde göstermek mümkün değildir.

Şekil 12 bağımsız değişkenlerin serbest basınç mukavemeti üzerinde sinerjik etkisi için 3B cevap yüzeyi grafiklerini ve her bir bağımsız değişkenin serbest basınç üzerinde tek tek etkisini gösteren tek faktörlü grafiklerini temsil etmektedir. Şekillerden serbest basınç mukavemeti, su içeriği ve katkı oranının değişmesiyle ciddi bir farklılık göstermediği gözlemlenmiştir. Bununla birlikte serbest basıncın kür süresinin değişiminden ciddi miktarda etkilendiği, 16 gün kür süresinde maksimum değere ulaştığı ve 16 günden sonraki denemelerde ise düşüş trendi gösterdiği belirlenmiştir. Şekil 12(a)'dan katkı oranı w%10'da sabit tutulup su içeriğinin %15'ten %23'e kür süresinin ise 0 günden 16 güne çıkarılması durumunda maksimum serbest basınç değerine ulaşıldığı ve bu noktadaki serbest basıncın yaklaşık 484 kN/m² olduğu açıkça görülmektedir. Katkı oranı w%10'da sabit tutularak kür süresi 0 gün ve su içeriği w%24'te yapılan denemede ise minimum serbest basınç değerine (yaklaşık 288 kN/m²) ulaşılmıştır. Katkı oranı sabit tutularak yapılan denemelerde su içeriğindeki %8'lik ve kür süresindeki 16 günlük artış ile serbest basınç değerinde yaklaşık olarak %68'lik bir artış gözlemlenmiştir. Şekil 12(b) kür süresinin 14 günde sabit tutulup diğer iki bağımsız değişkenin serbest basınç üzerinde etkilerini temsil etmektedir. Şekilden açıkça görüldüğü gibi sabit kür süresinde en yüksek serbest basınç değerine (476,4 kN/m²), w%11 katkı oranı ve w%23 su içeriği kullanılması durumunda, en düşük serbest basınç değerine (388,9 kN/m²) ise w%5 katkı oranı ve

w%15 su içeriği kullanılması durumunda ulaşılmıştır. Sabit kür süresinde serbest basınç değerinde yaklaşık %22'lik bir artış tespit edilmiştir. Şekil 12(c) sabit su içeriğinde (w%20) kür süresinde ve katkı oranındaki değişimlerin serbest basınç üzerindeki etkisini temsil etmektedir. w%20 su içeriğinde en yüksek serbest basınç değerine (472,5 kN/m²), yaklaşık olarak 15 gün kür süresinde ve w%13 katkı oranında kullanılması durumunda, en düşük serbest basınç değerine ise (290 kN/m²), 0 gün kür süresine ve %5 katkı oranı kullanılması durumunda ulaşılmıştır. Sabit su içeriğinde serbest basınçtaki artış yaklaşık olarak %62 olarak belirlenmiştir. Şekil 12 (d), (e) ve (f) kısımlarında serbest basınç mukavemeti değerlerinin değişiminin ayrı değişkenlere göre değişimi verilmiştir. Bu grafiklerin ortak sonucu Tablo 11'de optimum şartlar olarak verilmiştir.



Şekil 12. Bağımsız değişkenlerin serbest basınç mukavemeti üzerine etkisini gösteren 3B grafikler

Optimum Şartların Belirlenmesi:

Tüm deneysel veriler göz önünde bulundurularak zemin stabilizasyonu için serbest basınç değerini maksimum yapacak optimum proses parametrelerini belirlemek amacıyla su içeriği, kür süresi ve katkı oranı çalışılan aralıkta tutularak Dizayn Expert 11 yazılımı kullanılarak optimizasyon gerçekleştirilmiştir. Optimizasyon standartları ve elde edilen optimum proses parametreleri Tablo 11'de verilmiştir. Su içeriği, kür süresi ve katkı oranı için optimum proses değişkenlerinin sırasıyla yaklaşık olarak w %23,6, 14,5 gün ve w %11,5 olduğu tespit edilmiş ve bu proses şartlarında elde edilen serbest basınç mukavemeti değerinin yaklaşık olarak 480,4 kN/m² olduğu model tarafından tahmin edilmiştir. Bu işlem koşullarında Box-Bhenken tasarım için Design Expert (DOE) 11.0.5.0 yazılımı (stat-Ease Inc., ABD) tarafından hesaplanan arzu edilebilirliğin 1 olduğu belirlenmiştir.

Tablo 11. Optimum proses şartları

Optimizasyon Standartları				
İsim	Hedef	En Düşük Limit	En Yüksek Limit	
A:Su İçeriği	Çalışma aralığında	15	25	
B:Kür Süresi	Çalışma aralığında	0	28	
C:Katkı Oranı	Çalışma aralığında	5	15	
Serbest Basınç	maximize	288,21	472,15	
Optimum Şartlar				
Su İçeriği	Kür Süresi	Katkı Maddesi	Serbest Basınç	Arzu Edirlik
(w%)	(gün)	(w%)	(kN/m ²)	
23,6	14,5	11,5	480,4	1

IV. SONUÇLAR

Doğal zeminin kıvam limitleri incelendiğinde karayolu teknik şartnamesinde istenilen sınır değerleri sağlamadığı ancak %10 katkı eklendiğinde şartname sınırlarının sağlandığı görülmüştür. Katkı oranı içeriğinin ise %67 Piroliz malzemesi %33 Uçucu kül olması durumunda şartname sınır değerlerini en iyi ulaşıldığı kombinasyon olarak belirlenmiştir.

%10 katkı oranıyla yapılan proktor deney setleri incelendiğinde, katkı içeriğindeki piroliz malzemesinin oranının artışına bağlı olarak optimum su muhtevasının yükseldiği, maksimum kuru yoğunluk değerinin ise azaldığı gözlemlenmiştir. Kullanılan piroliz malzemesinin düşük tane yoğunluğa sahip olması nedeniyle kuru yoğunluğun azalmasına boşluklu yapısı nedeniyle de optimum su muhtevasının artmasına sebep olduğu değerlendirilmiştir.

Serbest basınç deney sonuçları incelendiğinde aynı kür süresi ve katkı oranına sahip olan numunelerde artan su içeriğinin UCS değerinde %36'ya varan artışlara sebep olduğu görülmüştür. Ancak bu çıkarım kür süresinin sıfır olduğu durumda geçersizdir. Kür süresi sıfır olduğu durumda su miktarının artışı taneler arasında boşluklara neden olduğundan UCS değerlerini düşürmekte öte yandan kür süresinin en az 14 gün olduğu durumda ise suyun hidratasyon için kullanılıyor olması ve ortamda bulunması UCS oranına katkı olarak yansımıştır.

%25 su oranına sahip numunelerin UCS değerleri incelendiğinde; saf zemin numunesine göre 14 kür edilmiş %15 oranında katkı eklenmesinin UCS değerini %163 oranında artırdığı tespit edilmiştir. Saf zeminde %25 oranında su optimum değer üstünde olup taneler arasında su dolu boşluklara neden olmakta ve UCS değerini düşürmektedir. Oysaki %15 katkıda aynı su oranı hidratasyona katkı sağlamakta ve UCS değerini %163 oranında artırmaktadır.

Benzer su içeriklerinde hazırlanan saf zemin ve katkılı numunelerinde UCS değeri artışının %51-163 aralığında olduğu görülmüştür. Sonuçlar incelendiğinde stabilize edilmiş numunelerdeki su içeriğindeki artış numunelerin serbest basınç mukavemet değerlerinin daha yüksek sonuç vermesine neden olduğu görülmüştür buna göre; %10 katkı oranı %20 su içeriği ve 14 gün kür %76 mertebelerindeyken, aynı katkı oranı ve kür süresinde %15 su içeriği için bu artış oranı %51, %25 su oranında ise bu artış %163 olarak belirlenmiştir.

Optimizasyon sonuçlarından elde edilen ideal katkı oranı, su içeriği ve kür süresi sırasıyla %11,5, %23,6 ve 14,5 gün olarak belirlenmiştir. Bu sonuçlar irdelendiğinde stabilize edilmiş numunelerin optimum su içeriği yaklaşık olarak proktor deneyi için optimum su içeriği sonuçları (%23,6 ile %24,94) ile örtüşmekte olduğu tespit edilmiştir.

TEŞEKKÜR

Bu makalenin oluşmasını sağlayan çalışma Yalova Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projesi olarak 2022/AP/0006 kodu ile desteklenmektedir. Ayrıca makaleyi oluşturan çalışmada piroliz edilmiş çay çöpü, Rize Belediyesi tarafından gönderilmiş olup, uçucu kül ise AKSA Akrilik Sanayi tarafından temin edilmiştir.

KAYNAKLAR

1. Zhang X, Presler W (2012) Use of H2Ri Wicking Fabric to Prevent Frost Boils in the Dalton Highway Beaver Slide Area, Alaska. The University of Alaska, Fairbanks. <https://scholarworks.alaska.edu/handle/11122/7552> Erişim 7 Ekim 2023
2. Seferoğlu, A. G., Seferoğlu, M. T., & Akpınar, M. V. (2018). Experimental study on cement-treated and untreated RAP blended bases: Cyclic plate loading test. *Construction and building materials*, 182, 580-587.
3. Fenerci K, Ceyhan Erdoğan M, Abut Y (2023) The economic potentials of reclaimed asphalt pavements (RAP) in urban road infrastructure a case study of Yalova city. *J Innov Eng Nat Sci* 2-2:205–218. <https://doi.org/10.29228/jiens.70524>.
4. Habert G, d'Espinose de Lacaillerie J B, Roussel N (2011), An environmental evaluation of geopolymer based concrete production: reviewing current research trends. *J Clean Prod* 19-11:1229–1238. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2011.03.012>.
5. European Commission (EC) (2018) Competitiveness of the European cement and lime sectors. https://www.wifo.ac.at/jart/prj3/wifo/resources/person_dokument/person_dokument.jart?publikationsid=61003&mime_type=application/pdf Erişim 7 Ekim 2023
6. Keskin İ, Şentürk İ, Yumrutaş H İ, Totiç E, Ateş A (2023) An environmentally friendly approach to soil improvement with by-product of the manufacture of iron. *BioResources* 18-1:2045–2063. <https://doi.org/10.15376/biores.18.1.2045-2063>.
7. Öztürk O, A. Öner A (2024) Parke taşı üretiminde kükürt polimer beton kullanımının araştırılması. *J Innov Eng Nat Sci* 4-1:67-77. <https://doi.org/10.61112/jiens.1349836>.
8. Eskisar T, Aksu G (2020) Zeminlerde tek fazlı geopolimerizasyon uygulaması ve geopolimerizasyonun serbest basınç mukavemeti üzerindeki etkisi. *Konya J Eng Sci* 8-3:466–478. <https://doi.org/10.36306/konjes.611595>.
9. Abdullah M S, Ahmad F, Mustafa Al Bakri A M (2015) Geopolymer application in soil: a short review. *Appl Mech Mater* 754–755:378–381. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMM.754-755.378>.
10. Davidovits J (2015) *Geopolymer Chemistry and Applications*, 4th Edition. Saint-Quentin, France.
11. Çınar M, Erbaşı B (2022) Geoteknik uygulamalarda geopolimerlerin kullanılabilirliğinin incelenmesi, literatür çalışması. *Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi Mühendislik Bilim Derg* 25-4:774–789. <https://doi.org/10.17780/ksujes.1110640>.
12. Canbaz M, Topçu İ B (2008) 69 Alkali Aktive Edilmiş Yüksek Fırın Cürüflü Harçlarda Asit Etkisi. *J Sci Technol Dumlupınar Univ* 016:69–80.
13. Işık F, Akbulut R K (2018) Geri Dönüştürülmüş Karbon Karasının Killi Zeminlerin Kıvam Limitlerine Etkisi. *Iğdır Üniversitesi Fen Bilim Enstitüsü Derg* 8-2:123–130. <https://doi.org/10.21597/jist.428335>.
14. Saygı Yalçın B (2017) Türk linyit kömürlerinin organik katkı maddesi kullanılarak briketlenmesi. Tez, Yıldız Teknik Üniversitesi, İstanbul.
15. Wang L ve diğ (2020) Biochar as green additives in cement-based composites with carbon dioxide curing. *J Clean Prod* 258:120678. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.120678>.
16. Hacımustafaoğlu T, Kütük T, Bekem Kara İ (2023) Çay fabrikalarında açığa çıkan kömür küllerinin beton yollarda ince agrega olarak değerlendirilmesi. *Recep Tayyip Erdoğan Üniversitesi Fen ve Mühendislik Bilim Derg* 4-2:196–207. <https://doi.org/10.53501/rteufemud.1377449>.
17. Gonzalez J, Sargent P, Ennis C (2021) Sewage treatment sludge biochar activated blast furnace slag as a low carbon binder for soft soil stabilisation. *J Clean Prod* 311:127553. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2021.127553>.
18. Geçkil T, Sarıcı T, Karabaş B (2021) Siyah karbon ile stabilize edilen taban zeminin yol esnek üst yapı maliyetine etkisi. *Eur J Sci Technol* 23:222-235. <https://doi.org/10.31590/ejosat.862682>.
19. Basha E A, Hashim R, Mahmud H B, Muntohar A S (2005) Stabilization of residual soil with rice husk ash and cement. *Constr Build Mater* 19-6:448–453. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2004.08.001>.
20. Uzamer Zemin Yapı Ltd Şti (2021) Yalova İli Samanlı Köyü 3088 ada 2 parsel jeolojik etüt raporu, Yalova.

21. Yilmaz F, Kuvat A, Kamilođlu H A (2023) Optimizing and investigating durability performance of sandy soils stabilized with alkali activated waste tuff-fly ash mixtures. *Sādhanā* 48-3:185. <https://doi.org/10.1007/s12046-023-02250-9>.
22. Hussan Z A, Al-Janabi A T (2018) Studying some mechanical properties of soft soils treated by CaCo₃-Nano Material. *Int J Civ Eng Technol* 9-11:870–877.
23. Karayolları Genel Müdürlüğü (2013) Karayolları Teknik Şartnamesi, Karayolları Yayınları Ankara, Türkiye.



Araştırma Makalesi

Journal of Innovative Engineering and Natural Science

(Yenilikçi Mühendislik ve Doğa Bilimleri Dergisi)

<https://dergipark.org.tr/en/pub/jiens>

El örgüsü ile battaniye üretimine uygun örgü ipliği eğrilmesine yönelik yeni bir teknik geliştirilmesi

 Ferhan Gebeş^{a,*}

^aOrmo Yün İplik San.Tic. A.Ş. AR-GE Merkezi, Fatih Mahallesi Gölyolu Harmanazı Mevkii, No:20 16800,Orhangazi/Bursa, Türkiye.

MAKALE BİLGİSİ

Makale Geçmişi:

Geliş 22 Kasım 2023

Düzeltilme 22 Ocak 2024

Kabul 22 Şubat 2024

Çevrimiçi mevcut

Anahtar Kelimeler:

El örgü battaniye

Çekim bölgesiz ring eğirme

Kalın hacimli iplik

ÖZET

El örgüsü ile evlerde şiş kullanılmadan doğrudan parmaklar ile battaniye örülmesi dünyada hızla artmaktadır. Bu üretim sürecinde kullanılan iplik, hali hazırda üretilen el örgü ipliklerinden farklı olduğundan yeni bir iplik üretim tekniği ihtiyacı oluşmuştur. Söz konusu bu ipliklerin diğer el örgü ipliklerine göre daha kalın, daha az bükümlü, daha hacimli ve daha yumuşak bir yapıda olması istenmektedir. Bu özelliklerde iplik üretimi konvansiyonel el örgü iplik üretiminde kullanılan eğirme makineleri ile yapılamamaktadır. Bu çalışmada konvansiyonel eğirme tekniği ile yapılamayan bu tip ipliklerin üretimini sağlayacak yeni bir üretim tekniği geliştirilmiştir. Yeni üretim tekniğinde konvansiyonel üretim teknolojisindeki tarak ve cer sürecini içermekte olup cer şeritlerini fitil oluşturmadan doğrudan ipliğe dönüştürme durumu söz konusudur. Yeni geliştirilen makinede cer şeridi doğrudan çekime uğramaksızın eğirme ünitesine beslenerek klasik ring eğirme tekniği ile ipliğe dönüştürülmektedir.

Developing a new production technique for the knitting yarn suitable for hand-knitted blanket production

ARTICLE INFO

Article history:

Received 22 Nov 2023

Received in revised form 22 Jan 2024

Accepted 22 Feb 2024

Available online

Keywords:

Hand knit blanket

Non-roving ring spinning

High bulk chunky yarn

ABSTRACT

Knitting blankets with hand knitting directly with the fingers without using skewers is increasing rapidly in the world. Since the yarn used in this production process is different from the hand knitting yarns already produced, the need for a new yarn production technique has arisen. These yarns are required to be thicker, less twisted, bulkier, and softer than other hand knitting yarns. The production of yarns with these properties cannot be done with conventional spinning machines used in conventional hand knitting yarn production. In this study, a new production technique has been developed to produce this type of yarns which cannot be produced with conventional spinning technique. The new production technique includes the carding and drawing process in conventional production technology. The drawing slivers are directly converted into yarn without forming a roving. In the newly developed machine, the drawing sliver is fed directly to the spinning unit without being drawn and is spun into yarn with the classical ring spinning technique.

I. GİRİŞ

Son yıllarda özellikle Amerika ve Avrupa’da dahil olmak üzere dünyada el ile battaniye üretimi yaygınlaşmaktadır. Bu tip üretimler genelde evlerde olabildiği gibi hobi atölyelerinde sosyalleşme amaçlı faaliyetlerde de yapılmaktadır [1-4]. Şekil 1’de bu tip battaniyeye ait örnekler verilmiştir.

Bu tarzda battaniye örülmesi tığ-şiş gibi herhangi bir örgü aleti kullanılmadan doğrudan parmaklar ile yapılmaktadır. Hem battaniyenin battaniye özelliklerini (hacimlilik, kalınlık, hafiflik, yumuşaklık vb.) sergilemesi hem de üretimin hızlı ve kolay olması açısından bu tip battaniye örülmesi esnasında özel ipliklere ihtiyaç duyulmaktadır [5-8]. Klasik battaniye üretiminde kamgarn, strayhgarn (2,5-10 Nm) ve open-end (1-10 Nm) iplikler kullanılmaktadır [7]. Battaniyelik ipliklerin içerikleri ise ülkemizde yaygın olarak kullanılan doğal lifler olan pamuk ve yünden oluşabileceği gibi akrilik, poliester ve poliamid lifleri gibi yapay liflerden de oluşabilmektedir [6, 9]. Klasik el örgü iplikleri ile örülen battaniyeler ince, sert, ağır ve hacimsiz olacağından tercih edilmemektedir. Bu tip battaniyelerin üretiminde daha kalın, yumuşak, hafif ve hacimli ipliklere ihtiyaç duyulmaktadır [6-8]. Bu amaca uygun yeni bir iplik üretimi ve bu ipliğin üretimine yönelik yeni bir üretim tekniğinin geliştirilmesi zorunluluk arz etmektedir. Bilindiği gibi el örgü ipliklerinin üretimi ring iplik üretim makineleri ile yapılmaktadır. El örgü iplikleri de elyafın tarakta açılarak tarak vatkası üretimi, cer makinelerinde tarak vatkasının cer şeridine dönüştürülmesi, cer şeridinin fitil makinesinde (flyer-finisör) fitil haline getirilmesi ve fitilden ring eğirme tekniği ile ipliğe dönüştürülmesi süreçlerinden geçirilerek üretilmektedir [9-11]. Bu üretim tekniği tüm ring iplikler için uygulanan bir teknik olup el örgü ipliklerinin üretiminde iplik kalınlığı, hacimliliği ve yumuşaklığı açısından bazı farklılıklar içermektedir. İplik tuşesindeki bu farkı oluşturmak için tek kat iplikler düşük bükümlü üretilirler (büküm katsayısı $\alpha_{max}=60$ olmalı). El örgü iplikleri genelde 3 ya da 4 katlı üretilip iplik numarası da kalın (genel olarak Nm³) olacak şekilde kullanılmaktadır. Bu şekilde üretilen el örgü ipliklerinin tuşe özelliği el ile örülen battaniye ipliği için gerekli olan şartları sağlayamamaktadır.



Şekil 1. Battaniye örnekleri

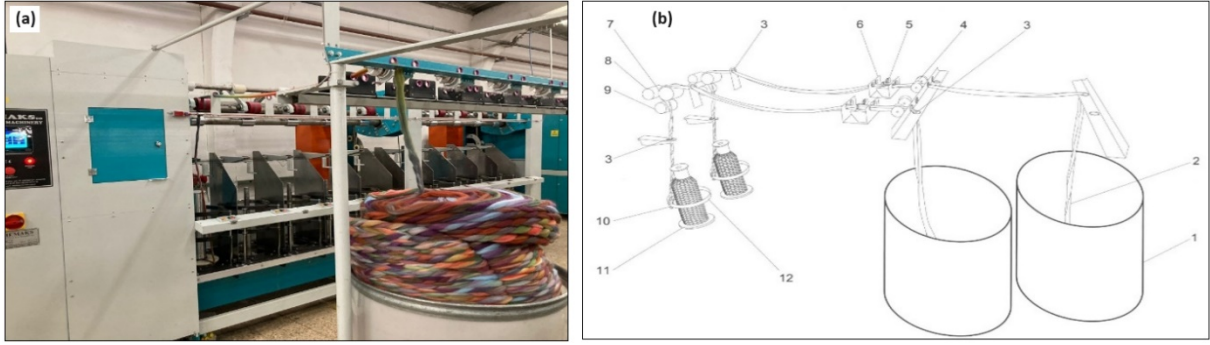
Bu çalışma sayesinde el ile örülen battaniyelerde kullanılacak özellikte iplik üretim metodunun geliştirilmesi amaçlanmıştır. Ring iplik makinesine fitil halinde gelen materyal aynı makinada çekime tabi tutulup istenen iplik numarasına göre 10-20 kat inceltilecek iplik formuna getirilir. Fitile büküm ipliğinin mukavemetini ve son kullanıcının talebini karşılayacak şekilde verilirken lifin cinsine göre de değişkenlik gösterir. Büküm mümkün olduğunca düşük tutularak elyaf formunun hacimliliğine ve tuşesine tesir edilmeye çalışılır. Ring iplikçiliğinde kopça ve bilezik sürtünme yoluyla senkronize çalışarak; ipliğinin eğrilmesini, bükümün verilmesini ve eğrilmiş ipliğinin kopsa sarılmasını sağlamaktadır [9, 12]. Eğrilmiş ipliğinin kopsa sarım esnasındaki gerginliğe ve kopsa sarım miktarına kopça tipi (örneğin yumuşak sarım ve kopsa sarılacak iplik miktarının daha az olması için kopça ağırlığı

düşük tutulmalı) etki etmektedir. İplik eğirilmesi sürecinde bilezik, kopça ve eğirilen iplik arasında muazzam bir etkileşim mevcuttur. Bu etkileşim; ipliğe yapısal bütünlük ve mukavemet kazandırırken aynı zamanda üretim verimliliğine direkt etki etmektedir [12, 13]. Dolayısıyla kopça ve bilezik tipi tasarımı önem arz etmekte olup çalışılacak hammaddeye, verilecek büküm değerine, kops uzunluğuna ve iğ hızına göre değişkenlik göstermektedir [9, 13]. İğ hızı, bükümle birlikte ring iplik makinesindeki üretim miktarına etki eden parametrelerden en önemlileridir. Bundan dolayı iplik üreticileri kopça hızı, iplik kalitesi ve kopuş miktarı gibi sınırlandırıcı değerlerin izin verdiği ölçüde en yüksek iğ hızlarını çalışma eğilimindedirler [13]. Ring iplikçiliğinde eğirilmiş ipliğin masuraya sarım yapılabilmesi için uygun boyutta ve çapta masura kullanılması gerekmektedir. Böylece takım dolmuş süresi uzatılabilir ve dolayısıyla bir sonraki işlem olan bobinleme işleminde daha az iplik bağlama işlemine tekabül etmekte olup daha kaliteli iplik oluşturulmasına imkan sağlanmaktadır [13].

Bu çalışmada standart ring eğirme sürecinde modifiye edilmiş olup, fitil süreci elimine edilerek cer şeridinden direkt iplik üretimi yapılmıştır. Bunun nedeni müşteri ihtiyaçlarının çok kalın iplik olması ve bu kalınlıktaki bir ipliğin fitil süreci ile yapılabilir olmamasıdır. Maksimum kalınlıkta üretilen fitillerin kalınlığı dahi istenilen kalınlıktaki bir ipliğin üretilebilirliğine olanak sağlayamamaktadır. Cer şeridinden direkt ring tekniği ile iplik üretimi cer şeridinin büküm ihtiva etmemesinden dolayı zordur. Mevcut makine altyapısı ile cerden direkt iplik üretimi durumu düzenlenmemiştir. Yapılan bu çalışma kapsamında geliştirilen yeni üretim metodu ile cer şeridinden doğrudan kalın iplik üretimi yapılabilir hale gelmiştir. Bu hali ile ülkemizde bu konuda yapılan ilk çalışma olma özelliğini taşımaktadır.

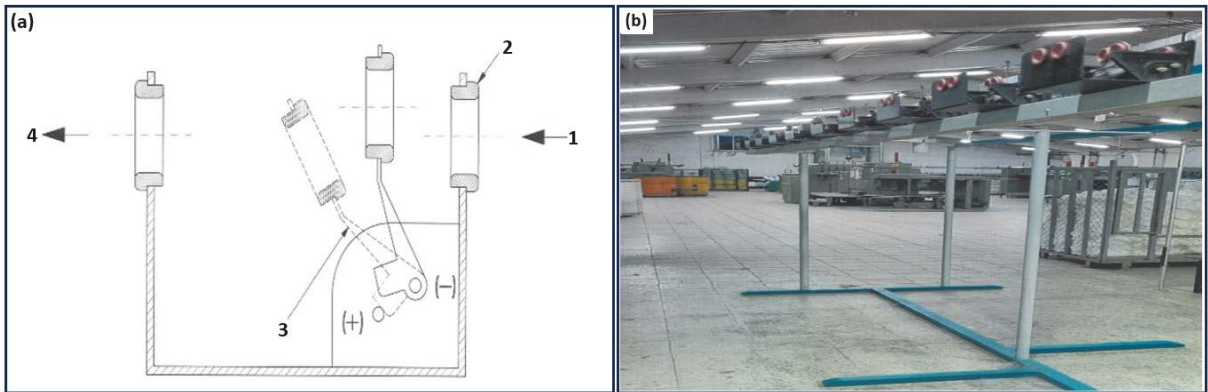
II. DENEYSEL METOT / TEORİK METOD

Bu çalışma kapsamında tarak ve cer süreçleri konvansiyonel üretim altyapısı ile yapılmıştır. Fitil süreci kullanılmadan cer şeritlerinin doğrudan ring eğirme metodu ile ipliğe dönüştürülmesini sağlayacak eğirme makinesi geliştirilmiştir. Makinaya ait görsel Şekil 2a'da, makinanın şematik gösterimi ise Şekil 2b'de verilmiştir. Bu yeni üretim sürecinde materyalin eğirme ünitesine direk taranmış-düzeltilmiş son cer makinesinden çıkan elyaf şeridi halinde beslenmesi kurgulanmıştır. Bu kapsamda ring eğirme süreci detaylı incelenerek bükümsüz cer şeridinin nasıl üretileceğine yönelik proje yönetim toplantıları yapılarak, fitil sürecinin devre dışı bırakılması ile üretilebileceği tespit edilmiştir. Üretilen iplik üzerindeki büküm miktarı düşük olacağından üretim sürecinde cer şeridinin kopma riskinin yüksek olması nedeni ile yeni bir cer şeridi sevk sistemi tasarlanmıştır. Bu tasarımda cer şeridinin kopması durumunda makineyi durduracak kontrol sensörleri ve çekimsiz bir cer şerit sevk sistemi olması gerektiği düşünülmüştür. Üretilen iplik kalın olduğundan normal ring masuraları küçük kalmaktadır bu nedenle ipliğe uygun daha büyük masuraların tasarlanması gerektiği belirlenmiştir. Üretilen ipliğin hacimli, yumuşak ve kalın olması gerektiğinden çekim miktarını düşük seviyede tutacak çekim sistemi tasarlanmıştır. Üzerinde mutabakata varılan makine formu Solidworks programı kullanılarak tasarıma dönüştürülmüştür. Bu süreçte makine parçaları ayrı ayrı Solidworks programı kullanılarak tasarlanmıştır. Her bir makine parçasının birbiri ile uyumlu çalışıp çalışmadığı yine Solidworks programındaki simülasyon modülü (simulation komutu) kullanılarak kontrol edilmiştir. Bu simülasyon çalışması esnasında hatalar belirlenerek tasarım yeniden yapılmıştır. Nihai tasarımdaki tüm makine elemanları (Şekil 2b'de yer alan 1 ve 2 nolu parçalar hariç) CAM programı ile makine diline dönüştürülmüştür.



Şekil 2. (a) Kalın iplik üretimi için tasarlanmış çekim bölgesiz ring makinesine ait görsel, (b) Cer şeridinden kalın iplik üretimi için kullanılan makine ve kısımlarının tasarımı (1) Besleme kovası (2) İşlenecek cer şeridi (3) Porselen kılavuzlar (4) Tansiyon ayar diskleri (5) ‘Cer şeridi kontrol’ sensör porselen kılavuzları (6) ‘Cer şeridi kontrol’ sensör grup gövdesi (7) Poliüretan (vulkolon) kaplı baskı silindiri (8) Üst arka metal silindir (9) Alt ön metal silindir (10) Kopça (11) Masura (12) Bilezik

Mevcut (konvansiyonel) iplik eğirme makinelerinde çekim bölgesi olması ve bilezik iplik eğirme çaplarının üretilmek istenen iplik kalınlığına uygun olmaması hedeflenen kalınlıkta iplik üretimine imkan vermemektedir [12]. Yeni tasarlanan makinede çekim bölgesi ortadan kaldırılarak çalgık dizaynı direk kovadan cer şeridi besleme tipine göre dizayn edilmiştir Şekil 2b). Çalışma kapsamında iplik kopuşlarının kontrol altında tutulması ve hatalı üretimin önüne geçilmesi için makine üzerine cer şeridi kontrol sensörü eklenip şeridin kopması durumunda iğın durması sağlanmıştır. Kontrol sensörlerinin şematik gösterimi Şekil 3a’da, fotoğrafı ise Şekil 3b’de verilmiştir. Söz konusu makinenin bilezik çapı, masura tipi-çapı ve kopça boyutları standart ring eğirme makinelerinden farklı olduğundan bu makine elemanları da geliştirilen makineye uyum sağlayacak şekilde yeniden tasarlanmıştır. Bu tasarımda cer şeridine verilecek büküm sayısı düşüklüğüne bağlı olarak, üretilen ipliğin kalınlığına ve hacimliliğine bağlı olarak kopça tipi farklılaştırılmıştır-kalınlaştırılmıştır. Şekil 4’te yeni tasarlanan kopça örnekleri verilmiştir.

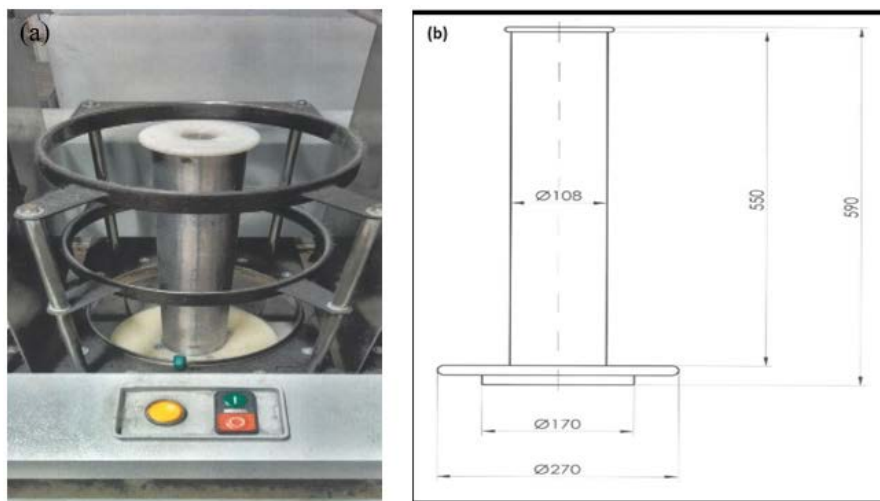


Şekil 3. (a) Cer şeridi kontrol sensörü tasarımı (1-Cer şeridi giriş, 2-Porselen kılavuzlar, 3-Cer şeridi kopması durumunda duruş konumu, 4-Cer şeridi çıkışı), (b) ‘Cer şeridi kontrol’ sensör porselen kılavuzları ve ‘cer şeridi kontrol’ sensör grup gövdesine ait görsel



Şekil 4. Kalın iplik üretimi için tasarlanıp üretilen kopça örnekleri

Makine parçalarının firma bünyesinde montajı tamamlanarak makine çalışır hale getirilmiştir. Bu aşamada da sorunlar tespit edilerek sorunlu parçalar tekrar tasarlanıp üretilmiştir. Çalışır haldeki makinede iplik üretimine yönelik parametreler deneme çalışmalarıyla optimize edilmiştir. İğ hızı, bükümle birlikte ring iplik makinesindeki üretim miktarına etki eden parametrelerden en önemlileridir. Bundan dolayı iplik üreticileri kopça hızı, iplik kalitesi ve kopuş miktarı gibi sınırlandırıcı değerlerin izin verdiği ölçüde en yüksek iğ hızlarını çalışma eğilimindedirler [13]. Ancak bu tasarımda iğ hızı da hacimli elyaf formundaki ipliğin bilezik ve kopça sürtünmesiyle bükülmesinin rahat olabilmesi açısından mümkün olduğunca düşük tutulmaya çalışılmıştır. Ring iplikçiliğinde eğirilmiş ipliğin kopsa sarım miktarı; bilezik çapının izin verdiği maksimum miktarda yapılması esastır. Bu prensip gereği kalın ve hacimli ipliğin büyük miktarlarda sarılması ve takım değişim süresinin uzatılması amacı ile Şekil 5'te verilen masura ve yardımcı makine elemanlarının tasarımı ve üretimi yapılmıştır. Böylece takım dolun süresi uzatılabilir ve dolayısıyla bir sonraki işlem olan bobinleme işleminde daha az iplik bağlama işlemine tekabül etmekte olup daha kaliteli iplik oluşturulmasına imkan sağlanmaktadır.



Şekil 5. Masura ve yardımcı ekipmanlar (a) Kalın iplik üretimi için tasarlanmış makine elemanlarının (bilezik, masura ve kopça) makine üzerindeki görünümü, (b) Masuranın şematik gösterimi

Makine kurulumu tamamlandıktan sonra yapılan deneme çalışmalarında AKSA(Türkiye) firmasının 5 Denye filament doğrusal yoğunluğuna sahip Akrilik Tow(5,6Dtex AK700 E.4316 Bright R01) kullanılmıştır. Towdan elyaf elde etme işlemi firma bünyesindeki NSC TB20(Fransa) tow koparma makinesinde yapılmıştır. Tow koparma sürecinde ortalama elyaf boyu 95mm olan elyaflar elde edilmiş ve bu elyaf kullanılmıştır.

III. BULGULAR VE TARTIŞMA

Prototipi yaptırılan makine ile yapılan cer şeridinden kalın iplik üretimi esnasında farklı büküm yönünde ve büküm değerlerinde iplik denemeleri yapılmıştır. İplik akış hızı (m/dk) ve büküm miktarının iplik kopuşları üzerinde etkisinin olduğu görülmüştür. İplik akış hızı makine iğ devri ile büküm miktarına bağlı olarak değişmektedir. Farklı büküm miktarı ve makine iğ devrinde çalışılarak iplik kopuşlarının minimum olduğu iplik akış hızları belirlenmiştir (Tablo 1).

Tablo 1. Makine akış,büküm ve devir değerleri

Makine akışı (m/dk)	Büküm (tur/m)	Makine devri (devir/dk)
25	18	450
28	20	560
30	22	660
32	24	768

Kopuşların minimum olmasına yönelik yapılan optimizasyon çalışmalarında cer şeridi kalınlığı sabit tutulmuştur. Çalışmada işletme altyapısındaki cer makineleri kullanılmıştır. İşletmedeki cer makine altyapısı ile 10-15 ktex lik cer şeritleri üretilebilmektedir. Deneme kapsamında 3.62 çekim ile 13 ktex lik cer şeridi üretilip kullanılmıştır. Yeni tasarlanan eğirme makinesinde çekim sistemi olmadığından sadece büküm ve kops üzerine sarma olduğundan nihai iplik numarasını cer şeridi ktex belirlemektedir. 1 nolu denklemde bu ilişki verilmiştir.

$$\text{İplik Numarası}(Nm) = \frac{1}{\text{Cer şeridi ktex} \left(\frac{g}{m}\right)} \quad (1)$$

Tek kat şeritten Nm 0,076 kalınlıkta iplik elde edilebilirken aynı makine kullanılarak üretilmiş ipliklerden 3-4 kata kadar katlama ve büküm yapılabilmektedir. Daha kalın ve hacimli çok kat iplik eldesi ile ürün marjını artırmış ve hatta farklı renkte tek kat iplik kullanılarak yapılacak katlama ve büküm çalışmaları ile farklı tasarımlı muline iplik eldesi de sağlanabilmektedir. Böylece nihai iplik numarası olarak pazar talebine uygun Nm 0,025 iplikler üretilebilmektedir (Şekil 6). Farklı el ile örme teknikleri ile de kullanılacak bu tür muline iplikler ile zenginleştirilecek farklı tasarımlara sahip battaniyeler üretilebilecektir.



Şekil 6. Üretilen kalın, hacimli battaniye ipliği

IV. SONUÇLAR

Yeni üretilen makinede çekim sistemi olmaması nedeniyle hazırlama hattından çıkan cer şeridinin sadece büküm işlemi görmesi sonucunda iplik formu kazandırılmıştır. Söz konusu sistem sayesinde üretilen iplikler kalın, hacimli ve yumuşak formda olup, bu sayede ipliklerin sadece parmaklar kullanılarak örülebilen battaniye üretiminde kullanılacak özellik kazandırılmıştır. Son zamanlarda özellikle yurt dışında bulunan workshoplarda bu formda ipliklerin kullanılması yaygınlaşmıştır. Geliştirilen bu makine ile Türkiye de ilk kez bu tip iplikler üretilebilir hale gelmiştir. Moda trendleri ve kültürel eğilimler ile güncel olan elle battaniye üretiminin dünyada ve ülkemizde yaygınlaşmasına katkı sağlaması düşünülmektedir. Bu kapsamda gerek yurt içinde gerek yurt dışında yeni bir pazar oluşturulması hedeflenmektedir.

TEŞEKKÜR

Bu çalışma Ormo Yün İplik San. Tic. A.Ş. AR-GE MERKEZİ tarafından Fitilden Kalın İplik Üretimi isimli proje kapsamında desteklenmiştir.

KAYNAKLAR

1. <https://www.thechunkyneedle.com/workshops/stratford>. Erişim 27 Eylül 2023
2. <https://hammerstainchambersburg.com/products/09-23-19-6pm-cozy-hand-knit-blanket-workshop>. Erişim 27 Eylül 2023
3. <https://www.joann.com/no-needles-knit-blanket/262027328P95.html>. Erişim 27 Eylül 2023
4. <https://isabellarosestore.com/collections/blanket>. Erişim 27 Eylül 2023
5. Özgür R (1983) Türkiye ve dünyadaki el örgü ipliği sektörü, pazarları ve ülkemizin bu konuda gerçekleştirdiği ihracat faaliyetleri ile ilgili bir araştırma. Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Üniversitesi.
6. Macit H (2020) Bazı dokuma üretim parametrelerinin geri dönüşüm ipliklerle elde edilen battaniyelerin mekanik özelliklerine etkileri. Yüksek Lisans Tezi, Uşak Üniversitesi.

7. Çeker S, (2010) Uşak'ta üretilen battaniyelerin termal ve konfor özellikleri. Yüksek Lisans Tezi, Uşak Üniversitesi.
8. Celep G & Yüksekaya M E (2012) Geri dönüşüm liflerden ve orijinal liflerden üretilen battaniyelerin ısı konfor özelliklerinin incelenmesi. 1. Ulusal Geri Kazanım Kongre ve Sergisi, 2-4 Mayıs, Uşak, Türkiye, pp. 157-162.
9. Erşahin H İ, (2022) Manşon sertliği ve klips aralığının ring iplik kalitesine etkileri. Yüksek Lisans Tezi, Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi.
10. Öntemel Ş (2016) Farklı özelliklerdeki ring ipliği üretimi ve performans özelliklerinin tahmini için karar destek modellerinin geliştirilmesi. Yüksek Lisans Tezi, Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi.
11. Bolat N, (2009) %100 Yün sirospun ve konvansiyonel ipliklerden üretilmiş kumaşların özellikleri ve bu kumaşların ultrasonik enerji yöntemiyle boyanması. Yüksek Lisans Tezi, Marmara Üniversitesi.
12. Buharalı G, (2020) Yeni bir modifiye ring iplikçilik ve konvansiyonel ring iplikçilik sistemleri ile üretilen iplik ve kumaş özelliklerinin incelenmesi. Doktora Tezi, Bursa Uludağ Üniversitesi.
13. Coşkun E, (2021) Kısa elyaf ring iplik eğirme makinelerinde enerji tüketimini etkileyen faktörlerin araştırılması ve bilgisayar tahminleme modelinin geliştirilmesi. Doktora Tezi, Çukurova Üniversitesi.



Original Paper

Journal of Innovative Engineering
and Natural Science

(Yenilikçi Mühendislik ve Doğa Bilimleri Dergisi)

<https://dergipark.org.tr/en/pub/jiens>Effects of chemical treatments on morphological, physical, and chemical properties of okra (*Abelmoschus esculentus*) bast fibersID Mahmut Ersoy^a and ID Nazire Deniz Yılmaz^{a,*}^aTextile Engineering Department, Faculty of Engineering and Natural Sciences, Uşak University, Uşak, Türkiye.

ARTICLE INFO

Article history:

Received 28 December 2023

Received in revised form 15 March 2024

Accepted 24 April 2024

Available online

Keywords:

Agro-residual

Biodegradable

Chemical processes

Natural fiber

Okra bast fiber

Renewable

ABSTRACT

In this study, bast fibers have been obtained from okra (*Abelmoschus esculentus*) plant stems via biological degumming process. The obtained fibers were subjected to some textile pretreatment processes such as scouring, alkalizing, oxygen bleaching and chlorine bleaching which are also utilized in cellulose nanoparticle production. Effects of these processes on their physical and chemical characteristics have been investigated and statistically analyzed. Treatments have been found to statistically affect physical properties of the fibers. They led to decrease in fiber linear density but increase in moisture content and water absorption capacity. Linear density reduction took place by fibrillation and elimination of impurities. Fibrillation has been evidenced by microscopy images. Prolonged submerging resulted in increment in water absorption. FT-IR spectra, SEM images and mass loss analysis present evidence for removal of lignin, hemicelluloses and waxes upon chemical treatments. The ranges of the linear density, moisture content and water absorption of okra bast fibers are 6.3-20.1 tex, 2.9-6.0%, and 5.80 g/g to 11.8 g/g, respectively. Properties of okra bast fibers show similarities to conventional bast fibers such as flax, hemp and jute.

I. INTRODUCTION

Last decades, production industries have started to give prime importance to environmental sustainability. Biobased materials including natural fibers have been the subject of interest as an alternative to synthetic materials. Consequently, considerable demand has been formed for cellulosic fibers [1]. Among plant fibers, agro-residual fibers carry great opportunity due to the fact that they are renewable, biodegradable, cost efficient and readily available in vast regions of the world. Since they are produced as a byproduct of edible crop agriculture, they do not need extra arable land. Their utilization benefits agricultural economy, as well [2, 3].

Although traditional bast fibers were grown in Asia minor for around 4 millennia, the yearly production of flax fiber, which is the most common bast fiber, has decreased to 3 tons (2017) from 3700 tons (1969) there, because it could not compete with cotton and economic synthetic fibers [4]. Agro-residual biomass may be used to cater plant fiber demand which has been formed in these last decades. Studies continue to obtain fibers from residues of a number of agricultural plants including banana [5, 6], corn [7, 8], and okra [9, 10].

Within agricultural crops, okra takes an important role. Turkey was the 16th okra producer of the world in 2020 with 40,654 tons. Total okra production of the World that year was over 10.5 million tons. Over 75.7% of world okra production was carried out by low-income countries [11]. Moreover, residues of okra give bast fibers with properties like that of flax, hemp and jute [12].

*Corresponding author. Tel.: +90-542-461-4679; e-mail: nazire.yilmaz@usak.edu.tr, naziredyilmaz@gmail.com

Effects of various chemical treatments on okra bast fibers have been studied in literature [7, 13, 14]. Khan et al. [13] investigated effects of NaClO₂ bleaching, acrylonitrile grafting and 10% NaOH alkalization on IR spectra, water absorption and tensile properties of okra bast fibers. They reported that alkalization was more effective in removal of extra cellulosic components, while acrylonitrile grafting led to highest tensile strength with lowest water absorption. Khan et al. [14] applied alkalization, NaClO₂ bleaching, maleic anhydrite and vinyl acetate treatments on okra bast fibers. They reported the lowest moisture content to belong to vinyl treated fibers, the greatest initial modulus to bleached fibers whereas the highest elongation at break to alkalized fibers. Khan et al. [7] applied alkalization at different concentrations of NaOH on okra bast fibers at boiling conditions. They found increase and then decrease of initial modulus, breaking tenacity, and breaking elongation as the concentration increases. They concluded the best concentration to be 3 g/L NaOH.

This study investigates effects of different chemical treatments such as scouring, alkalization, H₂O₂ oxygen bleaching and NaOCl chlorine bleaching which are commonly applied to cellulosic textiles for elimination of extra cellulosic substances and impurities, in addition to forming steps for cellulosic nanoparticle preparation. The innovative part of this study is investigating the effects of these chemical treatment steps on okra bast fibers with parameters suitable to obtain nanoparticles which have not been studied in the literature before as far as known by the authors. Effects of the chemical treatments on fiber morphology, linear density, moisture content, water absorption properties and FT-IR spectra have been investigated.

II. EXPERIMENTAL METHOD / TEORETICAL METHOD

2.1 Materials and Preparation Techniques

Okra plant (*Abelmoschus esculentus*) stems were collected from farms in Aegean Region in late autumn and were biologically degummed in aqua for 2 months in winter to obtain *raw* fibers. All chemicals used in this research were of analytical grade. Different chemical processes have been carried out in order to remove extra cellulosic components of okra bast fibers. A fraction of the raw fibers was scoured using 5 mg/L Na₂CO₃ and 5 g/L detergent at 75 °C for 40 min to produce *scoured* fibers. Some of the scoured fibers were treated with 17.5% NaOH at 34 °C for 2 h to get *alkalized* fibers. A portion of the alkalized fibers were bleached using 2% H₂O₂, 3.5 g/L Na₂CO₃ and 1.5g/L NaOH at 90 °C for 1 h to obtain oxygen-bleached (*o-bleached*) fibers. Some of the o-bleached fibers were bleached with 5% NaOCl for 90 min at 80 °C to get chlorine-bleached (*c-bleached*) fibers. 1:50 liquor ratio was adopted for all treatments which have been carried out using magnetic hot stirrer at 200 rpm and distilled water was used for preparation of all mentioned chemical solutions. Sample names and the treatment steps they have undergone are listed in Table 1 in consecutive order.

Table 1. Sample names and the treatment steps they have undergone in consecutive order

Sample name	1 st treatment	2 nd treatment	3 rd treatment	4 th treatment
Raw	-	-	-	-
Scoured	Scouring	-	-	-
Alkalized	Scouring	Alkalizing	-	-
O-bleached	Scouring	Alkalizing	Oxygen bleaching	-
C-bleached	Scouring	Alkalizing	Oxygen bleaching	Chlorine bleaching

2.1.1. Characterization of materials

Fiber micrographs were obtained via use of an Olympus SZ61 microscope with LCmicro software at 200X-400X magnifications at transmitted light. Linear density was measured according to ASTM D 1577-07 at 5 replicates with a minimum total length of a hundred centimeters length for each fiber bundle specimen using a Radwag precision balance and a millimetric ruler. Moisture content was determined according to ASTM D2495-07 at 3 replicates by using a Nuve FN 120 dry oven and the Radwag precision balance.

Time-dependent hygroscopicity of fibers was investigated by using a modified RILEM method, that was originally developed for plant-based construction materials [15]. Fibers were kept at 105 °C for 16 h and cooled in a desiccator and weighed (m_d). Fibers were soaked in water for 15 min, 60 min, and 120 min. They were taken out of water, centrifuged in a salad spinner for 50 secs at 2 rpm and weighed ($m(t)$). Three replicates were measured. Water absorption rate ($w(t)\%$) as a function of duration was calculated as follows:

$$w(t)\% = \frac{m(t)-m_d}{m_d} \times 100 \quad (1)$$

Findings of physical characterization analyses are presented in Table 2 and time-functional water absorption in Table 3. Results of physical characterizations were subjected to statistical analysis at $\alpha:5\%$. Summary of statistical analyses is presented in Table 4. Fourier transform infrared spectra (FTIR) of the samples were recorded between 4000-400 cm^{-1} wavenumbers using a Perkin Elmer FT-IR Spectrophotometer Spectrum Two UATR-Two, US at attenuated total reflectance (ATR) mode keeping force gauge between 40-50 and accumulating 16 scans.

Scanning electron microscopy (SEM) images of okra bast fibers were obtained by using Phenom ProX, Thermofisher Scientific, at a voltage of 10 kV and magnification rates of 300x and 500x with back-scattered electron detection. Prior to capturing SEM images, fibers were subjected to gold coating at 5.8 nm thickness by use of a Cressington 108 auto sputter coater.

III. RESULTS AND DISCUSSIONS

Photographs and micrographs of the fibers are given in Fig 1 and 2, respectively. Linear density, moisture content, time-functional water absorption, FT-IR spectra and SEM images are presented in Figs 3, 4, 5, 6 and 7 in consecutive order.

Oxygen- and chlorine- bleaching increased whiteness and fineness of the okra bast fibers as seen in Fig. 1. Photo images and micrographs reveal that raw and scoured okra bast fibers are straight in shape, while getting crimpiness after being subjected to alkalization (Figs. 1 and 2). Raw okra bast fibers include the greatest amount of extra cellulosic substances. Scouring led to elimination of extra cellulosic particles. Alkalization led to crimpier and more slender fibers. A great variability of fineness is observed for all fibers. Separation into thinner fibers is observable in the treated fibers. Discoloration is seen in the bleached fibers. These findings agree with that of Khan

[14]. It is evident from all micrographs that okra bast fibers are technical fibers that are bundles of elementary fibers.

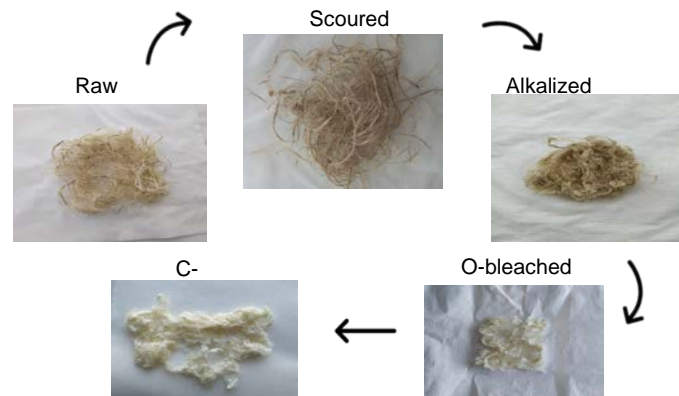


Figure 1. Photography images of raw, scoured, alkalized, o-bleached and c-bleached okra bast fibers

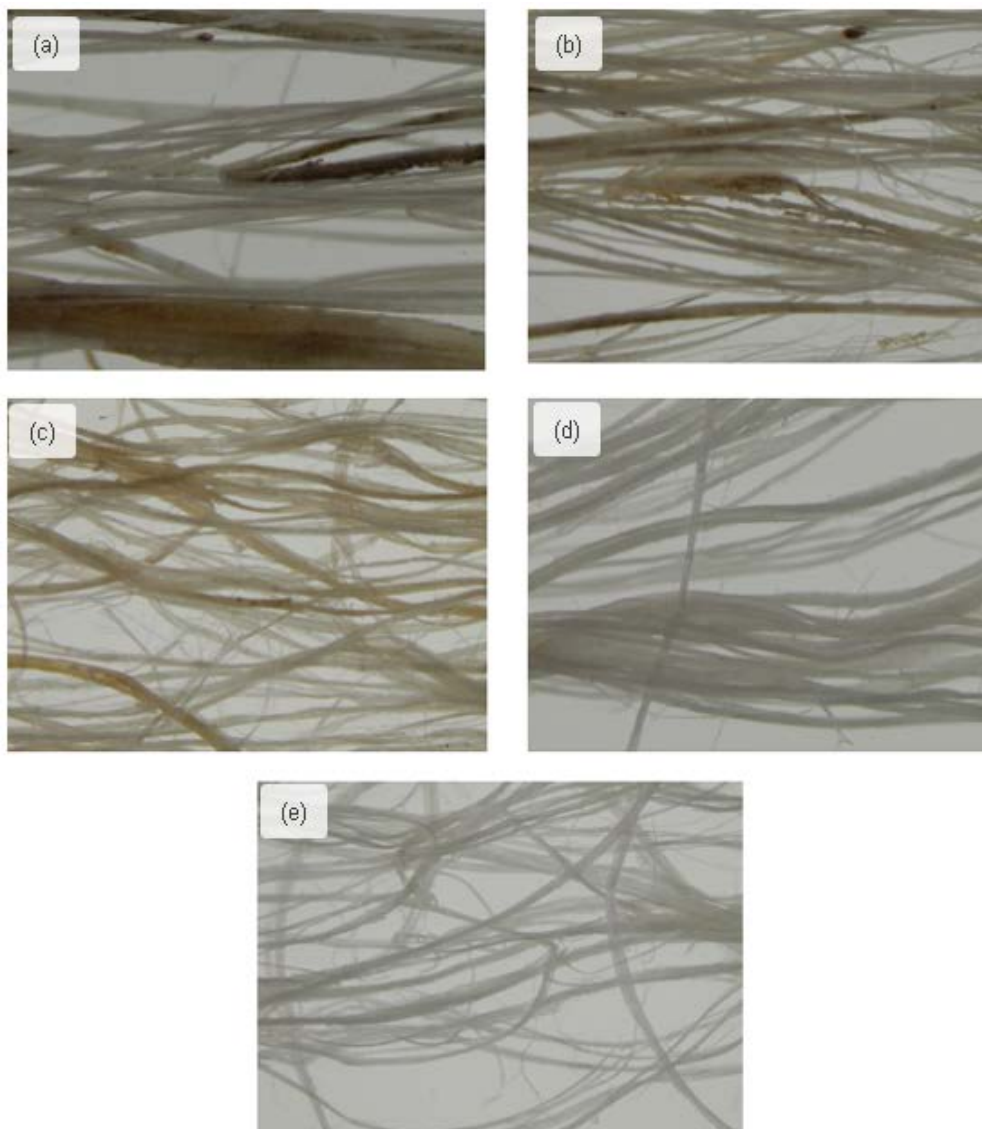


Figure 2. Microscopy images of (a) raw, (b) scoured, (c) alkalized, (d) o-bleached and (e) c-bleached okra bast fibers at 200x-400x magnifications

The applied chemical treatments have been found to have statistically significant effect on fiber linear density (p value 2.92×10^{-16}). The chemical treatments led to finer fibers as resulting in elimination of extra cellulosic components and in separation into fibrils (See Fig 3). Linear density analysis findings show similarity to optical images of the fibers.

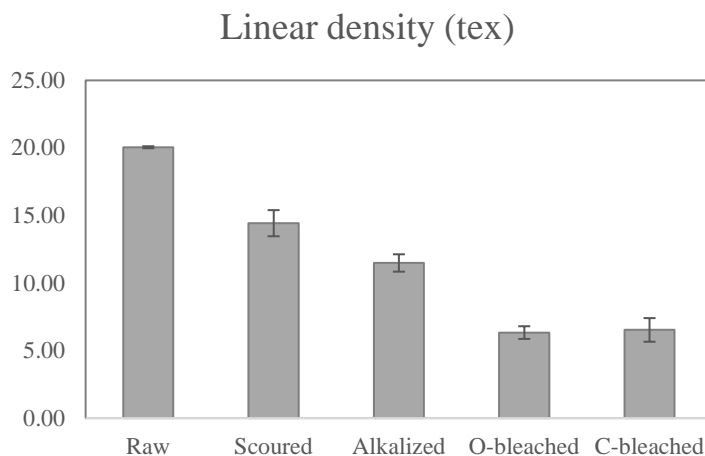


Figure 3. Effect of chemical treatments on okra bast fiber linear density

The applied chemical treatments have been found to have statistically significant effect on moisture content of the fibers (p value 3.2×10^{-4}). The chemical treatments resulted in higher moisture content as leading to elimination of extra cellulosic hydrophobic components to open hydrophilic sites; and separation of fibrils to get higher surface area to let water molecules to bind. Lignin, which is hydrophobic and soluble in hot alkali is eliminated in the alkalization process. Khan et al. [14] also reported higher moisture content upon alkalization of scoured okra bast fibers. Excessive chemical treatment led to decreased moisture content by eliminating water binding sites. Moisture content analysis show a trend that is reverse that of linear density. Fibers with high linear density show low moisture content. Moisture content analysis results are presented in Table 2.

Yield of the chemical treatments are given in Table 2. Scouring led to elimination of 8.9% of the total fiber mass. Alkalization was seen to show the most efficient extra cellulosic substance removal effect with 26.8% decrease in mass. Both lignin and hemicellulose are soluble in alkaline media [16, 17]. Chlorine bleaching is observed to be the least efficient in mass reduction: 2.7%. This might be due to the fact that c-bleaching was applied following o-bleaching. The sites to be attacked in the c-bleaching processes might have already been eliminated in the preceding o-bleaching step. Khan et al. [13] reported mass loss due to bleaching and alkalization were closer to each other; however, they applied alkalization after bleaching which is contrary to the current study.

Table 2. Effect of chemical treatments on physical properties of okra bast fibers

Sample	Fiber yield (%)	Linear density (tex)	Moisture content (%)
Raw	-	20.05±0.07	2.92±0.48
Scoured	91.6	14.43±0.97	4.58±0.39
Alkalized	73.2	11.48±0.64	4.82±0.77
O-bleached	87.6	6.33±0.47	6.00±0.74
C-bleached	97.3	6.53±0.88	5.10±0.30

Note: ± numbers depict 95% confidence intervals.

Table 3. Effect of chemical treatments on time-functional water absorption of okra bast fibers

Sample	Water absorption		
	15 min (g/g)	60 min (g/g)	120 min (g/g)
Raw	5.80±0.45	7.69±0.58	8.78±0.89
Scoured	6.52±2.63	9.45±1.32	11.81±2.91
Alkalized	8.28±1.30	9.60±1.38	9.41±0.49
O-bleached	10.55±2.53	9.45±0.88	11.05±0.67
C-bleached	8.34±0.18	9.26±0.65	9.52±0.54

Note: ± numbers depict 95% confidence intervals.

Table 4 (a). Summary of Single-factor ANOVA applied to linear density of okra bast fibers

Source of Variation	SS	df	MS	F	P-value	F critical
Between Groups	663.9882	4	165.997	221.7933	2.92×10-16	2.866081
Within Groups	14.96863	20	0.748431			
Total	678.9568	24				

Table 4 (b). Summary of Single-factor ANOVA applied to moisture content values of okra bast fibers

Source of Variation	SS	df	MS	F	P-value	F critical
Between Groups	0.001507	4	0.000377	14.94326	0.00032	3.47805
Within Groups	0.000252	10	2.52E-05			
Total	0.001759	14				

Table 4 (c). Summary of Two-factor ANOVA with replication applied to time-functional water absorption of okra bast fibers

Source of Variation	SS	df	MS	F	P-value	F critical
Soaking duration	36.90411	2	18.45205	11.56569	0.000189	3.31583
Samples	39.42471	4	9.856176	6.177823	0.000947	2.689628
Interaction	28.23183	8	3.528979	2.211954	0.055163	2.266163
Within	47.86237	30	1.595412			
Total	152.423	44				

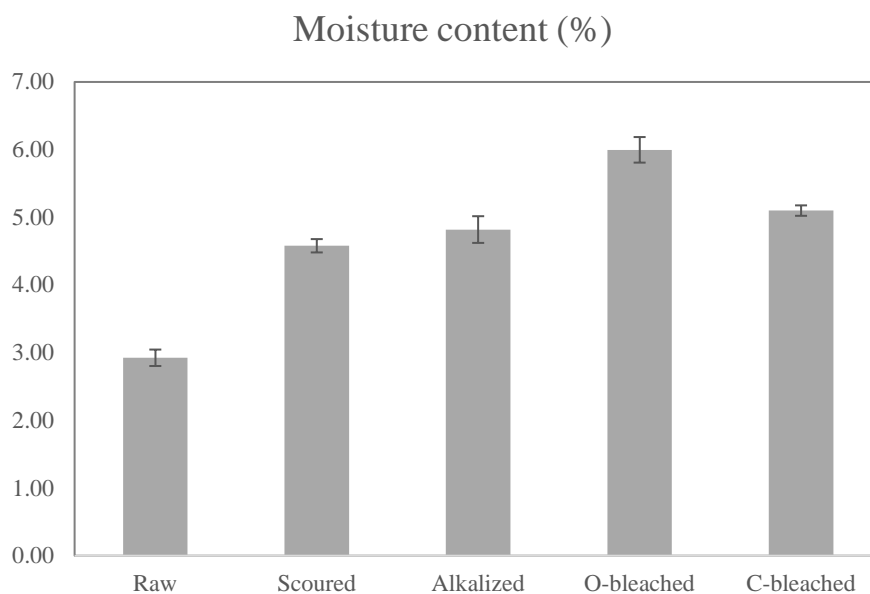


Figure 4. Effect of chemical treatments on moisture content of okra bast fibers. Error bars represent standard errors

The applied chemical treatments have been found to have statistically significant effect on water absorption (p value 9.47×10^{-4}) as does the soaking duration (p value 1.89×10^{-4}). Time-functional water absorption analysis shows that water absorption is generally increased with increment in soaking duration as presented in Table 3. As expected, raw fibers give the lowest water absorption values. Water absorption increases with chemical treatments, whereas excessive treatments led to reduction in water absorption (Fig 5). This finding agrees with that of Khan et al. [13]. Water absorption trend show similarity with that of moisture content. As in the case of moisture content, water absorption shows a reverse trend of linear density. Coarser fibers exhibit less water absorption. Obtained physical properties are within the range of those of common natural fibers such as flax, hemp and jute [12].

In the IR spectra presented in Fig 6, two major peaks are dominant: namely, one around 3400 cm^{-1} (corresponding to O-H due to hydrophilicity) and the other $1050\text{-}1000 \text{ cm}^{-1}$ (to C-O in cellulose) [7]. Some secondary peaks include $2918\text{-}2855 \text{ cm}^{-1}$ for C-H stretching in lignin and waxes, and 1732 and 1639 cm^{-1} of carbonyl (C=O) stretching vibration in lignin and hemicelluloses. Some peaks show differences in their strength and shifts in their locations due to the effect of chemical treatments on reactive groups. The peaks at 2918 and 1639 cm^{-1} lose strength in the chemically treated fibers. The ones at 2855 and 1732 cm^{-1} decrease at the scoured fiber and disappears after alkalization. The 1237 cm^{-1} peak decreases at the scoured fiber and partially disappears after alkalization. These findings show similarities to that of [14, 18, 19].

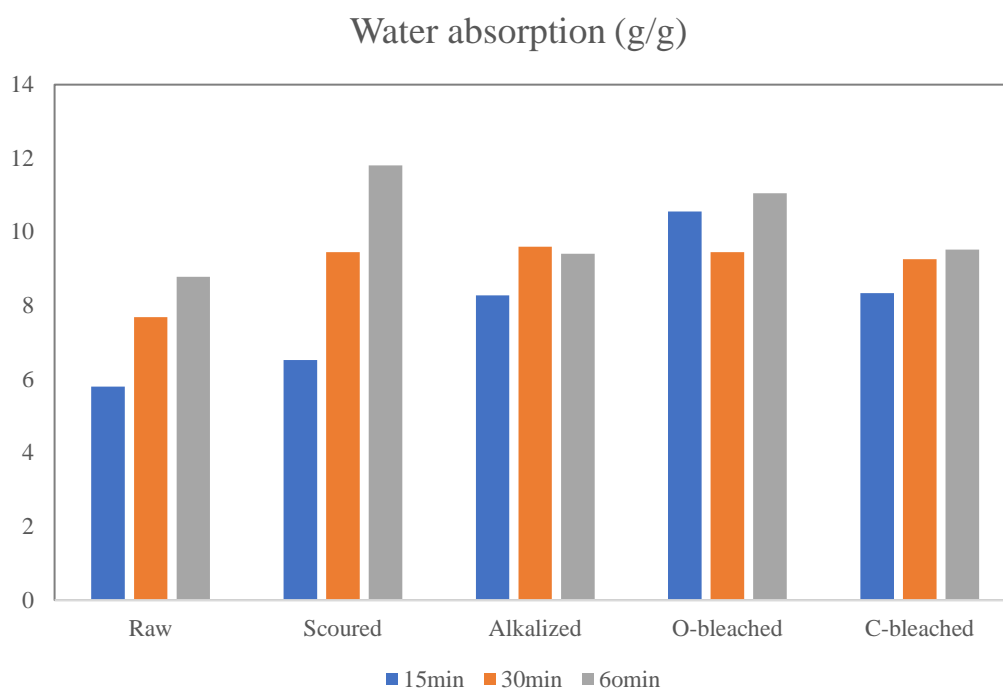


Figure 5. Effect of chemical treatments on time-functional water absorption of okra bast fibers

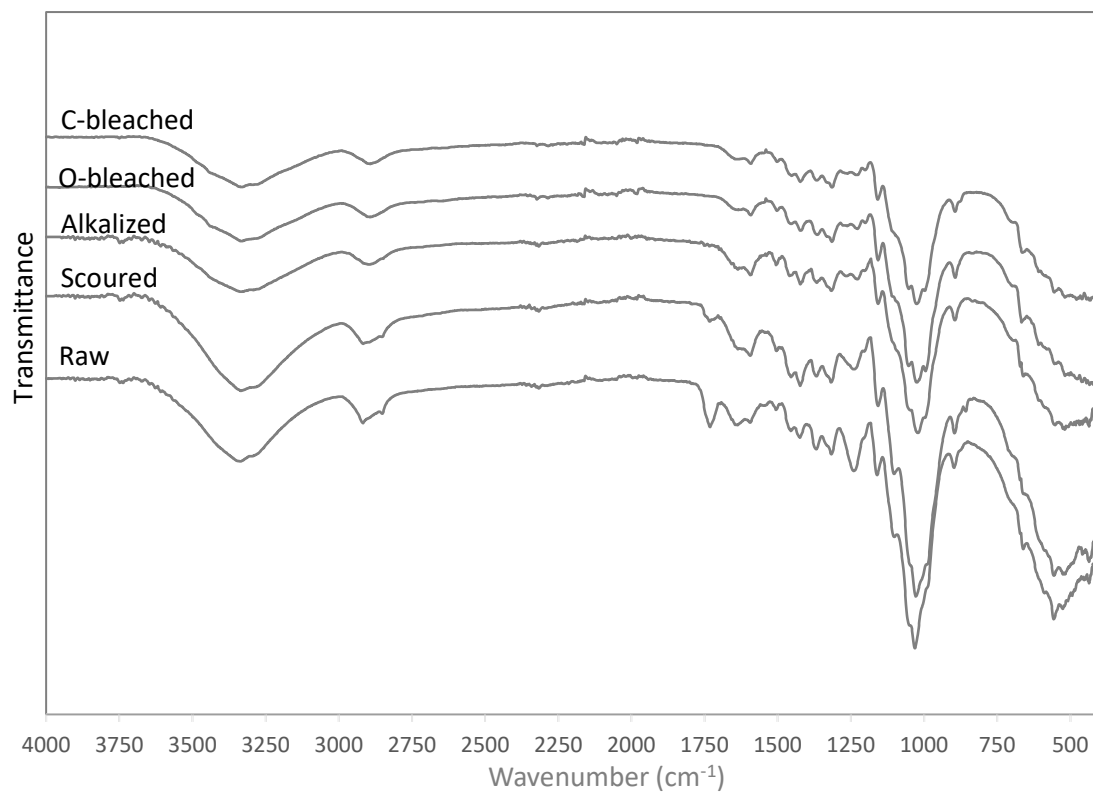


Figure 6. FT-IR spectra of okra bast fibers. Horizontal axis represents wave numbers (cm⁻¹), vertical axis transmittance (%)

SEM images are presented in Fig. 7. SEM images reveal that the okra bast fibers present longitudinal straight shapes. Fibers show highly variable diameters. It is observed that some substances take place on fiber surfaces. It is clearly seen that each fiber is a bundle of parallel elementary fibers stuck together. Chemical treatments result in separation of elementary fibers and decrease in observed fiber thickness. This finding agrees with the linear density analysis. It is also obvious that the treatments resulted in elimination of extra-cellulosic substances. Alkalized samples show some crimpiness complying to photo images. Excessive treatments led to damage on fibers as seen in Fig 7(j). SEM images show similarity to that of [14, 19].

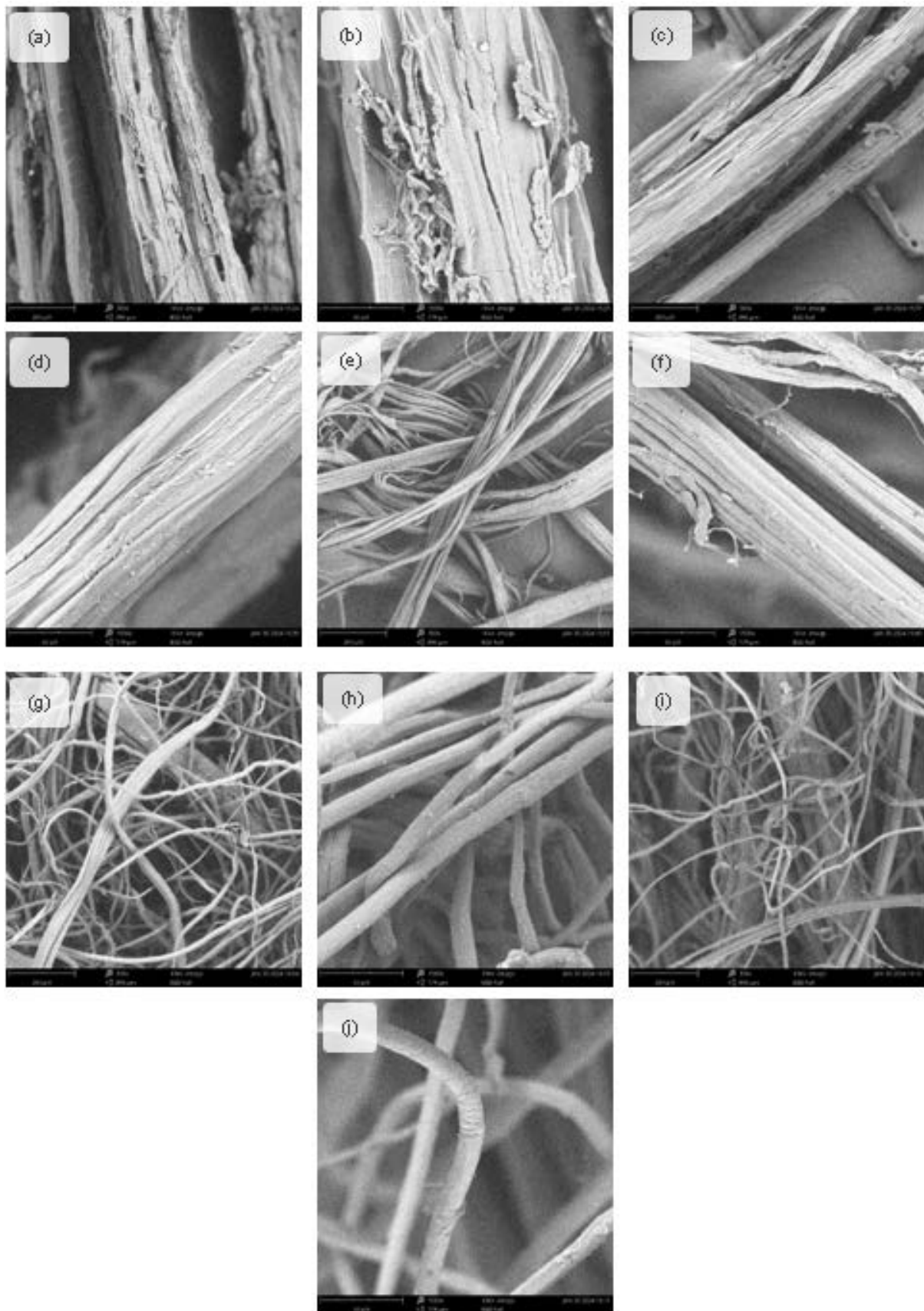


Figure 7. Scanning electron microscopy images of raw fibers at (a) 300x, (b) 1500x, scoured fibers at (c) 300x, (d) 1500x, alkalinized fibers at (e) 300x, (f) 1500x, o-bleached fibers at (g) 300x, (h) 1500x and c-bleached okra bast fibers at (i) 300x and (j) 1500x magnifications.

IV. CONCLUSIONS

Bast fibers have been obtained from okra plant (*Abelmoschus esculentus*) stem via biological degumming process. The obtained fibers were subjected to some textile pretreatment processes such as scouring, alkalizing, oxygen bleaching and chlorine bleaching with parameters utilized in cellulose nanoparticle production. Effects of these processes on the physical and chemical characteristics of the fibers have been experimentally and statistically investigated. Treatments led to decrease of fiber linear density by fibrillation and elimination of impurities as evidenced by SEM microscopy and mass loss analysis but increase of moisture content and water absorption capacity. Prolonged submerging resulted in increased water absorption. FT-IR spectra suggest removal of lignin, hemicelluloses, and waxes upon chemical treatments. Chemical treatments have statistically significant effects on fiber properties. Characteristics of okra bast fibers show similarities to conventional bast fibers such as flax, hemp and jute.

ACKNOWLEDGMENT

Authors acknowledge TÜBİTAK (Scientific and Technological Research Council of Turkey) for funding the project “Production of Nanoparticles from okra plant” of Mahmut Ersoy through 2209-A University Students Research Projects Support Program.

REFERENCES

1. Gupta K, Chauhan NR (2022) Comparative study of green composites using grewia optiva, Himalayan nettle and silk as fiber. *Adv Mater Process Technol* 1–10. <https://doi.org/10.1080/2374068X.2022.2108579>.
2. Ochi S, Takagi H, Niki R (2002), Mechanical Properties Of Heat-treated Natural Fibers. *WIT Trans Built Environ* 59: 653. <https://doi.org/10.2495/HPS020121>
3. Kocak ED, Merdan N, Mistik I, and Sahinbaskan BY (2018) Fiber Extraction from Okra Plant Agricultural Wastes, Their Characterizations and Surface Modifications by Environmental Methods. In: *Sustainable Innovations in Textile Fibres. Textile Science and Clothing Technology*. Springer, Singapore, ss 53–80. https://doi.org/10.1007/978-981-10-8578-9_3
4. Yılmaz S, Uzun A (2019), Keten tarımı. *Karadeniz Tarım Araştırma Enstitüsü Müdürlüğü*.
5. Yılmaz ND, Sulak M, Yılmaz K, Khan GMA (2017) Effect of chemical treatments on physico-chemical properties of fibers from banana fruit and bunch stems *Indian J Fibre Text Res* 42(1):111–117.
6. Sakthivel JC, Sivaraman SS, Sathish J, Venkatesh d (2021) Extraction and characterization of fibre from musa plant bract. *Indian J Fibre Text Res* 46(2):191–194. <https://doi.org/10.56042/ijftr.v46i2.36575>
7. Khan GMA, Yılmaz ND, Yılmaz K (2022) Effects of Alkalization on Physical and Mechanical Properties of Biologically Degummed Okra Bast and Corn Husk Fibers. *J Nat Fibers* 19(3):1126–1136 <https://doi.org/10.1080/15440478.2020.1798840>
8. Reddy N, Yang Y (2005) Properties and potential applications of natural cellulose fibers from cornhusks. *Green Chem* 7(4):190–195. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2009.03.013>.
9. Yılmaz ND, Konak S, Yılmaz K, Kartal AA, Kayahan E (2016) Characterization, modification and use of biomass: okra fibers. *Bioinspired Biomim Nanobiomaterials* 5(3):85–95. <https://doi.org/10.1680/jbibn.15.00014>
10. Alam MS, Khan GMA (2007) Chemical analysis of okra bast fiber (*Abelmoschus esculentus*) and its physico-chemical properties. *J Text Apparel Technol Manag* 5(4): 1–9.
11. “Okra,” (2023) <http://data.un.org/Search.aspx?q=okra+production+countries+2020>. Accessed 20 September 2023.
12. Khan GMA, Yılmaz ND, Yılmaz K (2017) Okra bast fiber as potential reinforcement element of biocomposites: Can it be the flax of the future. In: *Handbook of Composites from Renewable Materials*, vol. 1–8, Wiley Scrivener, pp 379–405.

13. Khan GMA, Shaheeruzzaman M, Rahman MH, Abdur Razzaque SM, Islam MS, Alam MS (2009) Surface modification of okra bast fiber and its physico-chemical characteristics. *Fibers Polym* 10(1):65–70 <https://doi.org/10.1007/s12221-009-0065-1>
14. Khan GMA, Yılmaz ND, Yılmaz K (2020) Effects of chemical treatments and degumming methods on physical and mechanical properties of okra bast and corn husk fibers. *J Text Inst* 111(10):1418–1435 <https://doi.org/10.1080/00405000.2019.1702492>
15. Amziane S, Collet F, Lawrence M, Magniont C, Picandet V, Sonebi M (2017) Recommendation of the RILEM TC 236-BBM: characterisation testing of hemp shiv to determine the initial water content, water absorption, dry density, particle size distribution and thermal conductivity. *Mater Struct Constr* 50(3):1–11 <https://doi.org/10.1617/s11527-017-1029-3>
16. Yılmaz ND (2014) Agro-Residual Fibers as Potential Reinforcement Elements for Biocomposites. In: *Lignocellulosic Polymer Composites*, V. K. Thakur, Ed. Wiley, pp 231–270.
17. Yılmaz ND, Çılgı GK, Yılmaz K (2015) Natural Polysaccharides as Pharmaceutical Excipients. In: *Handbook of Polymers for Pharmaceutical Technologies* Wiley-Scrivener, pp 483–516 <https://doi.org/10.1002/9781119041450.CH14>
18. Kolte P, Vijay S (2022) Critical Investigation of *Abelmoschus Esculentus* (Indian Okra) Fiber Characteristics. *Res Square* 1–22 <https://doi.org/10.21203/rs.3.rs-2210815/v1>
19. Hossen MT et al. (2021) A comprehensive study on Physico-Mechanical characteristics of Okra fibre (*Abelmoschus esculentus*) for textile applications. *Indian J Sci Technol* 14(9):765–775 <https://doi.org/10.17485/IJST/v14i9.2268>




Original Paper

**Journal of Innovative Engineering
and Natural Science**

(Yenilikçi Mühendislik ve Doğa Bilimleri Dergisi)

<https://dergipark.org.tr/en/pub/jiens>

Mini-review of the bi-component nanofibrous scaffolds and drug delivery applications

 Fatma Nur Parın^{a,*}^aAffiliation 1, Address, City and Postal Code, Country.

ARTICLE INFO

Article history:

Received 10 Jan 2024

Received in revised form 15 Feb 2024

Accepted 3 May 2024

Available online

Keywords:

Bi-component nanofiber

Co-axial electrospinning

Side-by-side electrospinning

Nanofibrous scaffold

Drug delivery applications

ABSTRACT

Drug delivery systems perform to improve the drug's efficacy and heal the affected region. Electrospun nanofibers are strong drug carriers as a scaffold due to their high specific surface area, easy processing, lightweight material. Fibrous scaffolds encapsulating functional bioactive agents are important for drug delivery applications, and they show higher encapsulation efficiency and higher drug loading capacity than various types of carrier materials such as hydrogels, micro/nanobeads, films, conventional fibers, and sponges. In comparison to conventional electrospinning, bi-component electrospinning where drug loading does not occur largely on the surface of the polymer matrix, core-shell nanofibers showed delayed release and a decrease in burst release because the drug was loaded into the core layer. The purpose of this mini-review is to investigate the production and applications of the drug-loaded bi-component nanofibers in structure core-shell, side-by-side, hollow nanofibers, and also emulsion nanofibers using co-axial nozzles. Further, the parameters which influence of these electrospinning process, such as working conditions and polymer properties, as well as drug delivery profile of the resulting nanofibers, have been outlined briefly. The limited clinical studies on the nanofibers have been discussed. Eventually, perspectives on the problems, possibilities, and new approaches for electrospinning advancements have been presented, as well.

I. INTRODUCTION

Nanofabrication is a rapidly growing topic for the production of all kinds of functional nanomaterials. Many chemical and physical techniques have been developed for nanofabrication with the advancements in nanoscience and nanoengineering over the last three decades [1]. The progress of novel concepts and theories is necessary for nanofabrication. These can be the top three potential routes for nanofabrication: (1) decreasing in size to picotechnology; (2) more sophisticated nanodevice structures; (3) more organized nanoproducts such arrays of different inorganic nanotubes and aligned nanofibers [1-3].

Electrospinning enables the production of nanofibers with adjustable fiber diameters, homogenous fiber distributions, greater wound exudate absorptions, and improved encapsulation efficiencies, among other benefits. Furthermore, adopting an appropriate drug delivery system with a high surface-to-volume ratio and a high drug loading capacity of fibers improves wound healing [4-6]. In this regard, polymer materials have been considered to be potentially effective drug delivery carriers due to their excellent pharmacokinetic properties. A formulation or technique that permits a therapeutic drug to be incorporated into the body is referred to as polymeric drug delivery [7, 8]. Bi-component nanofibers containing different drugs are used as scaffolds fabricated by different approaches such as core-shell, side-by-side, and also emulsion electrospinning methods (Figure 1). In this chapter, it has been given a comprehensive explanation of core-shell nanofibers, including the design of the fibers, production procedures, functions, and applications of biomolecule release behavior.

*Corresponding author. Tel.: +90-224-300-3611; e-mail: nur.parin@btu.edu.tr

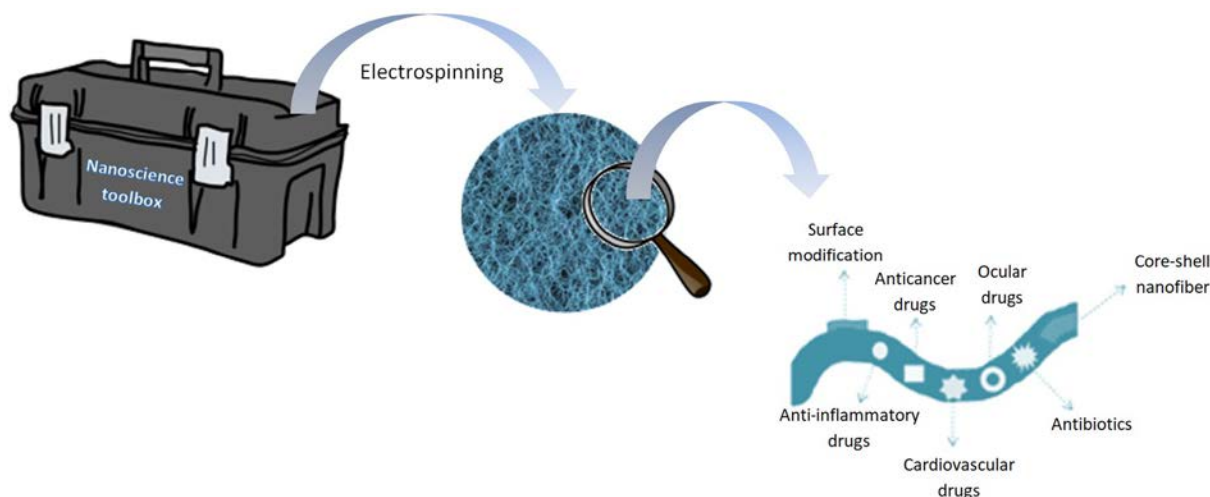


Figure 1. Nanofibers for drug delivery [9]

II. BI-COMPONENT NANOFIBROUS SCAFFOLDS

Co-axial electrospinning and side-by-side electrospinning are both types of double-fluid electrospinning. The shell fluid must be spinnable for classic co-axial electrospinning to proceed smoothly. When the shell fluid concentration and flow rate are only a little bit higher than those of the core fluid, the shell layer effectively encloses the core layer. Conventional co-axial electrospinning can be altered to create smooth nanofibers with a monolithic structure using a non-spinnable solvent as the shell fluid to encapsulate the core fluid. Figure 2 shows different kinds of bi-component structured nanofibers.

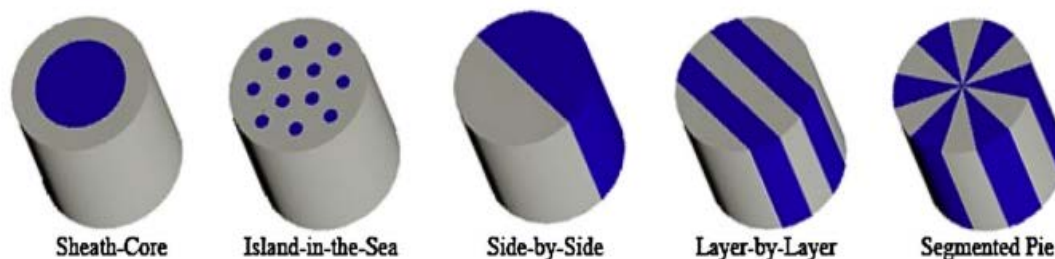


Figure 2. Different bi-component nanofiber types [10]

2.1 Side-by-side electrospinning

Dual-phase composite nanofibers are created by side-by-side electrospinning [11]. It is possible to create appropriate nanofibers following the requirements of particular situations by preparing two semi-circles in parallel that contain various phases. It can be accomplished double-drug controlled release by electrospinning beads-on-the-string nanofibers as side by side, and medication delivery at the same time [12]. Different nanofiber architectures in co-axial and side-by-side electrospinning result in changes in the management of drug delivery properties [13-16].

Side-by-side electrospinning is an improved version of single-nozzle electrospinning. Figure 3 depicts the side-by-side electrospinning method, which uses two parallel needles to generate fibers with the Janus structure. It is disadvantage both solutions are subjected to the same voltage, and the fiber usually divides due to repulsion between the two solutions. In side by side electrospinning, separate polymer solutions are given through a spinneret that is split into two cavities by a thin polymer or metal film. Controlling the electric field strength is crucial in side by side electrospinning compared to typical electrospinning. Side by side nanofiber is known as an anisotropic system. Polymers with diverse physical properties are mixed in one fiber in an anisotropic yet uniform manner, resulting in some attractive mechanical properties like bending and crimping [17, 18]. This is due to differential shrinking inside the fibers, which causes one of the components to compress. One benefit of side by side fibers is that each component can exhibit its own characteristics in a single fiber [19].

2.2 Co-axial electrospinning

Co-electrospinning is the best method for producing continuous fibers that encapsulate components inside of polymer sleeves, however it demands the use of coannular nozzles that are quite complicated. Core-shell nano- and/or microfibers were first produced in a two-step procedure that began with the core polymer being electrospun normally (with a single nozzle) in step 1 and completed with the shell polymer being encapsulate in step 2 [20-22]. For co-electrospinning, the inner core must be filled with either a polymer solution, a non-polymeric Newtonian liquid, or even a powder [23, 24]. A compound droplet continues to flow at the edge of a core-shell nozzle in the co-electrospinning physical arrangement, which develops into a compound Taylor cone with a core-shell jet emerging from its tip [20, 25]. The jet is instantly stretched, extended, and winded up by the electric forces just like in a typical electrospinning process [20]. The core-shell nano/micro fibers are produced as the solvent fast evaporates, forcing the shell jet to solidify. After co-electrospinning, the core component should be removed selectively to remove the inner core and create hollow tubes [20, 26]. In nanofibers, increasing the thickness of the shell layer causes an increase in fiber diameter. Whereas in hollow nanofibers made using oil as the core and titanium isopropoxide /polyvinylpyrrolidone (PVP) as the shell layer, increasing the PVP concentration led to a rise in fiber diameter from the nano- to microscale [27].

There are several issues with co-annular nozzles used in co-electrospinning studies. Initially, it might be challenging to get the core and shell components to be evenly distributed inside the as-spun fibers; as a result, a long fragment of the core material could pull out from the shell. It follows that removing the co-annular nozzle characteristic from co-electrospinning would speed up advancement in this field [20]. Furthermore, the objective of controlling the core-shell structure may be attained by modifying the solution characteristics and process settings [28]. The core-shell structure can significantly increase the flexibility of electrospinning in the wide range of drug delivery, tissue engineering, filtration, sensing, and energy storage [29-32].

A typical electrospinning system includes a high-voltage power source linked to the spinneret. The charged polymer solution exits the spinneret, and the solvent evaporates during this process. Then the fibers formed on the collector surface begin to form. The solvent evaporates during this process, followed by the fibers formed on the collector surface. Co-axial electrospinning, which uses the same operating technique as traditional electrospinning, may be utilized to create the core-shell arranged nanowebs by electrospinning two different types of polymer solution via a single spinneret. Several factors, including processing parameters (flow rate, voltage, operating

distance), solution parameters (solvent's volatility, solution's conductivity, and surface tension) and environmental parameters (e.g., humidity, temperature), could be used to manufacture core-shell fiber with varied morphologies and architectures. Amongst them, solution conditions have a significant impact on the shape and architecture of the as-prepared core-shell fiber. Recently, a great number of scientists have investigated the connection between the production of the core-shell structure and the polymer solution [28]. In the case of a low concentration of shell polymer solution, beaded beads-on-a-string morphology is formed in resulting nanofibers owing to starting Rayleigh instability. On the other hand, increasing the sheath polymer concentration/viscosity inhibits instabilities and forms smooth fibers. According to Moghe and Gupta (2008), low interfacial tension between the core and sheath is a need for co-axial electrospinning [33]. When the core and sheath solutions are miscible, the interfacial tension between them is insignificant. Many studies showed that co-axial electrospinning of miscible solutions led to smaller diameter core-sheath fibers with separate surfaces due to the low interfacial tension between the solutions [34].

The choice of solvents for the specified polymers is a critical and difficult issue in achieving core-shell fibers. Figure 3 depicts the impact of solvent inter-miscibility throughout the co-axial spinning. There is no adverse interaction between the solvent and solute in solutions (Figure 3a and Figure 3b). Once the solvents are miscible, but the solutes are not dissolved in the solvent of the other layer (Figure 3c), the core/sheath solutes might precipitate out of solution at the end of the nozzle, resulting in an unstable co-axial electrospinning process [34].

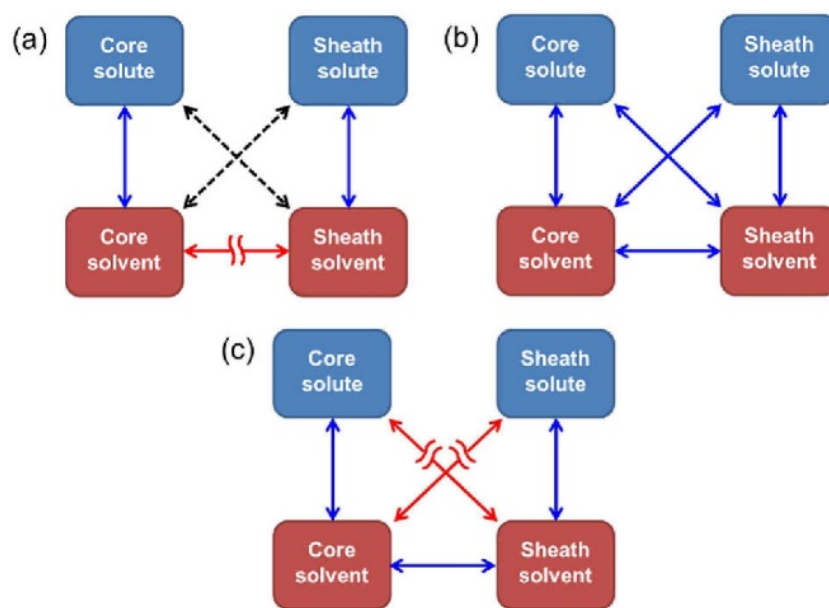


Figure 3. Miscibility of core and sheath solutions used in co-axial electrospinning: (a) totally immiscible solutions (solute and solvent); (b) totally miscible solutions (solute and solvent); (c) partially miscible solutions (solvent-only miscible) [35]

The electrical conductivity of the core solution can be controlled to product core-shell nanofibers. In the process, different conductivity of the solution can be obtained by adding ionic salts to polymer solutions or changing conductive solvents [28]. The induced charges are localized at the sheath-air contact if the sheath polymer solution is more conductive. In this regard, the sheath is the driving polymer solution, and core also drifts through

Coulombic forces in the sheath. The more conductive core component is, the more it functions as the driving component by dragging the sheath along with it [34]. Earlier studies have given little consideration to optimize the conductivity of the shell and core solutions during co-axial electrospinning. Actually, it is more vital to investigate whether the core or shell solution influences the amount of current delivered by co-axial jets and the size of the resulting droplets [28]. In this scope, to obtain successful co-axial electrospinning depends on the characteristics of component solutions and other process parameters jets and the size of the resulting droplets. In this scope, to obtain successful co-axial electrospinning depends on the characteristics of component solutions and other process parameters [34]

It is very critical to adjust the flow rate of each precursor solution while co-axial electrospinning. When evaluating the sheath precursor flow rate, faster rate tend to raise the total fiber diameter until a maximum is reached, causing the core to segment. Once the sheath flow rate is too low, the core will not be totally encapsulated. The flow rate of core is not effect so much thickness of shell polymer [34].

The visibility of the burst release behavior often observed in blending nanofibers can be reduced via core-shell nanofibers produced by co-axial electrospinning. The polymeric core is often drug-embedded, whereas the shell serves as a physical barrier between the core and the solution. The existence of the barrier in co-axial fibers enables extended release, protecting the medicine from environmental deterioration more effectively. The existence of the barrier in co-axial fibers enables extended release, protecting the drug or active ingredients from environmental degradation more effectively [9, 37]. However, co-axial electrospinning is more complicated than mono-axial electrospinning and needs the use of specialized equipment, such as a co-axial needle and two syringe pumps. The choice of suitable polymers and process conditions may take more time than other methods. Emulsion electrospinning is another method to produce core-shell nanofibers [38]. Polymer and micelles help achieve a slower and more long-term release in this situation [9, 39]. As the applied voltage is increased (above the critical voltage) in single-nozzle spinning, stronger Coulombic repulsion between charges can stretch the jet, which causes the fiber diameter to decrease. Only a narrow range of applied voltages produces core-sheath fibers in the case of co-axial electrospinning. The jet fails to exist when the voltage is too low, and liquid drops from the spinneret. If the voltage rises, a jet escapes from the sheath but does not entrain the core component. When the voltage is raised further, a stable jet made up of both the core and the shell is formed. However, at higher voltages, the electrical field pulls more solution, causing the core and sheath solutions to withdraw into the spinneret, break up, and result in many jets. The production of fibers with various morphologies is controlled by spinneret or nozzle geometry. The nozzle is the part that ensures the polymer flows and the voltage is carried out in practice [9]. The single-axial arrangement is the simplest for electrospinning. Co-axial or multi-axial equipments are used in a more advanced arrangement. Figure 4 represents the nozzle configurations [9, 40].

The academic research has given core-shell fibers a great deal of attention, both their potential use in the fields of tissue engineering and drug delivery, and for non-biomedical applications like, supercapacitors, adsorbents, and desalination, and energy-harvesting properties. However, the majority of core-shell fiber applications have been focused on tissue engineering and drug delivery because of their distinctive and innovative properties that are perfect for these applications [41].

The charged polymer solution exits the spinneret, and the solvent evaporates during this process. Then the fibers formed on the collector surface begin to form. The solvent evaporates during this process, followed by the fibers formed on the collector surface [11].

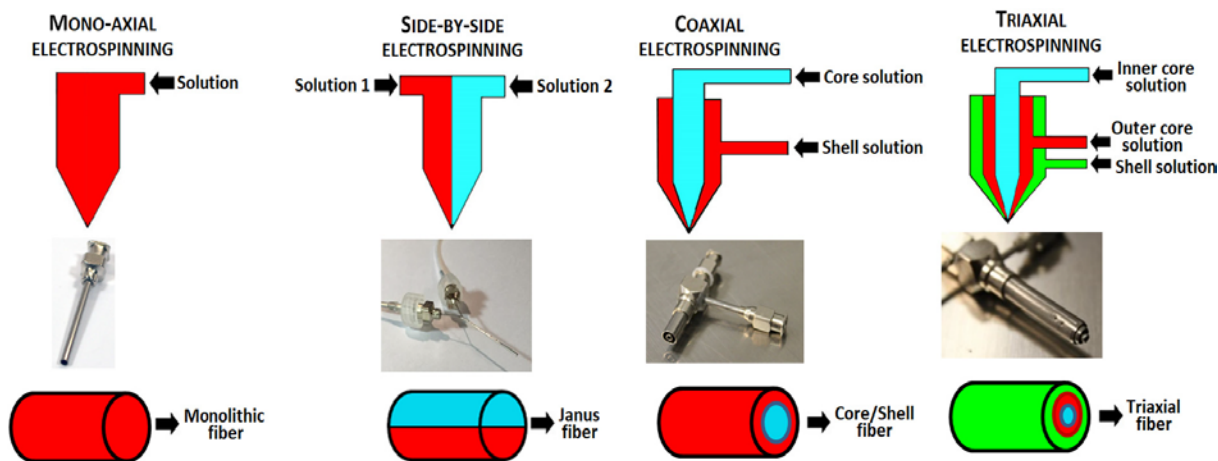


Figure 4. Nozzle configurations [9]

In the co-axial electrospinning process, it can be used non-polymeric liquid or powder (as core) as well as polymer solutions. It is also possible to create systems with inconsistent drop-shaped inclusions inside a continuous shell. Moreover, production of hollow and non-spinnable material nanofibers by the selective removal of the core or shell of nanofibers are performed via this process. Hollow nanofibers are produced when the inner component in the core shell fibers is eliminated using selected solvents or heat treatment procedure [42, 43]. Thus, non-spinnable solutions are extruded via the inner capillary, whereas spinnable solutions are extruded through the outer capillary [19, 26, 42].

The choice to core and shell materials is important to define preferred physicochemical, biological and mechanical properties of the core-shell fibers, and also it effects the release behavior of bioactive agents. Many core/shell polymer combinations have been studied, such as synthetic/synthetic, synthetic/natural, and also natural/synthetic layer combinations. Two alternative core-shell fiber fabrication methods and their significance in releasing numerous bioactive compounds with adjustable release patterns for tissue engineering and drug delivery applications (Figure 5).

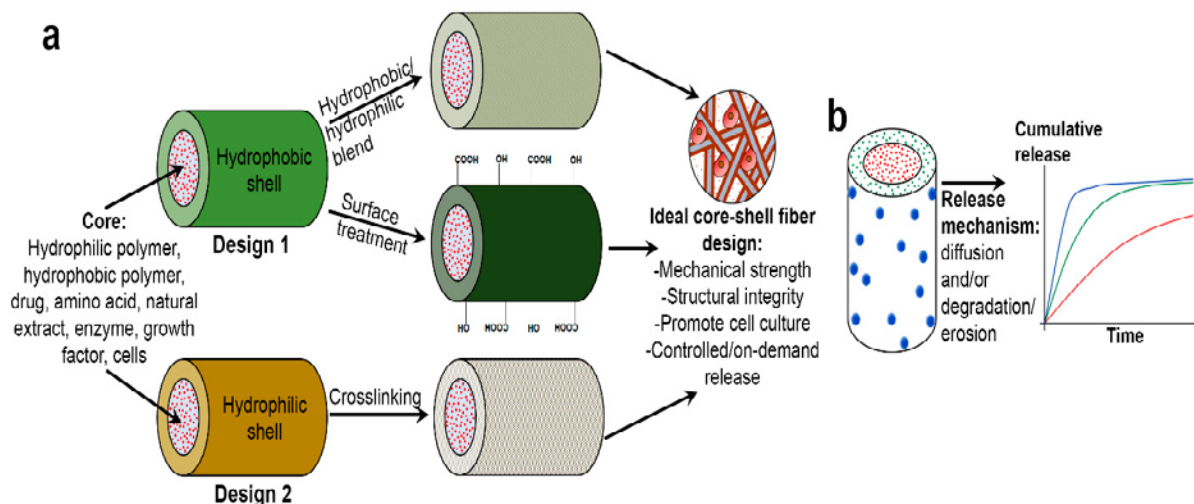


Figure 5. (a) Scheme illustrating two different design approaches of core-shell fibers and (b) their role in multiple biomolecules delivery with controllable release profiles [41]

2.3 Fabrication of Hollow Fibers via Co-axial Electrospinning

Hollow nanofibers are becoming increasingly popular in a variety of study fields due to their high length-to-diameter ratios, small diameters, hydrophilic architectures, and big topmost layer-to-unit mass benefits [44]. Hollow fibers have been investigated for many applications such as photocatalysis, biosensing, tissue engineering, and antimicrobial treatment. To make hollow nanofibers, a variety of approaches such as template synthesis, self-assembly, emulsion electrospinning, and co-axial electrospinning can be employed. Co-axial electrospinning is a simple process for producing hollow fibers. Firstly, electrospinning of core/shell nanofibers and then removing the core (inner) layer. Generally, mineral oil, olive oil, and silicon oil can be used as non-polymeric based core part, while PVP, PMMA, PEO, PEG, PS, and PAN can be used as core polymer part [34]. Considering literature, co-axial nanofiber studies are observed as the production of the drug-loaded hollow fiber. Wei et al. (2014) produced curcumin-loaded PVA/Polyethersulfone (PES) hollow nanofibers. They have studied the effects of different solvents used in the process on the release amount. Figure 6 shows the SEM images of the resulting hollow fibers in the study [45].

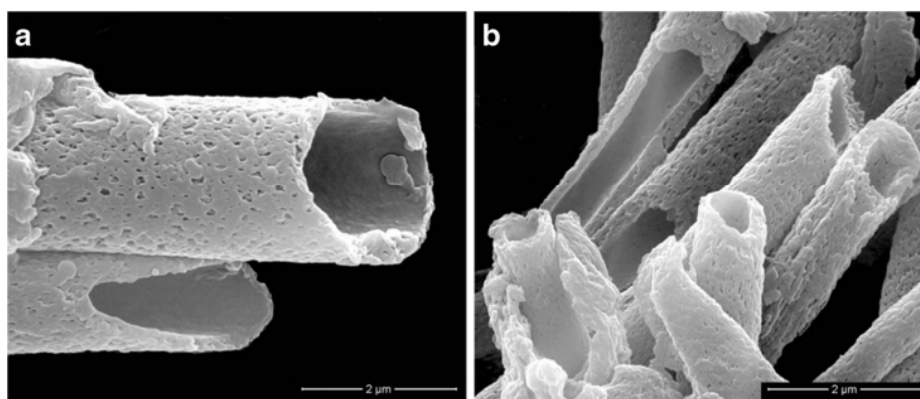


Figure 6. SEM images of cross-section of hollow ultrafine fibers prepared by the core solutions of PVA/DMSO (a) and of PEG/ DMSO (b), respectively [43]

III. DRUG DELIVERY SYSTEMS

Novel drug delivery methods have been designed to improve drugs' effectiveness, pharmacokinetics, and toxicity. There are many approaches to delivery suitable for drug delivery to the human body [46]. Over the past several decades, the drug delivery administration has become attractive. There are four primary categories of current drug delivery system research: delivery routes, carriers for cargo, and targeting approaches. [47, 48]. In line with this, as drug delivery techniques, nanomaterials such as nanofibers, Pickering emulsions, nanoemulsions, liposomes, micro/nanoparticles, micelles, and dendrimers have received considerable interest [34, 49-54]. Polymeric nanofibers (NFs) have the potential to encapsulate many drugs. Electrospinning is a novel nanotechnology-based drug delivery technology which enables to fabricate nanofibers with high porosity and specific surface area, low density, and controllable morphology. Electrospinning allows for more flexibility in selecting materials and pharmaceuticals for drug delivery applications in comparison with alternative formulations [47].

3.1. Drug Loading Approaches

Pharmaceutical study of novel drugs is one of the most difficult issues in both academia and business. The pharmaceutical industry invested an estimated 83 billion dollars in research and development of new drugs in 2019. Most drug concepts fail in clinical studies owing to unforeseen toxicity or ineffectiveness in treating the intended medical ailment. As scientists have learned in recent decades, the route of distribution has a substantial influence on a drug's therapeutic efficacy [47].

Different strategies are used to integrate drugs into electrospun fibers. Drug loading has a significant impact on drug release profile, therefore selecting the appropriate loading strategy for the particular application is critical. The most basic method is direct combining of the polymer and the drug by dissolving the two ingredients in an appropriate solvent. In comparison to other methods, blending has particularly high drug loading rate. The strength of the polymer-drug interaction, as well as the drug solubility characteristics will influence the release profile. However, this approach has some disadvantages such as the possibility of bioactive components/drugs to decompose due to the existence of organic solvents [55]. Further, a burst release mechanism of drugs is commonly reported [9, 56].

Emulsion electrospinning offers a potential alternative, allowing the drug to be encapsulated inside micelles and formed into core-shell nanofibers. It is known that drug-containing micelles are formed by adding a supernatant to a drug-containing water solution. A strong combination of the generated micelles with a polymer oil solution produces a good emulsion stability is suitable for electrospinning. Thus, the interaction between the bioactive molecule and the organic solvents is decreased, and different combinations of hydrophilic drugs and hydrophobic polymers can be used. Moreover, no effort, such as the usage of co-axial device, is required during the production of core-shell nanofibers [56].

Co-axial electrospinning is a loading process as well as a technology for the production of core-shell nanofibers. As previously stated, the co-axial approach requires a particular equipment and optimizing time. It provides an endless arrangement of polymers for the core and shell, as well as a modular framework for the loading of various drugs in various fragments of the fiber. The co-axial loading of a single drug has the significant benefit of allowing the drug to be introduced into the core polymer while the shell acts as a physical barrier restricting burst release,

as well [9]. Further, different profiles can be observed while obtaining a wide range of drug release kinetic (Figure 7).

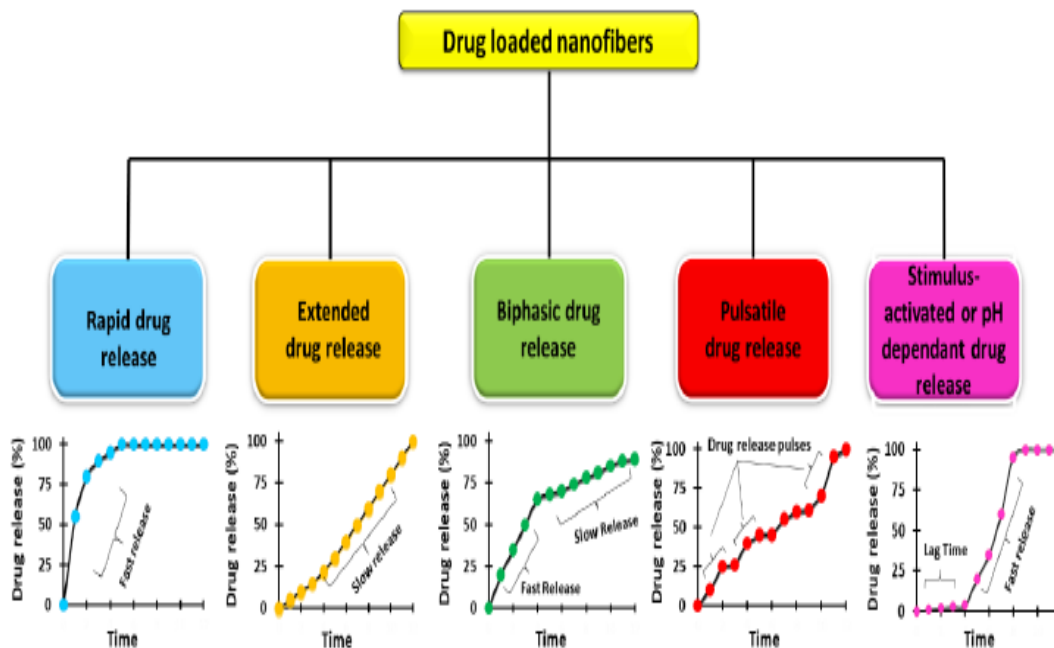


Figure 7. Drug release profiles of various nanofiber-based drug delivery systems [57]

3.2 Tissue Engineering Applications of the Scaffolds

Electrospinning is the most widely utilized technology for producing drug-loaded nanofibers in drug delivery applications because of the following reasons:

- It has a large loading capacity.
- Encapsulation effectiveness is high.
- Operation is simple.
- Inexpensive [58]

The aim of tissue engineering is to develop technologies for cells, structures, or living systems to restore injured or diseased tissue structures and functions. Scaffolds are used in tissue engineering applications that assist in the repair or regeneration of injured tissue. Numerous tissue scaffolds are composed of various materials, most of which have already been confirmed for use in medical applications by regulations [59].

Electrospun fiber scaffolds in tissue engineering for skin regeneration have been studied by many researchers. Because they basically resemble native tissue architecture, oriented nanofibers have become a preferred substrate for in vitro tissue engineering efforts [60]. Therefore, biomimetic structural signals for guiding cell attachment and activity are available. On the other hand, typical electrospun scaffolds should possess some requirements for good therapeutic outcomes. To solve the problem, cells, drugs with low molecular weight, and other bioactive molecules integrated into nanofiber structures. Thus, the nanofiber scaffolds can be customized to convey a wide range of substances [61]. Nanofibrous scaffolds with larger surface area for adhering proteins and

providing many more binding sites to receptors found in cell membranes would be extra biomimetic and aid in improved cell-matrix connections [62].

It is reported that hydroxyapatite (HAp) containing nanofiber scaffolds have good bone regeneration due to the osteoconductivity, effective bone-binding capability, and excellent biodegradability properties of HAp [63-65]. Li et al. (2018) developed ascorbic acid (AA) and β -glycerophosphate disodium salt hydrate (β -GP) loaded electrospun gelatin/hydroxyapatite (GH) scaffolds and *in vivo* studies demonstrated almost bone defects with 5 mm completely closed within 6 weeks thanks to the nanofibrous scaffolds [66]. In a similar study, hydroxyapatite/gelatin-chitosan core-shell nanofibers showed increment of osteoblast cells proliferation by mimicking the microenvironment and chemical structure of natural bone [67]. Further, *in vitro* studies of the obtained scaffolds indicated any cytotoxic effect for 24 h and 48 h.

Cellulose acetate (CA)/polyvinylpyrrolidone (PVP) nanofibers have been fabricated by co-axial electrospinning method [68]. The mineral crystal nucleation and growth have been found based on SEM images of the core-shell scaffolds.

Yilmaz et al. (2023) created polylactic acid (PLA) and polyurethane (PU) core-shell nanofibers. In their study, silver NPs used as an antibacterial agent, and it was investigated zone inhibition to Gram (-) and Gram (+) analysis, and *in-vitro* cytocompatibility test [69]. PLA is a biopolymer widely used in medical practices. It was selected because of its biodegradable and biocompatible properties. However, to overcome some restricted properties of PLA, PU with superior elasticity and mechanical properties has also been used. It has been found that biological results can change with the change of core and shell material. Once bicomponent nanofibers with pure PU in the core and pure PLA in the shell were utilized, or when PLA-Ag NPs in the core and pure PU in the shell were used it was underlined that promote \neq fibroblast proliferation within 24 hours.

Many drugs and bioactive substances like growth factors, antibiotics, DNA, and proteins, could be introduced effectively into the core, which was enclosed by the shell fragment, and a prolonged release of these substances from the structure of core/shell nanofibers might result over time [70]. Chen et al. (2023) produced core-shell nanofiber membranes include hyaluronic acid (HA) and platelet-rich plasma (PRP) [71]. In the study, PLA was used as shell part and changes in the release studies and other properties of the nanofibers were noticed in the core part on varied HA and PRP ratios. Regarding controlled drug release, the NFM may allow for site-specific administration of therapeutic agents to solve the obstacles associated with systemic delivery of treatment to a damaged site. It was revealed that HA release values were not affected by the PRP concentration. Further, HA release rate was stable during the first 7 days, and the cumulative HA release amount reached almost 90% in this period. The sustained release profile may be due to the attraction between PCL and HA. Generally, these core-shell NFs showed minimizing peritendinous adhesion and promoting tendon healing.

3.3 Anticancer Drugs Containing Nanofibrous Scaffolds

Today, cancer is a serious public health issue to cure and one of the world's most lethal illnesses [72, 73]. For the past three decades, targeted anticancer medicines have been increasingly developed to kill cancer cells. Some efforts were performed on cancer diagnosis and therapy [7, 74-78]. A folate-conjugated PCL-PEG copolymer was synthesized to produce hydrophobic doxorubicin (DOX)-encapsulated active targeting micelles, which they then

mixed with PVA [79]. The electrospun core-shell fibers were created by the co-axial electrospinning process, with the core layer from PVA and the synthesized micelles and also the shell layer from crosslinked gelatin.

Overexposure to ultraviolet (UV) radiation, alcohol intake, family history, and also immunological suppression are all risk factors for melanoma. Transdermal drug delivery has been disadvantaged by low penetration in the deeper skin layers. Therefore, several strategies have been proposed to achieve the stratum corneum barrier and enhance drug absorption at the target site. In many studies, microneedles and nanoparticles were widely used compared to conventional drug delivery techniques [79]. Nevertheless, using solid-lipid nanoparticles or the development of encapsulating drugs via core-shell nanofibers is required for controlled drug delivery phenomena. Zhu et al. (2019) have reported that the core-shell nanofibers they have fabricated may provide a synergistic effect for skin cancer [80]. In the study, chitosan (CS)-loaded PCL was used as a shell part, while the core part was consisted of poly(N-vinyl-2-pyrrolidone) (PVP) with 5-fluorouracil (5-FU). According to in vitro drug delivery results, the burst release of 5-FU initially suppressed the growth of cutaneous melanoma cells. 78% of CS and 91% of 5-FU were released from the nanofibers in 24 h period, respectively. Moreover, over 87% of 5-FU and 40% of CS was released from the core-shell nanofibers with a max of 5-FU for 120 min. This showed a desired anticancer property with the lowest side effects. The nanofibers had an average fiber diameter of around 500 nm and demonstrated strong drug-encapsulating efficiency as well as good mechanical properties.

Solar UV radiation is the principal cause of skin damage owing to the production of reactive oxygen species (ROS), that results to skin defects and imperfections, skin cancer, and eventually, early aging [81]. The most common risk factor for all forms of skin cancers is repeated long-term exposure to UV radiation on the skin. The deadliest kind of skin cancers, melanoma, frequently presents as an asymmetrical, irregularly shaped lesion with random boundaries and a range of colors typically black or brown [82]. In a study conducted by Yuan et al. (2021), it was reported that the produced poly (lactic-co-glycolic acid) (PLGA)/PVP nanofibers with 5-fluorouracil drug for skin tumors showed good cell growth [83]. In another study, different amounts of imiquimod loaded PCL nanofibers indicated drug release between 43.5 - 83.9 % for 244 h (~10 days) [84]. Moreover, it was notified that the melanoma cells grown on imiquimod-containing fibers showed a ≥ 50 % reduction in cell viability and a 10% drop in cell counts between 6 and 48 h.

In recent decades, the main concern of drug delivery systems has been on effective transmission and minimal harmful side effects, and hence ecologically sensitive drug delivery systems have attracted increased attention. The drug delivery system both targets the intended site and improves drug absorption, and can quantitative release the drug at time to create an effective as well as reliable therapeutic effect. In this scope, the pH-sensitive drug delivery system, which is known as one of the most extensively researched environmentally sensitive drug delivery methods, modulates drug delivery by variations in the pH of the area of damage. There is a pH range in which each drug can work effectively. Therefore, it is essential to create a drug carrier with pH sensitivity for tumor treatment and wound healing in the clinical research [85]. The pH-sensitive PVA/PCL core-shell nanofibers with PVA and PCL forming the core and shell layers were fabricated by Yan et al. (2020). It was appointed that these PVA/PCL nanofibers containing DOX anticancer agent degraded under acidic and neutral media [86]. In acidic media, the DOX in PVA core layer was exposed to burst release due to the PVA core leaking into the PCL shell layer. The burst release behavior/mechanism of drug was decreased as the thickness of the shell layer. That means hydrophobic PCL shell layer showed the barrier property between the drug and release media. The total DOX

release from the fibers was found to be 83%, 69%, and 66% depending on the changed PVA/PCL ratios (0.5:0.5, 0.5:0.6, and 0.5:0.7, v/v, respectively). Although the release under neutral media was similar to the acidic release profile, the slower drug release mechanism was observed in this media. As a result, the obtained PVA/PCL core-shell nanofibers can be used as a carrier for the anticancer agent DOX, which demonstrated long-term and pH-responsive drug release for cervical cancer.

3.4 Anti-inflammatory Drugs Containing Nanofibrous Scaffolds

Centrifugal spinning is a new method for producing core-shell nanofibers with excellent performance and lower cost than electrospinning [87]. In this method, high rotational speed is required to design 3D formed nanofibers. Unlike electrospinning, centrifugal spinning generates centrifugal force to overcome the surface tension of the polymer solution and thus the solution evaporates by air owing to high rotating speed in the method [88]. Li et al. (2021) created core-shell nanofibers from carboxylated chitosan (CCS) and polyethylene oxide (PEO). Two different model drug anti-inflammatory drug (ibuprofen) and human epidermal growth factors (hEGF) were used and these drugs loaded into both core PEO layer and shell CCS/PEO layers, respectively. It was found that the fibers show controlled hEGF release rate in PBS condition. It could be due to the hEGF being incorporated in the core layer, which was contained by the shell layer, and the hEGF release rate being controlled by the encapsulation. Besides, thickness of nanofibers effect the release rate due to changing the polymer erosion rate. In the study, the polymer erosion rate of core-shell CCS/PEO nanofibers were lower compared to monoaxial CCS/PEO nanofiber one. Considering the release rate of ibuprofen, ibuprofen released from core-shell nanofibers were higher than monoaxial ones owing to the loading of this drug into the shell CCS/PEO layer.

Emulsion electrospinning originated as a technique for developing core/shell nano microfibers without the use of a complicated co-axial nozzle syringe, as is done with conventional co-electrospinning, and it also removed the demand for a common solvent for natural and synthetic polymers. Core-shell structured polycaprolactone-chitosan nanofibers were produced by emulsion electrospinning approach for wound healing applications [89]. It is claimed that core chitosan layer cause fibroblasts to release interleukin, which is required for migration and growth, hence speeding up wound healing by increasing proliferation of tissues and angiogenesis.

The local delivery of biological signals such as nerve growth factor (NGF) and glial cell line derived growth factor (GDNF) may stimulate nerve tissue regeneration. In a study, poly (D, L-lactic acid) (PDLLA)/(PLGA) nanofibrous bicomponent scaffolds were developed for controlled NGF and GDNF release [90]. When compared to the control nanofibers, all of the nanofibers containing NGF and GDNF produced by varying the active substance/polymer ratios showed significant cell proliferation. Further, the 2:1 ratio of NGF/PDLLA to GDNF/PLGA in bicomponent nanofibers led in a synergistic effect of NGF and GDNF on cell differentiation.

Chitosan (CS) is one of the best prospects biological molecules for wound dressing due to biocompatibility, biodegradability, and antibacterial efficiency [91, 92]. However, almost none of the natural polymers can be spinnability by themselves in the electrospinning process. Compared to synthetic polymers, natural polymers have lacking mechanical properties and processing problems, while being biocompatible and biodegradable [93]. Thus, natural polymers are blended with synthetic polymers have the potential to enhance stiff and weak properties of natural polymers [81]. To overcome this problem, non-cytotoxic but biocompatible polymers such as

PVA can be mixed to produce bicomponent fibers. Although hydrophilic-based nanofibers are usually preferred in tissue engineering applications, they are negatively affected by fast hydrolysis. Thus, they can be chemically crosslinked using chemical crosslinker such as glutaraldehyde (GA). But often-utilized GA is cytotoxic. On the other hand, thermal crosslinking approach is damage to incorporated bioactive agents and also cells in the nanofibers. Photocrosslinked maleilated chitosan/methacrylated poly (vinyl alcohol) (MCS/MPVA) bicomponent nanofibrous scaffolds were perfectly produced by electrospinning and subsequent photopolymerization to increase water stability of hydrophilic-based nanofibers [94]. The study indicated that the samples have suitable *in vitro* cellular compatibility.

Temperature responsive hydrogels, which may change their physicochemical characteristics in response to changes in ambient temperature, are particularly important and have received lots of research. They were utilized drug delivery applications owing to fast response property. Zheng et al. (2021) studied on the temperature-responsive polymer nanofibers with olive oil as the core and N-isopropylacrylamide/N-methylol acrylamide as shell components [95]. Fluorescein isothiocyanate (FITC)-dextran as a model biomacromolecular drug. After six or seven temperature alternation cycles for FDLH-3 or the drug-laden SNFH, almost all of the loaded FITC-dextran was released.

Core-shell fibers from silk fibroin/poly(lactic acid-caprolactone polyethylene oxide including fibroblast growth factor 2 were created by Xu et al. (2017) [96]. According to the drug release test results, $37.6 \pm 1.8 \%$ of burst release was found during the first 8 h, and also $81.7 \pm 1.8\%$ of total release was attained at 7th day. In another study, thermos-responsive core-sheath PCL/PNIPAAm nanofibers containing nattokinase (NK) with one-step electrospinning were fabricated by Shi et al. (2016). These smart PNIPAAm/PCL/NK nanofibers demonstrated more than 55% of NK release for both 20 °C and 37 °C temperatures [97]. Figure 8 illustrates fabrication of core-shell nanofibers by inside a UV-cured hydrogel shell structures.

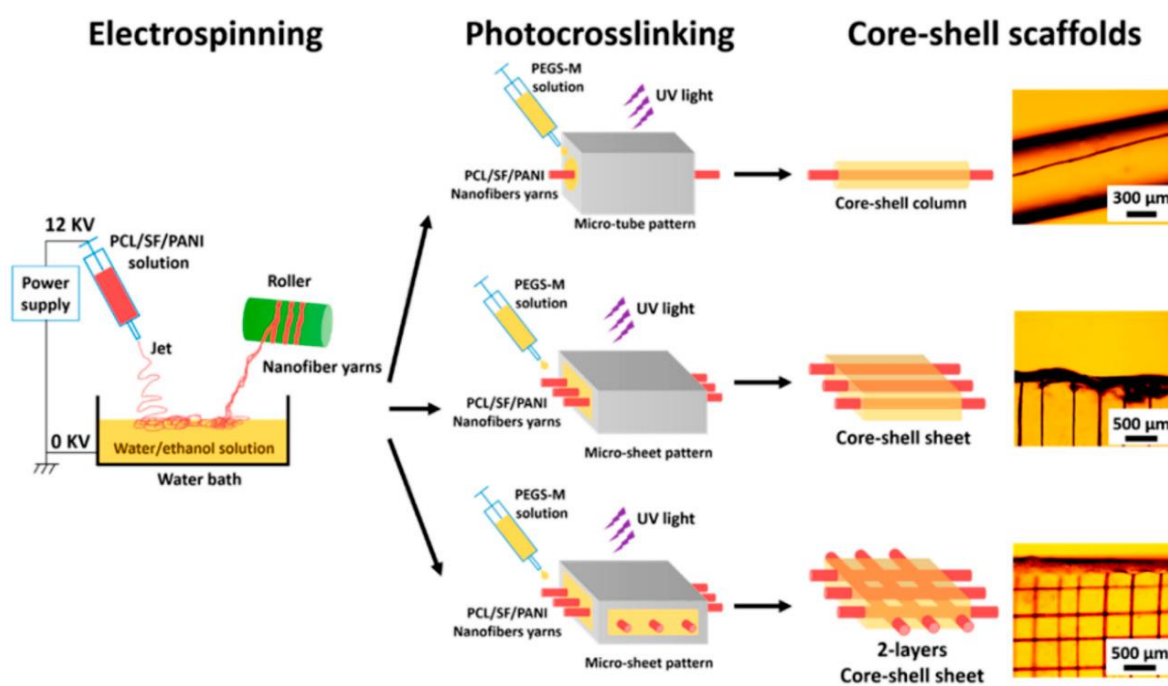


Figure 8. Schematic illustration of core-shell fibers preparation via single electrospinning plus UV photocross-linking. Reprinted from the work in [68]. Copyright 2015 with permission from [42].

The core-shell drug-loaded polyvinyl pyrrolidone (PVP)/polylactic acid (PLA) nanofibers are produced by emulsion electrospinning using a single nozzle. A kind of natural antioxidant which is known procyanidin, were loaded into these fibers. The core layer consisted of hydrophilic PVP solution, while the shell layer consists of hydrophobic PLA solution. Procyanidin was added into the core layer and the antioxidant activity of resultant nanofibers were measured as 88.62 % by the 2,2-diphenyl-1-picrylhydrazyl (DPPH) assay [98].

Polycaprolactone (PCL) is a polymer synthesized via the ring-opening polymerization of "ε-caprolactone," an FDA-approved substance. PCL has been prevalent in scientific literature concentrate on scaffolds for tissue engineering for a few years. It is commonly used as wound dressing due to its excellent spinnability and tensile strength [99, 100]. PCL/gelatin co-axial scaffolds including an antibiotic minocycline were fabricated by Ramalingam et al. (2021) for healing of burns. Further, these nanofibers showed good antibacterial efficiency [101].

Core-shell nanofibers are attractive materials over single structure ones because they provide to release multiple bioactive molecules with various release kinetics, without degradation by incorporating drug in core [102-104]. Among the numerous biomaterials for wound care, hyaluronic acid (HA) has received the most interest since it is the most abundant component of the extracellular matrix (ECM) and acts a significant role in wound healing and tissue regeneration. Hadisi et al. (2020) developed co-axial nanofibers consisting core layer as SF-ZO and shell layer as HA to use in burn healing. Various concentrations of ZO were loaded into fibers. These HA-SF nanofibers displayed excellent cell adhesion, proliferation, in case of 3% ZO loading. [102].

3.5 Nanofibrous Scaffolds for Ocular Drug Delivery

Corneal abrasion is described as a scrape on the outer layer of the eye produced by a foreign body, which can cause discomfort, redness, itching, and obscured sight in a short time. Even if it is not treated in time, the wound can cause infection and which may result to substantial sight loss [105]. It is known that Gram (-) bacteria *Pseudomonas aeruginosa* (*P. aeruginosa*) can cause corneal abrasion. Antibiotics and antibacterial agents have been among the most often encapsulated therapeutic compounds in recent years, with various polymers and their combined form serving as carriers [106]. Pirfenidone-PLGA/moxifloxacin-PVP core-shell nanofibers were fabricated to treat corneal disease [105]. The presence of the drugs was proved that DSC and XRD analysis. Further, encapsulation efficiencies of moxifloxacin and pirfenidone were calculated as 87.5 % and 80.2 %, respectively. However, moxifloxacin showed a 60 % fast release within 30 minutes, followed by a 10% increase (70% total release). This was caused by the existence of moxifloxacin in the core layer of nanofiber. Similarly, Martin et al. (2022) developed an antimicrobial core-shell microfiber for using wound dressing [107]. In the study, tetracycline hydrochloride was used as the model drug, while zein was used as the core layer and shell layer was composed of polyethylene oxide (PEO), either alone or mixed with PCL. The core-shell microfibers produced at different drug concentrations and in different combinations have all shown antimicrobial activity both *E.coli* and *S.aureus*. Tetracycline hydrochloride-loaded zein/PCL fibers showed increased sustain release behavior compared to zein/PEO fibers for 48 h period. In general, mechanical properties of fiber should be suitable for wound dressings. The resulting zein-PCL core-shell fibers without PEO displayed the required mechanical strength, and ductility, as well.

A detailed study of the controlled release mechanism of core-shell nanofibers containing anti-inflammatory and antibacterial agents (Wen et al., 2019). Flurbiprofen and vancomycin were utilized as anti-inflammatory and anti-bacterial agents in the study [108]. Flurbiprofen was added to the shell PEO layer, while vancomycin was added to the core polymer mixture consisting of silk/type I collagen. The cross-sectional TEM and SEM micrographs confirmed the two different layers. In brief, the release of flurbiprofen from the nanofibers was performed by a fast-release mechanism whereas a slower release of vancomycin was obtained due to the extra protective effect of the core layer.

Alginate is a natural polymer that is commonly utilized in biological applications. It can improve the efficacy of wound dressings and hence accelerate wound healing. Li et al. (2018) produced calcium alginate/Rana chensinensis skin peptides (RCSPs) core-shell nanofibers and these nanofibers increased epidermal regeneration and collagen deposition in-vitro release study indicated that the total release amount of RCSPs reached 100% for 10 sec [109]. Table 1 summarizes some studies on drug delivery applications.

Table 1. Summarized studies on core-shell nanofibers for drug delivery applications

Core layer	Shell layer	Drug(s)	Properties	Release time	Reference
PCL and Pluronic	Silver and PCL	Gentamicin	Burst release and sustain release	2.35 ± 0.13 $\mu\text{g}/\text{mg}$ for 5 weeks	Chen et al. (2017) [110]
® F-127 PEG-PLGA with Ag or Au	Fe ₂ O ₃ in PVA	Silibinin	Sustained drug release	70 % almost 200 h	Fazio et al. (2019) [111]
PVA	PCL	Doxorubicin	pH-responsive drug release	< 60 % almost 50 h in alkaline condition	Yan et al. (2020) [112]
PCL	Chitosan	Rosuvastatin	pH-responsive release	84 % for 48 h in pH 4	Yousefi et al. (2022) [113]
PCL	Zein with Titanium dioxide	Erythromycin	Sustained release	98.1% for 72 h	Baghali et al. (2022) [114]
PVP	nanoparticles PLGA	Moxifloxacin	Initial burst and sustained drug release	$87.5 \pm 3\%$ almost 24 h	Tawfik et al. (2020) [105]
na	PCL	Platelet lyophilisates	Emulsion centrifugal spinning	> 60 % for 14 day	Buzgo et al. (2017) [115]
PVP	PLGA	Naringin, metronidazole	MC3T3-E1 cells	> 90% for 24 h	He et al. (2018) [116]

3.6 Bi-component Nanofibrous Scaffolds in Clinical Trials

Biocompatibility can be described that the ability of any foreign substance to interact with an organism or tissue without creating toxic adverse effects, immunologic response as well as biological reaction. A material's biocompatibility is often crucial owing to differences in intended usage, body type, time, and endurance [117]. In this context, the performance of the obtained or to be obtained bicomponent nanofibers in pre-clinical *in vivo* studies compared with the standard surgical treatment method evaluation is important. The biological evaluation of a material (for example; nanofiber, sponge, film, hydrogel, nanoparticles etc.) for human use is handled according to the International Organization for Standardization (ISO) ISO 14971:2007 and ISO (10993-1:2010)

standard. Although a large number of *in vitro* studies on studying the security of nanofibers have been performed, security of *in vivo* security studies is considerably lower.

Wijeyaratne and Kannangara (2011) studied clinical evaluation of electrospun polycarbonate-urethane fibers to use as vascular graft [118]. In the study, nanofibers were implanted in 17 patients from different age groups and their clinical studies were followed for about 1 year. The study's overall findings has shown that the novel multilayered polycarbonate-urethane which name is AVflo™ graft has been secure with no undesirable device-related problems. The fabricated electrospun chitosan / polyethylene oxide (PEO) fibers as a wound dressing and investigated clinical studies on some patients having second and third degree burns [119]. In comparison with typical healing therapies for second and third degree burns and donor wounds, a newly created fibers promotes faster self-regeneration of the wounded skin layer (Figure 9).

As explained before, although many efforts are being made for *in vitro* and *in vivo* studies of nanofibers, studies for their clinical research are limited. Few studies are listed the studied on clinical researches of nanofiber materials [120].



Figure 9. Example of healing of IIIa burn: a) sample of chitosan nanofiber dressing, b) IIIa burn before covering, c) after covering, d) 5 days after covering, e) 10 days after covering, f) 14 days after covering. Copyright 2010 with permission from [119] Springer

Consequently, if the drug-loaded bicomponent fibers planned to be developed with the studies achieve successful *in vivo* results, it will be important from the standpoint of medicine to present a potential treatment approach for many applications, particularly cancer studies and tissue scaffolds for wound healing in the clinic.

IV. CHALLENGES, FUTURE DIRECTIONS, AND CONCLUSION

Conventional electrospinning, melt blowing, centrifugal spinning, and bicomponent electrospinning approaches have been seriously studied for the purpose of producing nanofibers, with different levels of commercial success. The worldwide nanofibers market is predicted to be worth USD 785 million in 2021 and USD 3350 million by 2030, growing at an 18% CAGR during the estimated time frame (2022-2030) [120]. Nanofibers have a significant role in the pharmaceutical applications as a drug delivery mechanism for a variety of illnesses. They are a good drug carrier due to its tiny size for drug delivery to an appreciate location in the body.

Compared to blend electrospinning, where drug loading occurs mostly on the surface of the polymer matrix, core-shell nanofibers displayed delayed release and a decrease in burst release because the drug was loaded into the core layer. Nonetheless, the co-axial electrospinning approach include some disadvantages including high production costs, the development of fibers with different characteristics during the shell layer, and also some defects between both core and shell layers. The emulsion electrospinning technology was designed for drug release applications to solve the drawbacks of both blend and co-axial electrospinning. Emulsion electrospinning is preferable than co-axial electrospinning in that it is a simpler, less expensive, and more efficient way of producing core-shell nanofibers.

The advancement of co-axial electrospinning, side-by-side electrospinning, and triaxial electrospinning has resulted in superior-quality products. Extra sophisticated and complicated multi-fluid electrospinning technology can be used in the future to create nanofibers with novel forms. The rise in popularity of controlled drug delivery system still confronts several obstacles that should be addressed, and many researchers have expressed different opinions. The shortcomings of system include its expensive cost, which makes productivity difficult, and its limited capacity to change doses. To improve regeneration procedures, targeted drug delivery systems have been created. But, the most intelligent scaffolds produced from nanofibers used in drug delivery systems must be assessed in a significant number of clinical studies before it can be used in the clinic. These core-shell, emulsion, side by side and triaxial electrospinning is gradually progressing toward large-scale production, with certain systems currently in operation at the commercial level (for example, NanoSpinner416n, FibeRio® Technology).

Even though these approaches provides to obtain scaffolds as drug delivery systems with various polymer ranges, the favored chemical, mechanical, and morphological features, particularly during large-scale production. Further, to control of working environment and solutions is critical. Further challenges are always associated with drug delivery adjustment. In many situations, improving the drug delivery profile due to polymer-drug combination might easily lead to an enhancement of the overall approach. So, the making of a database containing data such as scaffold characteristics, composition, and ultimate output in terms of drug delivery might provide an easy summary of what the subsequent tuning stage could be. Therefore, the unique properties and ease of use of customized nanofibers may serve as a major step toward personalized treatment. Lastly, an increase in both government and

private sector investment on illness treatment will stimulate interest in nanofibers, which are utilized as tools for drug delivery systems to particular organs in the body.

REFERENCES

1. Lv H, Yu, DG, Wang M, Ning T (2021) Nanofabrication of Janus fibers through side-by-side electrospinning-A mini review. *Materials Highlights* 2(1-2):18-22. <https://doi.org/10.2991/mathi.k.210212.001>
2. Walther A, Muller AH (2013) Janus particles: synthesis, self-assembly, physical properties, and applications. *Chem Rev* 113(7):5194-5261. <https://doi.org/10.1021/cr300089t>
3. Yu DG, Li JJ, Zhang M, Williams GR (2017) High-quality Janus nanofibers prepared using three-fluid electrospinning. *Chem Commun* 53(33):4542-4545. <https://doi.org/10.1039/C7CC01661A>
4. Ciftci F, Duygulu N, Yilmazer Y, Karavelioğlu Z, Çakır Koç R, Gündüz O, Ustündag CB (2023) Antibacterial and cellular behavior of PLA-based bacitracin and zataria multiflora nanofibers produced by electrospinning method. *Int J Polym Mater Polym Biomater* 72(4):319-334. <https://doi.org/10.1080/00914037.2021.2008391>
5. Singh M, Chauhan D, Das AK, Iqbal Z, Solanki PR (2021) PVA/PMMA polymer blended composite electrospun nanofibers mat and their potential use as an anti-biofilm product. *J Appl Polym Sci* 138(18):50340. <https://doi.org/10.1002/app.50340>
6. Xue J, Wu T, Dai Y, Xia Y (2019) Electrospinning and electrospun nanofibers: Methods, materials, and applications. *Chem Rev* 119(8):5298-5415. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.8b00593>
7. Parin FN (2022) Retrospective, Perspective and Prospective of B-Complex Vitamins: Encapsulation of Vitamins and Release from Vitamin-Loaded Polymers. In: Guy LeBlanc J (ed) *B-Complex Vitamins: Sources, Intakes and Novel Applications*, 1st edn, IntechOpen, United Kingdom, ss 101-122.
8. Zhang X, Shi X, Gautrot JE, Peijs T (2021) Nanoengineered electrospun fibers and their biomedical applications: a review. *Nanocomposites* 7(1):1-34. <https://doi.org/10.1080/20550324.2020.1857121>
9. Luraghi A, Peri F, Moroni L (2021) Electrospinning for drug delivery applications: A review. *J Controlled Release* 334:463-484. <https://doi.org/10.1016/j.jconrel.2021.03.033>
10. Chien AT, Gulgunje PV, Chae HG, Joshi AS, Moon J, Feng B, Kumar S (2013) Functional polymer-polymer/carbon nanotube bi-component fibers. *Polymer* 54(22):6210-6217. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2013.08.061>
11. Zhao P, Chen W, Feng Z, Liu Y, Liu P, Xie Y, Yu DG (2022) Electrospun nanofibers for periodontal treatment: A recent progress. *Int J Nanomed* 17:4137-4162. <https://doi.org/10.2147/IJN.S370340>
12. Chen W, Zhao P, Yang Y, Yu DG (2022) Electrospun beads-on-the-string nanoproducts: Preparation and drug delivery application. *Curr Drug Deliv* 20(9):1224-1240. <https://doi.org/10.2174/1567201819666220525095844>
13. Liu Y, Chen X, Liu Y, Gao Y, Liu P (2022) Electrospun co-axial fibers to optimize the release of poorly water-soluble drug. *Polymers* 14(3):469. <https://doi.org/10.3390/polym14030469>
14. Ning T, Zhou Y, Xu H, Guo S, Wang K, Yu DG (2021) Orodispersible membranes from a modified co-axial electrospinning for fast dissolution of diclofenac sodium. *Membranes* 11(11):802. <https://doi.org/10.3390/membranes11110802>
15. Ho CC, Chen WS, Shie TY, Lin JN, Kuo C (2008) Novel fabrication of Janus particles from the surfaces of electrospun polymer fibers. *Langmuir* 24(11):5663-5666. <https://doi.org/10.1021/la800282j>
16. Wang M, Yu DG, Williams GR, Blich SWA (2022) Co-loading of inorganic nanoparticles and natural oil in the electrospun Janus nanofibers for a synergetic antibacterial effect. *Pharm.* 14(6):1208. <https://doi.org/10.3390/pharmaceutics14061208>
17. Lin T, Wang H, Wang X (2005) Self-crimping bicomponent nanofibers electrospun from polyacrylonitrile and elastomeric polyurethane. *Adv Mater* 17(22):2699-2703. <https://doi.org/10.1002/adma.200500901>
18. Agarwal S, Jiang S (2015) Nanofibers and Electrospinning. In: Kobayashi S, Müllen K (eds) *Encyclopedia of Polymeric Nanomaterials*. Springer, Berlin, Heidelberg, ss 1-15
19. Peng L (2018). *Bicomponent Porous Fibrous Membranes with Special Fiber Morphologies and Properties*. Dissertation, Universitaet Bayreuth
20. Bazilevsky AV, Yarin AL, Megaridis CM (2007) Co-electrospinning of core-shell fibers using a single-nozzle technique. *Langmuir* 23(5):2311-2314. <https://doi.org/10.1021/la063194q>
21. Liu W, Graham M, Evans EA, Reneker DH (2002) Poly (meta-phenylene isophthalamide) nanofibers: Coating and post processing. *Int J Mater Res* 17(12):3206-3212 <https://doi.org/10.1557/JMR.2002.0464>

22. Bognitzki M, Hou H, Ishaque M, Frese T, Hellwig M, Schwarte C, ... & Greiner A (2000) Polymer, metal, and hybrid nano- and mesotubes by coating degradable polymer template fibers (TUFT process). *Adv Mater* 12(9):637-640. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1521-4095\(200005\)12:9<637::AID-ADMA637>3.0.CO;2-W](https://doi.org/10.1002/(SICI)1521-4095(200005)12:9<637::AID-ADMA637>3.0.CO;2-W)
23. Sun Z, Zussman E, Yarin AL, Wendorff JH, Greiner A (2003) Compound core-shell polymer nanofibers by co-electrospinning. *Adv Mat* 15(22):1929-1932. <https://doi.org/10.1002/adma.200305136>
24. Li D, Xia Y (2004) Direct fabrication of composite and ceramic hollow nanofibers by electrospinning. *Nano Lett* 4(5):933-938. <https://doi.org/10.1021/nl049590f>
25. Reznik SN, Yarin AL, Zussman E, Bercovici L (2006) Evolution of a compound droplet attached to a core-shell nozzle under the action of a strong electric field. *Phys Fluids* 18(6):062101. <https://doi.org/10.1063/1.2206747>
26. Zussman E, Yarin AL, Bazilevsky AV, Avrahami R, Feldman M (2006) Electrospun polyaniline/poly(methyl methacrylate)-derived turbostratic carbon micro-/nanotubes. *Adv Mater* 18(3):348-353. <https://doi.org/10.1002/adma.200501153>
27. Zhang J, Choi SW, Kim SS (2011) Micro- and nano-scale hollow TiO₂ fibers by co-axial electrospinning: Preparation and gas sensing. *J Solid State Chem* 184(11):3008-3013. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2011.09.014>
28. Li M, Zheng Y, Xin B, Xu Y (2020) Co-axial electrospinning: jet motion, core-shell fiber morphology, and structure as a function of material parameters. *Ind Eng Chem Res* 59(13):6301-6308. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.9b05866>
29. Liu X, Yang Y, Yu DG, Zhu MJ, Zhao M, Williams GR (2019) Tunable zero-order drug delivery systems created by modified triaxial electrospinning. *Chem Eng J* 356:886-894. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.09.096>
30. Lin MF, Xiong J, Wang J, Parida K, Lee PS (2018) Core-shell nanofiber mats for tactile pressure sensor and nanogenerator applications. *Nano Energy* 44:248-255. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2017.12.004>
31. He Z, Li M, Li Y, Zhu J, Jiang Y, Meng W, ... & Dai L (2018) Flexible electrospun carbon nanofiber embedded with TiO₂ as excellent negative electrode for vanadium redox flow battery. *Electrochim Acta* 281:601-610. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2018.06.011>
32. Haider A, Haider S, Kang IK (2018) A comprehensive review summarizing the effect of electrospinning parameters and potential applications of nanofibers in biomedical and biotechnology. *Arabian J Chem* 11(8):1165-1188. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2015.11.015>
33. Moghe AK, Gupta BS (2008) Co-axial electrospinning for nanofiber structures: preparation and applications. *Polym Rev* 48(2):353-377. <https://doi.org/10.1080/15583720802022257>
34. Rathore P, Schiffman JD (2020) Beyond the single-nozzle: Co-axial electrospinning enables innovative nanofiber chemistries, geometries, and applications. *ACS Appl Mater Interfaces* 13(1):48-66. <https://doi.org/10.1021/acsami.0c17706>
35. Han D, Steckl AJ (2019) Co-axial electrospinning formation of complex polymer fibers and their applications. *Chem Plus Chem* 84(10):1453-1497. <https://doi.org/10.1002/cplu.201900281>
36. Wang J, Windbergs M (2019) Controlled dual drug release by co-axial electrospun fibers—impact of the core fluid on drug encapsulation and release. *Int J Pharm* 556:363-371. <https://doi.org/10.1016/j.ijpharm.2018.12.026>
37. Nikmaram N, Roohinejad S, Hashemi S, Koubaa M, Barba FJ, Abbaspourrad, A, Greiner, R. (2017) Emulsion-based systems for fabrication of electrospun nanofibers: Food, pharmaceutical and biomedical applications. *RSC Adv* 7(46):28951-28964. <https://doi.org/10.1039/C7RA00179G>
38. Giannetti R, Abraham GA, Rivero G (2019) The role of emulsion parameters in tramadol sustained-release from electrospun mats. *Mater Sci Eng C* 99:1493-1501. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2019.02.085>
39. Di Gesù R, Merlettini A, Gualandi C, Focarete ML (2018) Advances in multidrug delivery from electrospun nanomaterials. In: Focarete M, Tampieri A (eds) *In Core-Shell Nanostructures for Drug Delivery and Theranostics*, Woodhead Publishing, Sawston, ss 405-430.
40. Abdullah MF, Nuge T, Andriyana A, Ang BC, Muhamad F (2019) Core-shell fibers: design, roles, and controllable release strategies in tissue engineering and drug delivery. *Polymers* 11(12):2008. <https://doi.org/10.3390/polym11122008>
41. Khajavi R, Abbasipour MJSI (2012) Electrospinning as a versatile method for fabricating coreshell, hollow and porous nanofibers. *Sci Iran* 19(6):2029-2034. <https://doi.org/10.3390/polym11122008>
42. Yarin AL, Zussman E, Wendorff JH, Greiner A (2007) Material encapsulation and transport in core-shell micro/nanofibers, polymer and carbon nanotubes and micro/nanochannels. *J Mater Chem* 17(25):2585-2599. <https://doi.org/10.1039/B618508>
43. İşgen HB, Yılmaz SS, Aytac A (2024) The Production of Hollow Nanofibers from PBS/TPU Blends by Co-axial Electrospinning Method. *GU J Sci* 37(1):64-73. <https://doi.org/10.35378/gujs.1199571>

44. Wei Z, Zhang Q, Peng M, Wang X, Long S, Yang J (2014) Preparation and drug delivery study of electrospun hollow PES ultrafine fibers with a multilayer wall. *Colloid Polym Sci* 292:1339-1345. <https://doi.org/10.1007/s00396-014-3187-y>
45. Khanna I (2012) Drug discovery in pharmaceutical industry: productivity challenges and trends. *Drug Discovery Today* 17(19-20):1088-1102. <https://doi.org/10.1016/j.drudis.2012.05.007>
46. Abu Owida H, Al-Nabulsi JI, Alnaimat F, Al Sharah A, Al-Ayyad M, Turab NM, Abdullah M (2022) Advancement of Nanofibrous Mats and Common Useful Drug Delivery Applications. *Adv Pharmacol Pharm Sci* 2022:9073837. <https://doi.org/10.1155/2022/9073837>
47. Van Norman GA (2019) Phase II trials in drug development and adaptive trial design. *JACC: Basic to Translational Science* 4(3):428-437. <https://doi.org/10.1016/j.jacbts.2019.02.005>
48. Poláková L, Širc J, Hobzová R, Cocârță AI, Heřmánková E (2019) Electrospun nanofibers for local anticancer therapy: Review of in vivo activity. *Int J Pharm* 558:268-283. <https://doi.org/10.1016/j.ijpharm.2018.12.059>
49. Zheng Y, Li S, Weng Z, Gao C (2015) Hyperbranched polymers: advances from synthesis to applications. *Chem Soc Rev* 44(12):4091-4130. <https://doi.org/10.1039/C4CS00528G>
50. Chevalier Y, Bolzinger MA (2013) Emulsions stabilized with solid nanoparticles: Pickering emulsions. *Colloids and Surf A: Physicochemical and Engineering Aspects* 439:23-34. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2013.02.054>
51. Soppimath KS, Aminabhavi TM, Kulkarni AR, Rudzinski WE (2001) Biodegradable polymeric nanoparticles as drug delivery devices. *J Controlled Release* 70(1-2):1-20. [https://doi.org/10.1016/S0168-3659\(00\)00339-4](https://doi.org/10.1016/S0168-3659(00)00339-4)
52. Mickova A, Buzgo M, Benada O, Rampichova M, Fisar Z, Filova E, ... & Amler E (2012) Core/shell nanofibers with embedded liposomes as a drug delivery system. *Biomacromolecules* 13(4):952-962. <https://doi.org/10.1021/bm2018118>
53. Kataoka K, Harada A, Nagasaki Y (2012) Block copolymer micelles for drug delivery: design, characterization and biological significance. *Adv Drug Delivery Rev* 64:37-48. [https://doi.org/10.1016/S0169-409X\(00\)00124-1](https://doi.org/10.1016/S0169-409X(00)00124-1)
54. Ulery BT, Nair LS, Laurencin CT (2011) Biomedical applications of biodegradable polymers, *J. Polym. Sci. Part B Polym Phys* 49:832-864. <https://doi.org/10.1002/polb.22259>
55. Nagarajan S, Bechelany M, Kalkura NS, Miele P, Bohatier CP, Balme S (2019) Electrospun nanofibers for drug delivery in regenerative medicine. In: Mohapatra S, Ranjan S, Dasgupta N, Mishra RK, Thomas S (eds) *In Applications of targeted nano drugs and delivery systems*, Elsevier, Germany, ss 595-625.
56. Farhaj S, Conway BR, Ghori MU (2023) Nanofibres in Drug Delivery Applications. *Fibers* 11(2):21. <https://doi.org/10.3390/fib11020021>
57. URL-1 : <https://www.inovenso.com/nanofibers-biomedical-pharmaceutical/> Erişim 26 Kasım 2023
58. Parin FN (2022) Fabrication and novel applications of polymeric biomaterials for tissue scaffolds.
59. Zhang X, Wang C, Liao M, Dai L, Tang Y, Zhang H, ... & Ji P (2019) Aligned electrospun cellulose scaffolds coated with rhBMP-2 for both in vitro and in vivo bone tissue engineering. *Carbohydr Polym* 213:27-38. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2019.02.038>
60. Zhou Y, Zhao Q, Tsai NL, Wang M (2019) Bicomponent nanofibrous scaffolds with dual release of anticancer drugs and biomacromolecules. *MRS Communications* 9(1):413-420. <https://doi.org/10.1557/mrc.2019.23>
61. Pilehvar-Soltanahmadi Y, Akbarzadeh A, Moazzez-Lalaklo N, Zarghami N (2016) An update on clinical applications of electrospun nanofibers for skin bioengineering. *Artif Cells Nanomed Biotechnol* 44(6):1350-1364. <https://doi.org/10.3109/21691401.2015.1036999>
62. Bian T, Zhao K, Meng Q, Tang Y, Jiao H, Luo J (2019) The construction and performance of multi-level hierarchical hydroxyapatite (HA)/collagen composite implant based on biomimetic bone Haversian motif. *Mater Des* 162:60-69. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2018.11.040>
63. Mohamadyar-Toupkanlou F, Vasheghani-Farahani E, Bakhshandeh B, Soleimani M, Ardeshiryajimi A (2015) In Vitro and In Vivo investigations on fibronectin coated and hydroxyapatite incorporated scaffolds. *Cell Mol Biol* 61(4):1-7. <https://doi.org/10.14715/cmb/2015.61.4.1>
64. Zhao K, Tang YF, Qin YS, Wei JQ (2011) Porous hydroxyapatite ceramics by ice templating: freezing characteristics and mechanical properties. *Ceram Int* 37(2):635-639. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2010.10.003>
65. Li D, Zhang K, Shi C, Liu L, Yan G, Liu C, ... & Yang B (2018) Small molecules modified biomimetic gelatin/hydroxyapatite nanofibers constructing an ideal osteogenic microenvironment with significantly enhanced cranial bone formation. *Int J Nanomed* 13:7167-7181. <https://doi.org/10.2147/IJN.S174553>
66. Chen P, Liu L, Pan J, Mei J, Li C, Zheng Y (2019) Biomimetic composite scaffold of hydroxyapatite/gelatin-chitosan core-shell nanofibers for bone tissue engineering. *Mater Sci Eng C* 97:325-335. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2018.12.027>

67. Hou J, Wang Y, Xue H, Dou Y (2018) Biomimetic growth of hydroxyapatite on electrospun CA/PVP core-shell nanofiber membranes. *Polymers* 10(9):1032. <https://doi.org/10.3390/polym10091032>
68. Samatya Yılmaz S, Yazıcı Özçelik E, Uzuner H, Kolaylı F, Karadenizli A, Aytac A (2023) The PLA-Ag NPs/PU bicomponent nanofiber production for wound dressing applications: Investigation of core/shell displacement effect on antibacterial, cytotoxicity, mechanical, and surface properties. *Int J Polym Mater Polym Biomater* 73(8):670-687. <https://doi.org/10.1080/00914037.2023.2201946>
69. Movahedi M, Asefnejad A, Rafienia M, Khorasani MT (2020) Potential of novel electrospun core-shell structured polyurethane/starch (hyaluronic acid) nanofibers for skin tissue engineering: In vitro and in vivo evaluation. *Int J Biol Macromol* 146:627-637. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2019.11.233>
70. Chen CH, Chen SH, Chen SH, Chuang ADC, Darshan TG, Chen JP (2023) Hyaluronic acid/platelet rich plasma-infused core-shell nanofiber membrane to prevent postoperative tendon adhesion and promote tendon healing. *Int J Biol Macromol* 231:123312. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2023.123312>
71. Yang G, Wang J, Wang Y, Li L, Guo X, Zhou S (2015) An implantable active-targeting micelle-in-nanofiber device for efficient and safe cancer therapy. *ACS Nano* 9(2):1161-1174. <https://doi.org/10.1021/nn504573u>
72. Ercelik M, Tekin C, Parin FN, Mutlu B, Dogan HY, Tezcan G, ... & Tunca B (2023) Co-loading of Temozolomide with Oleuropein or rutin into polylactic acid core-shell nanofiber webs inhibit glioblastoma cell by controlled release. *Int J Biol Macromol* 253:126722. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2023.126722>
73. Meng Z, Liu Y, Xu K, Sun X, Yu Q, Wu Z, Zhao Z (2021) Biomimetic polydopamine-modified silk fibroin/curcumin nanofibrous scaffolds for chemo-photothermal therapy of bone tumor. *ACS Omega* 6(34):22213-22223. <https://doi.org/10.1021/acsomega.1c02903>
74. Rasouli S, Montazeri M, Mashayekhi S, Sadeghi-Soureh S, Dadashpour M, Mousazadeh H, ... & Pilehvar-Soltanahmadi Y (2020) Synergistic anticancer effects of electrospun nanofiber-mediated codelivery of Curcumin and Chrysin: Possible application in prevention of breast cancer local recurrence. *J Drug Delivery Sci Technol* 55:101402. <https://doi.org/10.1016/j.jddst.2019.101402>
75. Dai J, Jin J, Yang S, Li G (2017) Doxorubicin-loaded PLA/pearl electrospun nanofibrous scaffold for drug delivery and tumor cell treatment. *Mater Res Express* 4(7):075403. <https://doi.org/10.1088/2053-1591/aa7479>
76. Yang B, Hu Y, Huang CH, Ho WC, Yao CY, Huang CH (2019) Effects of bilayer nanofibrous scaffolds containing curcumin/lithospermi radix extract on wound healing in streptozotocin-induced diabetic rats. *Polymers* 11(11):1745. <https://doi.org/10.3390/polym11111745>
77. Khan F, Aldahri M, Hussain MA, Gauthaman K, Memic A, Abuzenadah A, ... & Aldaheri RW (2018) Encapsulation of 5-fluorouracil into PLGA nanofibers and enhanced anticancer effect in combination with Ajwa-dates-extract (*Phoenix dactylifera* L.). *J Biomed Nanotechnol* 14(3):553-563. <https://doi.org/10.1166/jbn.2018.2515>
78. Sabitha M, Rejinold NS, Nair A, Lakshmanan VK, Nair SV, Jayakumar R (2013) Development and evaluation of 5-fluorouracil loaded chitin nanogels for treatment of skin cancer. *Carbohydr Polym* 91(1):48-57. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2012.07.060>
79. Zhu LF, Zheng Y, Fan J, Yao Y, Ahmad Z, Chang MW (2019) A novel core-shell nanofiber drug delivery system intended for the synergistic treatment of melanoma. *Eur J Pharm Sci* 137:105002. <https://doi.org/10.1016/j.ejps.2019.105002>
80. Parin FN, Terzioğlu P (2022) Electrospun Porous Biobased Polymer Mats for Biomedical Applications. In: Uthaman A, Thomas S, Li T, Maria H (eds) *Advanced Functional Porous Materials: From Macro to Nano Scale Lengths*, Springer Nature, Switzerland, ss 539-586.
81. Maleki H, Doostan M, Shojaei S, Doostan M, Stamatis H, Gkantzou E, Bonkdar A (2023) Nanofiber-based systems against skin cancers: Therapeutic and protective approaches. *J Drug Delivery Sci Technol* 82:104367. <https://doi.org/10.1016/j.jddst.2023.104367>
82. Yuan C, Long X, Li J, Cai Q (2021) Coaxially electrospun 5-fluorouracil-loaded PLGA/PVP fibrous membrane for skin tumor treatment. *Biomed Mater* 16(6):065014. <https://doi.org/10.1088/1748-605X/ac2887>
83. Lin WC, Yeh IT, Niyama E, Huang WR, Ebara M, Wu CS (2018) Electrospun poly (ϵ -caprolactone) nanofibrous mesh for imiquimod delivery in melanoma therapy. *Polymers* 10(3):231. <https://doi.org/10.3390/polym10030231>
84. Kumar MR, Muzzarelli R, Muzzarelli C, Sashiwa H, Domb AJ (2004) Chitosan chemistry and pharmaceutical perspectives. *Chem Rev* 104(12):6017-6084. <https://doi.org/10.1021/cr030441b>
85. Yan E, Jiang J, Yang X, Fan L, Wang Y, An Q, ... & Zhang D (2020) pH-sensitive core-shell electrospun nanofibers based on polyvinyl alcohol/polycaprolactone as a potential drug delivery system for the chemotherapy against cervical cancer. *J Drug Delivery Sci Technol* 55:101455. <https://doi.org/10.1016/j.jddst.2019.101455>
86. Vocetkova K, Buzgo M, Sovkova V, Rampichova M, Staffa A, Filova E, ... & Amler E (2017) A comparison of high throughput core-shell 2D electrospinning and 3D centrifugal spinning techniques to produce platelet

- lyophilisate-loaded fibrous scaffolds and their effects on skin cells. *Rsc Advances* 7(85):53706-53719. <https://doi.org/10.1039/C7RA08728D>
87. Li Z, Mei S, Dong Y, She F, Li P, Li Y, & Kong L (2021) Multi-functional core-shell nanofibers for wound healing. *Nanomater* 11(6):1546. <https://doi.org/10.3390/nano11061546>
 88. Pal P, Srivas PK, Dadhich P, Das B, Maulik D, Dhara S (2017) Nano-/microfibrous cotton-wool-like 3D scaffold with core-shell architecture by emulsion electrospinning for skin tissue regeneration. *ACS Biomater Sci Eng* 3(12):3563-3575. <https://doi.org/10.1021/acsbiomaterials.7b00681>
 89. Liu C, Li X, Xu F, Cong H, Li Z, Song Y, Wang M (2018) Spatio-temporal release of NGF and GDNF from multi-layered nanofibrous bicomponent electrospun scaffolds. *J Mater Sci Mater in Med* 29:1-13. <https://doi.org/10.1007/s10856-018-6105-x>
 90. Antaby E, Klinkhammer K, Sabantina L (2021) Electrospinning of chitosan for antibacterial applications—*Curr Trends Appl Sci* 11(24):11937. <https://doi.org/10.3390/app112411937>
 91. Anisie A, Oancea F, Marin L (2023) Electrospinning of chitosan-based nanofibers: From design to prospective applications. *Rev Chem Eng* 39(1):31-70. <https://doi.org/10.1515/revce-2021-0003>
 92. Reddy MSB, Ponnamma D, Choudhary R, Sadasivuni KK (2021) A comparative review of natural and synthetic biopolymer composite scaffolds. *Polymers* 13(7):1105. <https://doi.org/10.3390/polym13071105>
 93. Zhou Y, Dong Q, Yang H, Liu X, Yin X, Tao Y, ... & Xu W (2017) Photocrosslinked maleilated chitosan/methacrylated poly (vinyl alcohol) bicomponent nanofibrous scaffolds for use as potential wound dressings. *Carbohydr Polym* 168:220-226. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2017.03.044>
 94. Zheng X, Liu X, Zha L (2021) Fabrication of ultrafast temperature-responsive nanofibrous hydrogel with superelasticity and its' on-off switchable drug releasing capacity. *J Appl Polym Sci* 138(17):50280. <https://doi.org/10.1002/app.50280>
 95. Xu R, Zhao H, Muhammad H, Dong M, Besenbacher F, Chen M (2017) Dual-delivery of FGF-2/CTGF from silk fibroin/PLCL-PEO coaxial fibers enhances MSC proliferation and fibrogenesis. *Sci Rep* 7(1):8509. <https://doi.org/10.1038/s41598-017-08226-0>
 96. Shi Q, Hou J, Zhao C, Xin Z, Jin J, Li C, ... & Yin J (2016) A smart core-sheath nanofiber that captures and releases red blood cells from the blood. *Nanoscale* 8(4):2022-2029. <https://doi.org/10.1039/C5NR07070H>
 97. Zdraveva E, Mijovic B (2023) Frontier Electrospun Fibers for Nanomedical Applications. In: Villarreal-Gómez LJ, (ed) *Biotechnology - Biosensors, Biomaterials and Tissue Engineering Annual 1st edn*, IntechOpen, United Kingdom, ss 1-28.
 98. Liu C, Li X, Zhao Q, Xie Y, Yao X, Wang M, Cao F (2021) Nanofibrous bicomponent scaffolds for the dual delivery of NGF and GDNF: Controlled release of growth factors and their biological effects. *J Mater Sci Mater Med* 32:1-19. <https://doi.org/10.1007/s10856-020-06479-2>
 99. Dulnik J, Denis P, Sajkiewicz P, Kołbuk D, Chojińska E (2016) Biodegradation of bicomponent PCL/gelatin and PCL/collagen nanofibers electrospun from alternative solvent system. *Polym Degrad Stab* 130:10-21. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2016.05.022>
 100. Ramalingam R, Dhand C, Mayandi V, Leung CM, Ezhilarasu H, Karuppanan SK, ... & Arunachalam KD (2021) Core-shell structured antimicrobial nanofiber dressings containing herbal extract and antibiotics combination for the prevention of biofilms and promotion of cutaneous wound healing. *ACS Appl Mater Interfaces* 13(21):24356-24369. <https://doi.org/10.1021/acsam.0c20642>
 101. Hadisi Z, Farokhi M, Bakhsheshi-Rad, HR, Jahanshahi M, Hasanpour S, Pagan E, ... & Akbari M (2020) Hyaluronic acid (HA)-based silk fibroin/zinc oxide core-shell electrospun dressing for burn wound management. *Macromol Biosci* 20(4):1900328. <https://doi.org/10.1002/mabi.201900328>
 102. Naeimirad M, Zadhoush A, Kotek R, Esmaeely Neisiany R, Nouri Khorasani S, & Ramakrishna S (2018) Recent advances in core/shell bicomponent fibers and nanofibers: A review. *J Appl Polym Sci* 135(21):46265. <https://doi.org/10.1002/app.46265>
 103. Niu Q, Zeng L, Mu X, Nie J, Ma G (2016) Preparation and characterization of core-shell nanofibers by electrospinning combined with in situ UV photopolymerization. *J Ind Eng Chem* 34:337-343. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2015.12.006>
 104. Tawfik EA, Craig DQ, Barker SA (2020) Dual drug-loaded co-axial nanofibers for the treatment of corneal abrasion. *Int J Pharm* 581:119296. <https://doi.org/10.1016/j.ijpharm.2020.119296>
 105. Bhattarai RS, Bachu RD, Boddu SH, Bhaduri S (2018) Biomedical applications of electrospun nanofibers: Drug and nanoparticle delivery. *Pharm* 11(1):5. <https://doi.org/10.3390/pharmaceutics11010005>
 106. Martin A, Cai J, Schaedel AL, Van der Plas M, Malmsten M, Rades T, Heinz A. (2022) Zein-polycaprolactone core-shell nanofibers for wound healing. *Int J Pharm* 621:121809. <https://doi.org/10.1016/j.ijpharm.2022.121809>
 107. Wen S, Hu Y, Zhang Y, Huang S, Zuo Y, Min Y (2019) Dual-functional core-shell electrospun mats with precisely controlled release of anti-inflammatory and anti-bacterial agents. *Mater Sci Eng C* 100:514-522. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2019.02.076>

108. Li R, Cheng Z, Wen R, Zhao X, Yu X, Sun L, ... & Kang L (2018) Novel SA@ Ca²⁺/RCSPs core-shell structure nanofibers by electrospinning for wound dressings. *RSC Adv* 8(28):15558-15566. <https://doi.org/10.1039/c8ra00784e>
109. Chen S, Ge L, Mueller A, Carlson MA, Teusink MJ, Shuler FD, Xie J (2017) Twisting electrospun nanofiber fine strips into functional sutures for sustained co-delivery of gentamicin and silver. *Nanomed Nanotechnol Biol Med* 13(4):1435-1445. <https://doi.org/10.1016/j.nano.2017.01.016>
110. Fazio E, Ridolfo A, Neri G (2019) Thermally activated noble metal Nanoparticles incorporated in electrospun fiber-based drug delivery systems. *Curr Nanomater* 4(1):21-31. <https://doi.org/10.2174/1573407214666180914121929>
111. Yan E, Jiang J, Yang X, Fan L, Wang Y, An Q, ... & Zhang D (2020) pH-sensitive core-shell electrospun nanofibers based on polyvinyl alcohol/polycaprolactone as a potential drug delivery system for the chemotherapy against cervical cancer. *J Drug Delivery Sci Technol* 55:101455. <https://doi.org/10.1016/j.jddst.2019.101455>
112. Yousefi P, Dini G, Movahedi B, Vaezifar S, Mehdikhani M (2022) Polycaprolactone/chitosan core/shell nanofibrous mat fabricated by electrospinning process as carrier for rosuvastatin drug. *Polym Bull* 79:1627-1645. <https://doi.org/10.1007/s00289-021-03566-4>
113. Baghali M, Ziyadi H, Faridi-Majidi R (2022) Fabrication and characterization of core-shell TiO₂-containing nanofibers of PCL-Zein by coaxial electrospinning method as an erythromycin drug carrier. *Polym Bull* 10(49):41924-41934. <https://doi.org/10.1007/s00289-021-03591-3>
114. Buzgo M, Rampichova M, Vocetkova K, Sovkova V, Lukasova V, Doupnik M, Mickova A, Rustichelli F, Amler E (2017) Emulsion centrifugal spinning for production of 3D drug releasing nanofibres with core/shell structure. *RSC Adv* 7:1215-1228. <https://doi.org/10.1039/C6RA26606A>
115. He P, Zhong Q, Ge Y, Guo Z, Tian J, Zhou Y, ... & Zhou C (2018) Dual drug loaded co-axial electrospun PLGA/PVP fiber for guided tissue regeneration under control of infection. *Mater Sci Eng C* 90:549-556. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2018.04.014>
116. Balusamy B, Senthamizhan A, Uyar T (2017) In vivo safety evaluations of electrospun nanofibers for biomedical applications. In: Uyar T, Kny E (ed) *In Electrospun Materials for Tissue Engineering and Biomedical Applications* 1st edn, Woodhead Publishing, Sawston, ss 101-113.
117. Wijeyaratne SM, Kannangara L (2011) Safety and efficacy of electrospun polycarbonate-urethane vascular graft for early hemodialysis access: first clinical results in man. *J Vasc Access* 12(1):28-35. <https://doi.org/10.5301/jva.2011.6278>.
118. Kossovich LY, Salkovskiy Y, Kirillova IV (2010) Electrospun chitosan nanofiber materials as burn dressing. In 6th World Congress of Biomechanics (WCB 2010). August 1-6, 2010 Singapore: In Conjunction with 14th International Conference on Biomedical Engineering (ICBME) and 5th Asia Pacific Conference on Biomechanics (APBiomech) ss. 1212-1214 Springer Berlin Heidelberg.
119. URL-2 <https://www.clinicaltrials.gov/> Erişim 26 Kasım 2023
120. Abdul Hameed MM, Mohamed Khan SAP, Thamer BM, Al-Enizi A, Aldalbahi A, El-Hamshary H, El-Newehy MH (2020) Core-shell nanofibers from poly (vinyl alcohol) based biopolymers using emulsion electrospinning as drug delivery system for cephalexin drug. *J Macromol Sci Part A* 58(2):130-144. <https://doi.org/10.1080/10601325.2020.1832517>



Original Paper

**Journal of Innovative Engineering
and Natural Science**

(Yenilikçi Mühendislik ve Doğa Bilimleri Dergisi)

<https://dergipark.org.tr/en/pub/jiens>

Development of an innovative and original portable pipette with different filtration layers for water purification

İkra Kuyumcu^a, Ozan Yağmuroğlu^{a,*}^aNational Defense University, Air Force Academy, Department of Chemistry, İstanbul, 34149, Türkiye.

ARTICLE INFO

Article history:

Received 20 March 2024

Received in revised form 6 May 2024

Accepted 14 May 2024

Available online

Keywords:

Water pollution,

Water purification,

Methyl parathion,

Silver nanoparticle,

Magnetic nanoparticle

ABSTRACT

The environment is the external environment in which living creatures on Earth constantly interact throughout their lives. Any negative situation that may occur in the environment greatly affects living life. Increasing industrialization and urbanization along with the ever-increasing population are the main causes of environmental pollution. Water pollution covers the negative effects on the physical, chemical or biological properties of water as a result of human activities. The pollution of water, which is of vital value for living things, due to different factors every day, causes the decrease in potable water resources. In our study, a portable pipette was designed to use different water sources as drinkable water. Four different filter layers were used in the pipette we designed. Filter layers used; coarse filter, activated carbon, magnetic nanoparticle and silver nanoparticle (AgNP). Magnetic nanoparticle and silver nanoparticle were synthesized within the scope of our study. The performance of the purification pipette we developed was investigated with samples containing methyl parathion at different concentrations. In our study, a UV-Vis spectrophotometer was used as an analysis device. As a result of the analyses, it was found that the pipette we developed could purify around 65%, regardless of the concentration of the analyte. The portable purification pipette we developed in our study is promising in terms of making water resources found in nature drinkable, especially in military operations.

I. INTRODUCTION

Environmental pollution affects ecosystems by polluting the physical and biological components of the earth and atmospheric system, and pollution manifests itself as a global problem. This pollution, which also affects biodiversity, poses a serious threat to living things. The quality of life of living things, from single-celled creatures to multi-celled organisms such as plants, animals and humans, depends on the quality of air and water resources [1]. Due to the rapid increase in industrialization and urbanization, environmental pollution has alarmed the world [2]. In addition, the ever-increasing needs of people have facilitated the release of more hazardous waste into the ecosystem. Water pollution is one of the global problems that threatens the sustainability and development of people and society [3]. Nowadays, the quality of water has deteriorated and water pollution has occurred due to different organic and inorganic pollutants. Heavy metals are examples of inorganic pollutants due to their harmful effects on living health [4]. It is known that many heavy metals have toxic and carcinogenic properties. Additionally, heavy metals tend to accumulate in living organisms [5]. Another class of pollutants are polycyclic aromatics (PAHs), organic pollutants released by oil spills and pesticides, herbicides, personal care products and pharmaceuticals [3]. Domestic sewage, urban and industrial wastes, agricultural wastewater are the main causes of organic pollution in water [6]. Dosages of organic pollutants that may cause health problems have been found in both ground and surface water [3]. High pollution rates in water resources in recent years have created concern for the whole world. The emergence of new products and industrial technologies has led to the generation of new

*Corresponding author. Tel.: +90-212-663-2490; e-mail: oyagmurog@hho.msu.edu.tr

wastes. This situation poses a great risk for human health and ecology if waste is not managed correctly [7]. The effects of pollutants on humans can reach very serious and life-threatening levels, such as hypertension, emphysema, kidney damage, neurological diseases and cancer [8]. In addition, these pollutants are known to have harmful effects on the aquatic ecosystem [3]. In order to prevent these negativities caused by pollutants, removing organic and inorganic pollutants from water is a very important and urgent need [8]. In addition, water treatment is also important in order to avoid a shortage of clean and safe water and to ensure continuous use of water [9]. Some of the methods applied for the treatment of pollutants in water are adsorption, chemical treatment, advanced oxidation and biological oxidation methods [3]. Techniques used to remove pollutants from water are generally divided into three different categories: biological, physical, and chemical. Biological treatment refers to the removal of biodegradable chemicals from the environment. Physical purification uses the principle of using physical forces. Physical methods include nanofiltration, electro dialysis, and reverse osmosis. Chemical treatment is a treatment method in which pollutants are removed from the environment as a result of chemical interactions. Precipitation, adsorption, and disinfection are used in chemical treatment. Adsorption is the adhesion of a substrate in a gas or liquid phase to the functional group of the adsorbent surface through various intermolecular forces. This process continues until the adsorbent surface reaches maximum saturation [10]. Adsorbents are materials to which molecular species adhere to the surface and may be of synthetic origin. Selection of the appropriate adsorbent for treatment is a critical factor to ensure maximum pollutant removal, as it directly affects treatment efficiency. Some of the adsorbents commonly used to remove pollutants are chitosan, zeolites, mesoporous silica, activated carbons, cyclodextrins, and carbon nanomaterials [3]. Adsorption is one of the most popular methods used to remove pollutants from wastewater due to its low cost, easy to use, environmentally friendly, low health risk and harmless properties [11]. Nowadays, environmental pollution has become an area of concern due to its destructive effect on living life. Different treatment materials and systems have been developed from time to time to combat this serious problem.

Activated carbons are one of the best solutions for the removal of pollutants from water and the atmosphere, as they are carbonaceous materials with high porosity, large surface area and select functional groups necessary for the removal of pollutants [11]. Activated carbon is used to remove heavy metals from water sources [12]. Nanomaterials, which will be used as the third filter, are highly preferred in water purification applications due to their large surface area-to-volume ratio and extraordinary properties [13]. Nanomaterials successfully remove heavy metals, organic pollutants, inorganic anions and bacteria from solutions [14]. Some of the advantages of nanomaterials; It has specific surface areas, rapid dispersion, high reactivity and adsorption capacity for different organic pollutants, heavy metals and bacteria [15]. Silver nanoparticles (AgNP) to be used as the final filter have strong antimicrobial properties. It is known that the antibacterial activity of AgNPs is higher than that of silver ions [16]. Antimicrobial compounds are compounds that suppress or inhibit the growth of microorganisms [17]. AgNPs added to filter materials are considered promising for water disinfection due to their high antibacterial activity and cost-effectiveness [18].

Various scientific studies are carried out in our country to evaluate water quality and eliminate its pollution [19-22]. The purification pipette we developed contains different adsorbents for the removal of all kinds of pollution. In this respect, it has advantages compared to similar studies in the literature. Solid particles in drinking water are removed by a coarse filter. Various organic pollutants in the environment are removed by the porous structure of

activated carbon and chemical interactions. Some organic and inorganic pollutants in water are eliminated by using magnetic nanoparticles. Finally, biological pollutants in drinking water are purified with silver nanoparticles.

Methyl parathion was used as analyte in calculating the purification efficiency. The molecular formula of methyl parathion is $C_8H_{10}NO_5PS$ and it is one of the insecticides with high toxicity and its molecular weight is 263.21 g/mol. Methyl parathion shows its effect by inhibiting AChE, which breaks down acetylcholine. Methyl parathion is one of the insecticides with high toxicity according to the classification made by EPA (Environmental Protection Agency). It is highly lipid soluble and therefore is rapidly absorbed through the skin, respiratory and digestive tract. Most of the methyl parathion is excreted through urine and some through feces. The structural formula of methyl parathion is shown in Figure 1.

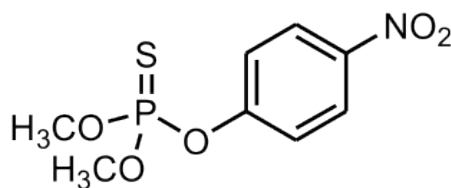


Figure 1. Structural formula of methyl parathion

In our study, it was aimed to develop a portable, original and innovative straw in order to make water obtained from different sources drinkable. Considering the presence of different pollutants in water sources, four different purification layers were placed in the pipette system. Coarse filter, activated carbon, magnetic nanoparticle and silver nanoparticle were used as filtration layers. Each layer is effective in removing different pollutants from the environment. Methyl parathion was used as analyte to determine the performance of the developed purification pipette. Within the scope of our study, standard solutions containing methyl parathion were prepared, and then these samples were passed through the pipette system we designed. The analysis of the standard solution before the filtration process was made with a UV-Vis Spectrophotometer, and the purification efficiency after filtration was monitored with the same device. The analytical performance of our system was determined by monitoring the decrease in absorption value.

II. EXPERIMENTAL METHOD

2.1 Instrumentation

In the sample preparation process, Shimadzu ATX224R analytical balance, Ohaus Starter 3100 ph meter, KUDOS SK 3310 HP ultrasonic water bath, DLAB MX-S Vortex were used. Analyzes were carried out with a P&G T60+ model Uv-Vis Spectrophotometer.

2.2 Chemicals

Ultrapure water obtained from the Elektro-Mag Laboratory Water Still M4 brand pure water device was used in the sample/standard preparation processes and cleaning of glassware within the scope of our study. All chemicals used were obtained from Sigma-Aldrich (Germany).

2.3 Magnetic Nanoparticle Synthesis

Magnetic nanoparticles were synthesized according to a study in the literature [23]. 1.961 g of $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ and 2.703 g of $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ were dissolved in 100 mL of ultrapure deionized water and the solution was heated to 80 °C with vigorous stirring. Then, 1.0 mL volume of concentrated stearic acid was added dropwise into the solution. It was observed that the color of the solution changed from brick color to black-gray. The reaction continued for 2 hours at 80 °C in a nitrogen gas environment. The resulting nanoparticles were repeatedly washed several times with ultrapure water and ethanol to remove excess acid and synthesis byproducts. The magnetic nanoparticles were then kept in an oven at 50°C for 24 hours to dry. The image of the resulting magnetic nanoparticle is presented in Figure 2.

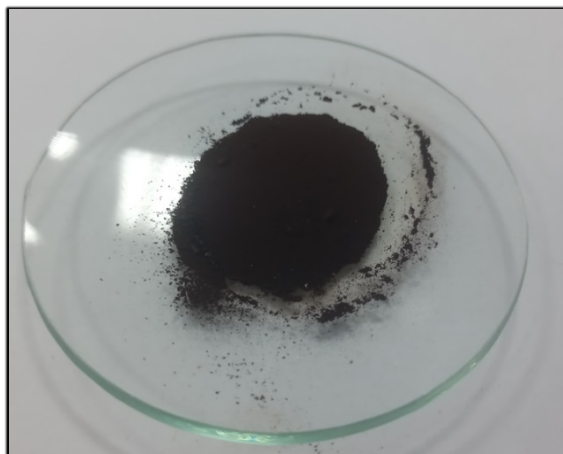


Figure 2. Magnetic nanoparticle

2.4 Silver Nanoparticle Synthesis

In our study, silver nanoparticles (AgNPs) used as filtration layer were obtained by through an originally developed green synthesis. Clove extract was used as the reducing chemical source used in the synthesis of silver nanoparticles. For this purpose, firstly, 5 g of cloves were ground into powder in a grinder. Then, 100 mL of pure water was added to 5 g powdered cloves and the mixture was heated until it reached the boiling point. After boiling was observed, the heating process was terminated and the sample was left to cool. The mixture was left to cool at room temperature for 24 hours and was filtered three times with filter paper with 3 different pore diameters. First, filtration was done with a coarse filter, then 110 mm diameter filter paper was used, and finally the sample was passed through 45 mm diameter filter paper. The obtained clove extract is shown in Figure 3.



Figure 3. Clove extract

For silver nanoparticle synthesis, 100 mM silver nitrate solution was prepared. For this purpose, 0.17 g of AgNO_3 was weighed and dissolved in 10 mL of pure water. Volume optimization was performed to determine the extract volume to be used for AgNPs synthesis. In volume optimization, the volume of silver nitrate was kept constant at 1 mL and the total volume was 50 mL, and the extract volume was changed in the range of 0.5-4 mL. The presence of the formed AgNPs was monitored by UV-Vis Spectrophotometry. The absorbance values obtained against the changing extract volume were plotted. The resulting graph is presented in Figure 4.

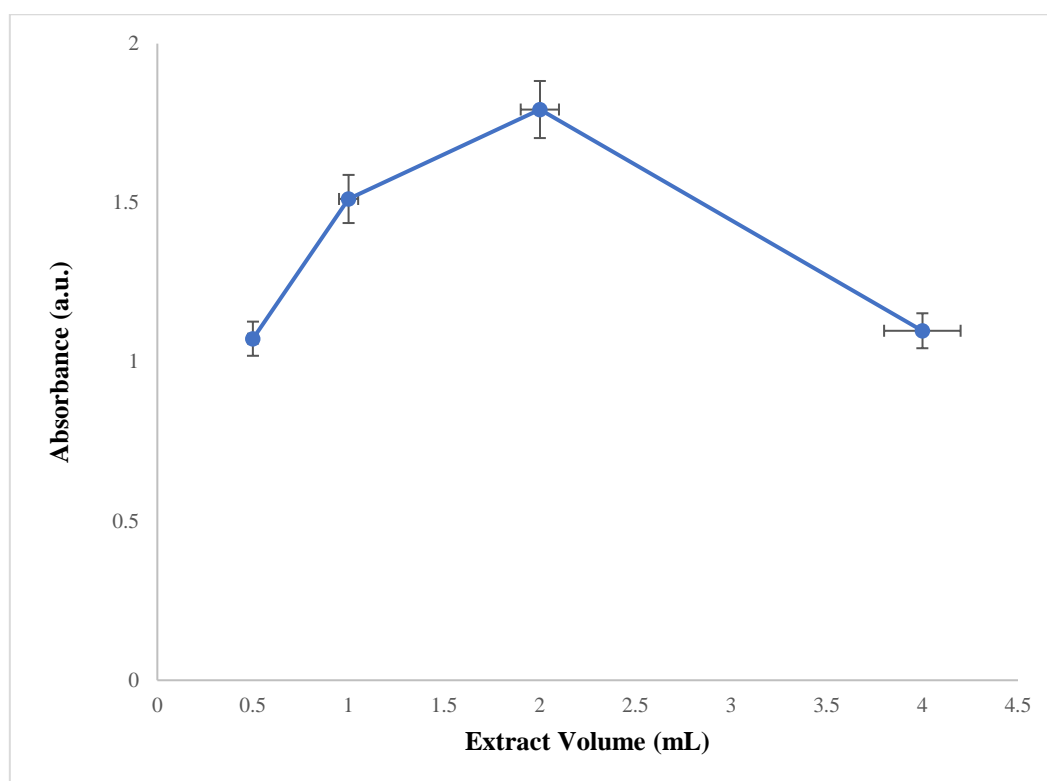


Figure 4. Extract volume optimization

When Figure 5 was examined, it was seen that the highest absorbance value was obtained when the extract volume was 2 mL. It has been observed that as the volume of extract used in nanoparticle synthesis is increased, the amount of silver nanoparticles obtained increases. Synthesis efficiency reached its maximum when the extract volume was 2 mL. If the extract volume continued to be increased, a decrease in the reaction efficiency was observed. After the extract volume was optimized, the reaction time optimization step was started. The mixture prepared using 1 mL of 100 mM AgNO_3 , 2 mL of extract and 47 mL of pure water was subjected to magnetic stirring for periods ranging from 5 to 70 minutes. The amount of AgNP formed during the reaction was monitored with a UV-Vis spectrophotometer. The graph obtained in the reaction time optimization step is shown in Figure 5.

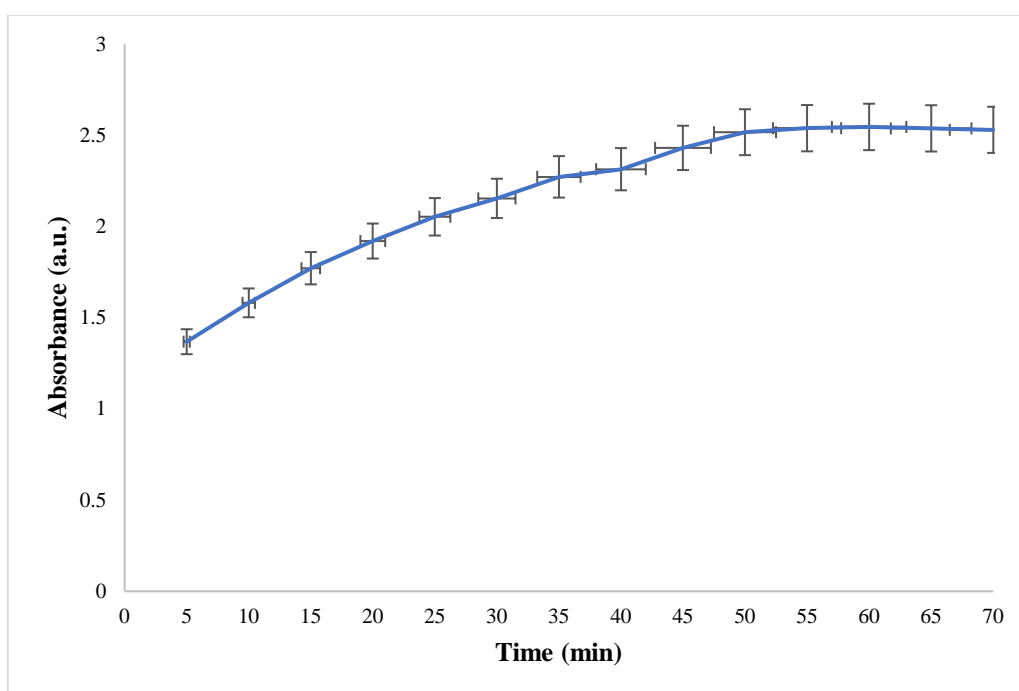


Figure 5. Reaction time optimization

When Figure 6 is examined, it was seen that the highest absorbance value was obtained when the mixing time was 60 minutes. In the step of optimizing the time in nanoparticle synthesis, it was observed that the reaction efficiency increased with time and the efficiency reached its maximum when the time was 60 minutes. It was understood that after the 60th minute, the reaction efficiency started to decrease. In the light of this information, the silver nanoparticles used in our study were synthesized under determined optimum conditions. During silver nanoparticle synthesis, the change between the 0th minute and the 60th minute of the reaction is presented in Figure 6. Dimensional analysis of the nanomaterials synthesized within the scope of our study was performed with the Zeta Potential Measurement Device (Zetasizer).

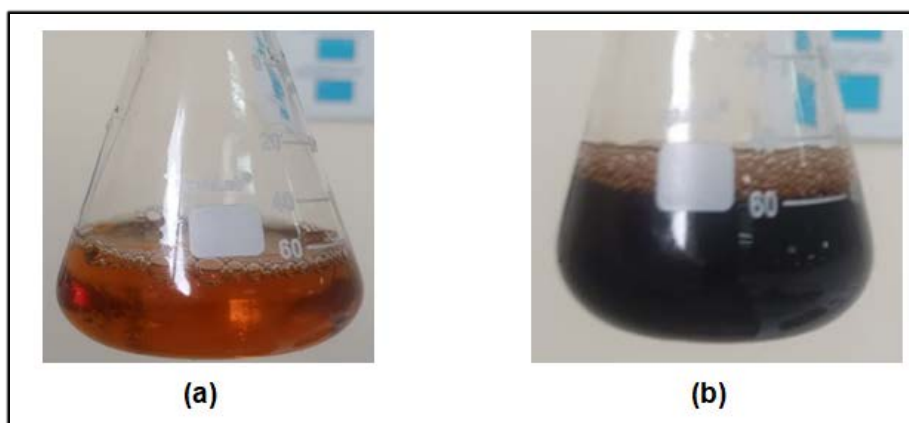


Figure 6. Color change in silver nanoparticle synthesis (a) 0. min. (b) 60th min.

2.5 Design of Pipette and Experimental Setup

Within the scope of the study carried out using some of these materials, a portable pipette containing four different filters was designed. The first filter was placed in the pipette as a coarse filter layer, the second filter as a layer containing activated carbon, the third filter as a layer containing magnetic nanoparticles, and the last filter as a layer containing silver nanoparticles (AgNP). Magnetic nanoparticle and silver nanoparticle were synthesized in the laboratory within the scope of our study. When water is drawn into the pipette placed in the water source, the drawn water is purified by passing through specifically selected filters to remove different pollutants. A schematic representation of the designed portable pipette is given in Figure 7.

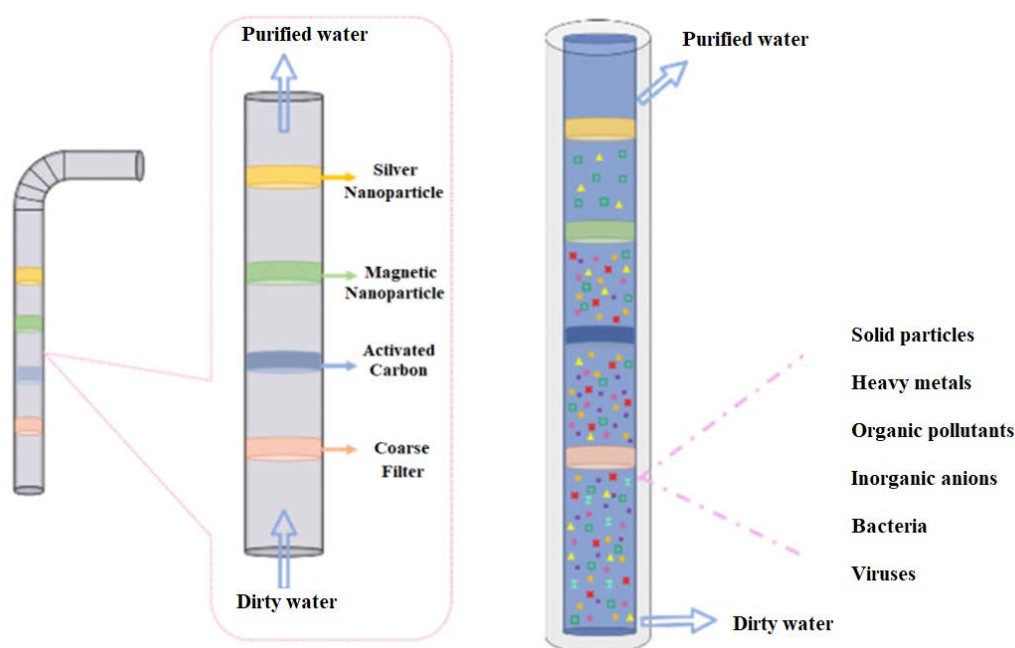


Figure 7. Schematic view of the pipette

The pipette used in our study is a commercial product made of hard plastic and sold in the market. First, a coarse filter was placed at the inlet of the pipette. Methyl parathion was used as analyte to determine the purification performance of our filter system. The concentration of methyl parathion used is 50 ppm. The suction force required to transfer liquid from the sample containing the analyte with the help of a pipette was provided by a vacuum pump. The experimental setup designed within the scope of our study is shown in Figure 8. The purification efficiency of the sample passed through the pipette was determined using UV-Vis Spectrophotometry. In measurements made with a UV-Vis spectrophotometer, the maximum wavelength of methyl parathion was found to be 273 nm.

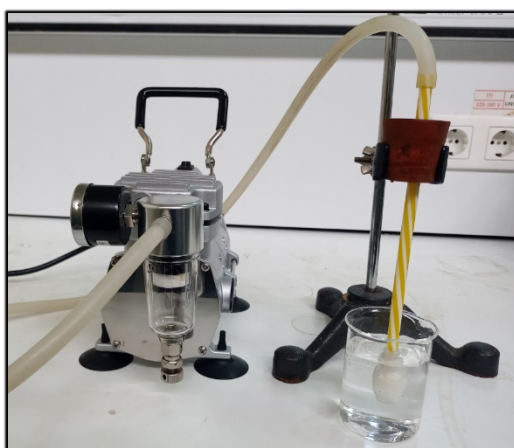


Figure 8. The experimental setup designed within the scope of our study

III. RESULTS AND DISCUSSIONS

In our study, an optimization study was first carried out on the amounts of filtration materials used in the pipette system we developed. For this purpose, the optimum amount of filtering layer was determined by placing the same amounts of activated carbon, magnetic nanoparticle and silver nitrate into the pipette in increasing amounts. The amounts of filtration material applied are shown in Table 1.

Table 1. Filtration material amounts

Silver Nanoparticle (AgNP) (mg)	Magnetic Nanoparticle (MNP) (mg)	Activated Carbon (mg)
1	1	1
2	2	2
4	4	4
6	6	6
8	8	8
10	10	10
12	12	12
14	14	14

The amount of chemicals to be used as the filtration layer in the pipette we developed has been optimized. Analyzes were carried out by increasing the amounts of silver nanoparticle, magnetic nanoparticle and activated carbon. 50 ppm methyl parathion was used as analyte in the analyses. The data obtained as a result of the measurements are presented in Table 2, and the graphical representation is presented in Figure 9. The percentage purification value

was calculated according to the following equation:
 absorbance value of unpurified 50 ppm methyl parathion ;
 purification).

“%Purification: $[(A_0 - A_P) / A_0] * 100$ ” (A_0 : The
 A_P : The absorbance value obtained after

Table 2. %Purification

Silver Nanoparticle (mg)	Magnetic Nanoparticle (mg)	Activated Carbon (mg)	Absorbance	%Purification
1	1	1	0,243	39
2	2	2	0,201	50
4	4	4	0,2	50
6	6	6	0,163	59
8	8	8	0,156	61
10	10	10	0,14	65
12	12	12	0,147	63
14	14	14	0,148	63

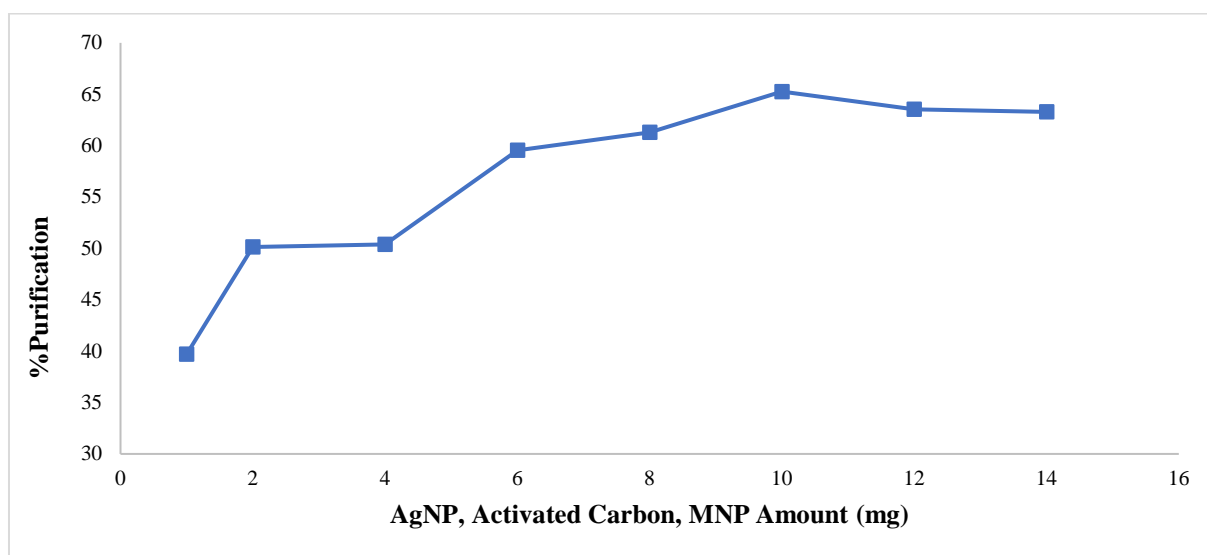


Figure 9. Effect of the amount of filtration layer on purification

When Figure 9 was examined, it was seen that the filtration layers used in the pipette we developed within the scope of our study should contain 10 mg of chemicals. After determining the optimum conditions of the filtration system in the pipette we developed, samples containing different concentrations of methyl parathion were passed through the pipette system and the change in purification efficiency was observed depending on the changing concentration. The absorbance values of methyl parathion standard solutions measured on the Uv-Vis Spectrophotometer are shown in Table 3.

Table 3. Absorbance values of methyl parathion standards.

Methyl Parathion (ppm)	Absorbance (Abs)
5	0,132
10	0,164
20	0,222
30	0,292
50	0,403

Methyl parathion samples with different concentrations were passed through the pipette system we developed and absorbance measurements were made again. The absorbance values and % purification amounts obtained as a result of the analyzes are shown in Table 4.

Table 4. Absorbance and %Purification values after filtration.

Methyl Parathion (ppm)	Absorbance (Abs)	%Purification
5	0,048	63
10	0,061	62
20	0,081	63
30	0,103	64
50	0,14	65

When Table 4 is examined, it was seen that the purification percentages of methyl parathion samples with different concentrations vary between 62% and 65%. These values are quite promising. The pipette system with filtration layers that we developed within the scope of our study is not significantly affected by the concentration of the analyte and can achieve a purification of around 65%. While calculating the percentage purification value, measurements made with the purified sample passing through four different adsorption layers in the pipette were used. It is considered that the chemical interaction of methyl parathion with both activated carbon and magnetic nanoparticles forms the basis of purification. Purification efficiency in the purification of analytes with increasing concentrations was found to be between 63 percent and 65 percent. It is seen that there is no significant change in percent purification with increasing concentration. This result reveals that the purification pipette we developed in our study can purify around 65 percent without being significantly affected by the analyte concentration.

IV. CONCLUSIONS

Within the scope of our study, a pipette was designed to be used in converting water samples obtained from different sources into drinkable water. Four types of filtration layers were used in the pipette to eliminate different sources of pollution. These filtration layers are coarse filter, activated carbon, magnetic nanoparticle and silver nanoparticle. Activated carbon and coarse filter were commercially available. Magnetic nanoparticle and silver nanoparticle were synthesized within the scope of our study. A unique method was developed in silver nanoparticle synthesis and clove extract was used as a reducing chemical source in the step of obtaining nanoparticles by reducing silver nitrate. Optimization studies were carried out within the scope of the synthesis method of silver nanoparticle and optimum conditions for synthesis were determined. After all the filtration layers were obtained, the pipette design step was started. Optimization was made to determine the amounts of chemicals to be used in the pipette. As a result of optimization, the amount of chemicals to be used was determined as 10 mg. The suction force required to ensure liquid passage through the pipette was provided by the vacuum pump. After designing the experimental setup, analytical performance tests of our pipette started. In the analyses, methyl parathion, which is used as an insecticide chemical in agriculture and has highly toxic properties, was used as the analyte. Methyl parathion is a chemical that threatens living health, affects the nervous system, and poses a risk to drinking water as a result of mixing with underground sources and streams. In order to evaluate the purification performance of our pipette, methyl parathion solutions ranging from 5-50 ppm were prepared and passed through the pipette. Methyl parathion samples that were not exposed to purification and methyl parathion samples after purification

were analyzed in UV-Vis Spectrophotometer and absorbance values were determined. A remarkable decrease in absorbance was observed in the samples passed through the pipette system. The % purification values of samples with different concentrations vary between 62% and 65%. This result is quite promising. The pipette system with filtration layers that we developed in our study is not significantly affected by the concentration of the analyte and can achieve a purification of around 65%.

ACKNOWLEDGMENT

This study was supported within the scope of TÜBİTAK 2209/A University Students Research Projects Support Program. (Project number: 1919B012201442)

REFERENCES

1. Chormare R, Kumar MA (2022) Environmental health and risk assessment metrics with special mention to biotransfer, bioaccumulation and biomagnification of environmental pollutants. *Chemosphere* 302, 134836. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2022.134836>
2. Moradeeya PG, Sharma A, Kumar MA, Basha S (2022) Titanium dioxide based nanocomposites – Current trends and emerging strategies for the photocatalytic degradation of ruinous environmental pollutants. *Environmental Research* 204, 112384. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2021.112384>
3. Adesina Adegoke K, Samuel Agboola O, Ogunmodede J, Oluyomi Araoye A, Solomon Bello O (2020) Metal-organic frameworks as adsorbents for sequestering organic pollutants from wastewater. *Materials Chemistry and Physics* 253, 123246. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2020.123246>
4. Gallo-Cordova A, Lemus J, Palomares FJ, Morales MP, Mazarío E (2020) Superparamagnetic nanosorbent for water purification: Assessment of the adsorptive removal of lead and methyl orange from aqueous solutions. *Science of the Total Environment* 711, 134644. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.134644>
5. Cao Y, Li X (2014) Adsorption of graphene for the removal of inorganic pollutants in water purification: A review. *Adsorption Kluwer Academic Publishers* 20(5–6):713–727. <https://doi.org/10.1007/s10450-014-9615-y>
6. Rashed MN (2013) Adsorption Technique for the Removal of Organic Pollutants from Water and Wastewater. *Organic Pollutants – Monitoring, Risk and Treatment* 167–194.
7. Ewis D, Hameed BH (2021) A review on microwave-assisted synthesis of adsorbents and its application in the removal of water pollutants. *Journal of Water Process Engineering* 41, 102006. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2021.102006>
8. Verma M, Lee I, Oh J, Kumar V, Kim H (2022) Synthesis of EDTA-functionalized graphene oxide-chitosan nanocomposite for simultaneous removal of inorganic and organic pollutants from complex wastewater. *Chemosphere* 287, 132385. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.132385>
9. Sibhatu AK, Weldegebriale GK, Sagadevan S, Tran NN, Hessel V (2022) Photocatalytic activity of CuO nanoparticles for organic and inorganic pollutants removal in wastewater remediation. *Chemosphere* 300, 134623. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2022.134623>
10. Demir C, Öner M, Bodur S, Er EÖ, Bakırdere S (2021) A Simple and Efficient Extraction Method for the Preconcentration of Copper in Tap Water and Linden Tea Samples Prior to FAAS Measurement. *Chemistry Select* 6(12):2906–2912. <https://doi.org/10.1002/slct.202100149>
11. Reza MS, Yun CS, Afroze S, Radenahmad N, Bakar MSA, Saidur R, Azad AK (2020) Preparation of activated carbon from biomass and its' applications in water and gas purification, a review. *Arab Journal of Basic and Applied Sciences* 27(1):208–238. <https://doi.org/10.1080/25765299.2020.1766799>
12. Wu CC, Ghosh S, Martin KJ, Pinto AJ, Deneff VJ, Olson TM, Love NG (2017) The microbial colonization of activated carbon block point-of-use (PoU) filters with and without chlorinated phenol disinfection by-products. *Environmental Science: Water Research and Technology* 3(5):830–843. <https://doi.org/10.1039/c7ew00134g>
13. Lankathilaka KPW, de Silva RM, Mantilaka MMM, de Silva KMN (2021) Magnetite nanoparticles incorporated porous kaolin as a superior heavy metal sorbent for water purification. *Groundwater for Sustainable Development* 14, 100606. <https://doi.org/10.1016/j.gsd.2021.100606>

14. Lu H, Wang J, Stoller M, Wang T, Bao Y, Hao H (2016) An Overview of Nanomaterials for Water and Wastewater Treatment. *Advances in Materials Science and Engineering* Hindawi Publishing Corporation. <https://doi.org/10.1155/2016/4964828>
15. Pinto M, Ramalho PSF, Moreira NFF, Gonçalves AG, Nunes OC, Pereira MFR, Soares OSGP (2020) Application of magnetic nanoparticles for water purification. *Environmental Advances* 2, 100010. <https://doi.org/10.1016/j.envadv.2020.100010>
16. Li WR, Sun TL, Zhou SL, Ma YK, Shi QS, Xie XB, Huang XM (2017) A comparative analysis of antibacterial activity, dynamics, and effects of silver ions and silver nanoparticles against four bacterial strains. *International Biodeterioration and Biodegradation* 123:304–310. <https://doi.org/10.1016/j.ibiod.2017.07.015>
17. Breijyeh Z, Karaman R (2023) Design and Synthesis of Novel Antimicrobial Agents. *Antibiotics* MDPI. <https://doi.org/10.3390/antibiotics12030628>
18. Quang DV, Sarawade PB, Jeon SJ, Kim SH, Kim JK, Chai YG, Kim HT (2013) Effective water disinfection using silver nanoparticle containing silica beads. *Applied Surface Science* 266:280–287. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2012.11.168>
19. Yesilnacar MI, Yenigun I (2011) Effect of irrigation on a deep aquifer: a case study from the semi-arid Harran Plain, GAP Project, Turkey. *Bulletin of Engineering Geology and the Environment* 70:213-221.
20. Yenigun I, Bilgili AV, Yesilnacar MI, Yalcin H (2021) Seasonal and spatial variations in water quality of deep aquifer in the Harran plain, GAP project, southeastern Anatolia, Turkey. *Environmental Earth Sciences* 80:1-19.
21. Doğan Z, Yalçın H, Yenigün İ, Bilgili A (2021) Kısmi En Küçük Kareler Yapısal Eşitlik Modelinin Yeraltı Suyu Kalitesinin Değerlendirilmesinde Kullanımı. *Dicle Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Mühendislik Dergisi* 12(1):165-174.
22. Yenigun I, Bilgili AV, Senol HI, Yenigun A (2023) Investigation of the relationship of groundwater quality and irrigation: the case of Mardin Kiziltepe Plain (Mesopotamia) in Turkey. *Environmental Monitoring and Assessment* 195(4): 490.
23. Akkaya E, Aylın Kasa N, Çetin G, Bakirdere S (2017) A new method for the determination of cadmium at ultratrace levels using slotted quartz tube-flame atomic absorption spectrometry after preconcentration with stearic acid coated magnetite nanoparticles. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 32(12):2433–2438. <https://doi.org/10.1039/c7ja00303j>



Araştırma Makalesi

Journal of Innovative Engineering and Natural Science

(Yenilikçi Mühendislik ve Doğa Bilimleri Dergisi)

journal homepage: <https://jiens.org>

S355J2 yapı çeliklerinin toz altı ark kaynağında dolgu metalinin mikroyapı ve mekanik özelliklere etkisi

Abdullah Varol^{a,b}, Mehmet Safa Bozan^{a,c}, Ozan Çoban^{d,e,*} ve Uğur Gürol^a

^a İstanbul Gedik Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü, Kartal, İstanbul, 34100 Türkiye

^b Arçelik A.Ş. Çamaşır Makinası İşletmesi, Tuzla, İstanbul, 34100 Türkiye

^c Gedik Eğitim Vakfı, Gedik Test Merkezi, Pendik, İstanbul, 34100 Türkiye

^d İstanbul Gedik Üniversitesi, Gedik Meslek Yüksekokulu, Makina ve Metal Teknolojileri Bölümü, Kaynak Teknolojisi Programı, Pendik, İstanbul, 34100 Türkiye

^e İstanbul Gedik Üniversitesi, İGÜN Kaynak Teknolojileri Uygulama ve Araştırma Merkezi, Pendik, İstanbul, 34100 Türkiye

MAKALE BİLGİSİ

Makale Geçmişi:

Geliş 6 Ocak 2024

Düzeltilme 9 Mayıs 2024

Kabul 22 Mayıs 2024

Çevrimiçi mevcut

Anahtar Kelimeler:

Toz altı ark kaynağı

Yapı çelikleri

Elektrot seçimi

Mikro yapı

Darbe dayanımı

ÖZET

Bu çalışmada 20 mm kalınlığa sahip S355J2 yapı çeliğine EN ISO 14171-A standardına göre üretilmiş GeKa S1, S2Si ve S3Mo dolgu metalleri kullanılarak toz altı ark kaynağı yöntemi ile alın kaynağı prosesi gerçekleştirilmiştir. X kaynak ağız geometrisi ve 60° kaynak ağız açısı ile EN ISO 147174 standardına uygun olarak üretilmiş alüminat bazik Eliflux BFPP (SAAB66ACH5) tozu kullanılarak kaynak işlemleri uygulanmıştır. Kaynak prosesi sonrasında tahribatsız muayene, makro yapı incelemesi, mikroyapı incelemesi ile mikrosertlik, eğme, çekme ve -20 °C'de kaynak metali ve ısılan etkilenmiş bölge (IEB)'den çentik darbe testleri gerçekleştirilerek kaynaklı yapılar karakterize edilmiştir. Farklı dolgu metalleri kullanılarak elde edilen kaynaklı yapıların özellikleri kıyaslanarak kullanım alanında beklenen performansa yönelik olarak dolgu metali seçimi için mikroyapı – mekanik özellik ilişkisi kurulmuştur. Elde edilen sonuçlar S1 dolgu metali ile yapılan kaynakların kaynak bölgesinden; S2Si ve S3Mo dolgu metalinde ana malzemeden kopuşunu göstermiştir. Her üç kaynaktaki da akma ve çekme dayanımı ve %uzama değerlerinde bariz bir farklılık gözlenmemiştir. Fakat S1'e kıyasla S3Mo kullanımı nedeniyle kaynak metali ve IEB'deki çentik darbe dayanımında sırasıyla %15 ve %166, mikrosertlikte %37 ve %8'lik artış sağlanmıştır. Sonuç olarak denizcilik endüstrisinde kullanılan yapı çeliklerinin kaynak uygulamalarında S2Si ve S3Mo dolgu metallerinin kullanımının mikroyapı ve mekanik özellikler açısından uygun olduğu fakat maliyet/performans açısından değerlendirildiğinde ise S2Si teli kullanımının, düşük sıcaklıklarda yüksek darbe dayanımı gereksiniminin arttığı kritik uygulamalarda ise S3Mo dolgu metali kullanımının daha uygun olacağı ortaya konulmuştur.

The influence of filler wire on microstructure and mechanical properties is submerged arc welding of S355J2 structural steel

ARTICLE INFO

Article history:

Received 6 Jan 2024

Received in revised form 9 May 2024

Accepted 22 May 2024

Available online

Keywords:

Submerged arc welding

Structural steel

Filler choice

Microstructure

Impact toughness

ABSTRACT

In this study, butt welding process was carried out on 20 mm thick S355J2 structural steel by submerged arc welding method using GeKa S1, S2Si and S3Mo filler wires produced according to EN ISO 14171-A standard. Welding processes were carried out using aluminate basic Eliflux BFPP (SAAB166ACH5) powder produced in accordance with EN ISO 147174 standard. Welded structures were characterized by performing non-destructive testing, macro and microstructural investigations, and microhardness, tensile test, bending test and Charpy impact test on the weld metal and the heat affected zone (HAZ) at -20 °C. By comparing the properties of welded structures obtained using different fillers, the microstructure - mechanical property relationship has been established for filler metal selection for the expected performance in the field of use. The results showed that the welds made using S1 filler metal fractured from the weld area, and the welds made using S2Si and S3Mo filler metal fractured from the base material. No obvious difference was observed in the yield and tensile strength and % elongation values in all three welds. However, due to the use of S3Mo, compared to S1, an increase of 15% and 166% in the impact toughness of the weld metal and in the HAZ, and a 37% and 8% increase in microhardness, respectively, was achieved. As a result, in welding applications of structural steels used in the marine industry, the use of S2Si and S3Mo filler metals is suitable in terms of microstructure and mechanical properties. However, when evaluated in terms of cost-effectiveness, the use of S2Si wire is more appropriate, while in critical applications where the requirement for high impact toughness increases at low temperatures, the use of S3Mo filler metal is more suitable.

I. GİRİŞ

Yapı çelikleri sahip oldukları üstün mekanik özellikler ve görece düşük maliyetlerinin yanı sıra yüksek kaynak kabiliyetlerinden dolayı endüstriyel anlamda en geniş kullanım alanı bulan çelikler arasında yer almaktadır. Yeterli seviyede mukavemetlerinin yanı sıra yüksek sünekliğe sahiptirler [1, 2]. Bu çeliklerin kaynak kabiliyetleri yüksek olmasına rağmen özellikle denizcilik endüstrisi gibi kalın parçaların kullanıldığı ve düşük sıcaklıklarda yüksek darbe dayanımı gerektiren alanlarda kaynak uygulamaları günümüzde çokça çalışılan bir konudur. Çünkü kalın plakaların yüksek biriktirme oranı ve tatmin edici mekanik özellikler sağlayacak şekilde kaynaklanmaları genellikle çok pasolu uygulamalarla mümkündür. Ancak endüstriyel anlamda büyük hız kaybettiren bu uygulamanın geliştirilmesi için son dönemlerde yüksek kök nüfuziyeti sağlayan lazer kaynak ve lazer hibrit kaynak yöntemleri geliştirilmiştir [3, 4]. Ancak bu yöntemlerde özellikle lazer kaynağında yüksek ısı enerjisinin dar bir bölgeye yoğunlaştırılması sonucunda dar bir kaynak dikişi ve ısıdan etkilenmiş bölge (IEB) elde edilmekte ve bu bölgelerde sertlik artışı olmaktadır [5-9]. Bu da bazı çeliklerde, özellikle de Ceş değeri yeteri kadar yüksek olan türlerde, kaynak dikişi ve/veya IEB'de aşırı gevrekleşmeye yol açabilmektedir. Örneğin Gook ve ark. [10] 30 mm kalınlığındaki düşük karbonlu düşük alaşımlı çeliğe lazer kaynağı ve toz altı ark kaynağı ile 2 pasolu birleştirme işlemi uygulamışlardır. Toz altı ark kaynağı ile atılan pasonun kenarında kalan IEB'de 260 HV sertlik elde edilirken lazer kaynağı kenarındaki IEB'de sertlik değeri 304 HV'e ulaşmıştır. Bunun yanı sıra, her ne kadar yüksek biriktirme oranından dolayı büyük miktarlarda kaynak uygulamasında lazer ve lazer hibrit kaynak yöntemleri maliyet anlamında avantaj sağlasa da yüksek yatırım maliyeti ve bahsedilen metalürjik sebeplerden dolayı farklı çözümlerin geliştirilmesi gerekliliği aşikardır ve bu konuda kaynak teknolojilerinde gelişimler sağlanmalıdır.

Yüksek et kalınlığına sahip malzemelerin kaynak prosesleri için geliştirilmiş yöntemlerden bir tanesi Toz Altı Ark Kaynağı yöntemidir. Bu yöntemde kaynak prosesi sırasında kaynak torcunun hemen önünden veya torcun içerisinde elektrotun etrafından şarj edilen tozun etkisiyle ark sütunu ve kaynak dikişi hem dış etkenlere karşı korunmakta hem de ısı kaybı önlenerek yüksek ısı girdisi elde edilebilmektedir. Yüksek akım uygulaması ve enerji verimliliğinin yanı sıra hem tozun hem de cürufun kaynak dikişini örtmesi sonucunda yavaş soğuma sağlanması nedeniyle yüksek akım değerlerinde dahi gevrekleşmeye sebep olan fazların oluşumu engellenebilmektedir. Böylelikle kalın parçaların düşük paso sayısı ile kaynak edilebilmesi mümkün kılınmakta ve hem yüksek biriktirme oranları hem de iyi mekanik özelliklere sahip kaynaklı yapı eldesi sağlanabilmektedir [11]. Toz altı ark kaynağı yönteminin sağladığı avantajlar yüksek kaynak gücü ve kaynak hızı, derin nüfuziyet, enerji verimliliği, elektrot ekonomisi, pürüzsüz kaynak dikişi görünümü, kaynakçının kaynak dikişi kalitesini etkilememesi (otomasyon nedeniyle), yüksek ark stabilitesi, özel koruyucu ekipmana ihtiyaç duyulmaması şeklinde özetlenebilir [12].

Ergiyen elektrotlu diğer kaynak yöntemlerinde de olduğu gibi toz altı ark kaynağında da en önemli parametre kullanılan dolgu metalidir. Gerçekleştirilen bu çalışmada yüksek et kalınlığına sahip (20 mm) ve endüstriyel anlamda Dünya'da en çok kullanılan çelik türünden biri olan S355J2 yapı çeliğinin toz altı ark kaynağı yöntemiyle kaynak proseslerinde TS EN ISO 14171-A standardı kapsamındaki dolgu metallerinin (S1, S2Si ve S3Mo) kaynaklı yapının özelliklerine etkisi araştırılmıştır. Tahribatsız muayene, makro yapı incelemesi, mikroyapısal karakterizasyon, mikrosertlik testi, çekme testi, çentik darbe testi (kaynak metali ve IEB için) ve

eğme testi yöntemleriyle elde edilen sonuçlar ayrı ayrı sunulmuştur. Böylelikle endüstriyel kaynaklı imalat teknolojilerine yönelik bilgi sunulması hedeflenmiştir.

II. MATERYAL VE METOT

Deneyel çalışmalarda kullanılan 20 mm kalınlığa sahip S355J2 yapı çeliğinin ve GeKa tarafından üretilmiş olan TS EN ISO 14171-A standardı kapsamındaki dolgu metallerinin (S1, S2Si ve S3Mo) kimyasal bileşimi ve Eş. 1'e göre hesaplanan karbon eşdeğerleri (C_{es}) Tablo 1'de sunulmuştur.

Tablo 1. Deneyel çalışmalarda kullanılan ana malzeme ve dolgu metallerinin kimyasal içerikleri

Malzeme / Dolgu Metali	Kimyasal İçerik (%, ağırlık)										
	C	Si	Mn	Cr	Ni	Mo	V	P	S	Cu	C_{es}
S355 J2 Çeliği	0,17	0,55	1,60	-	-	-	-	0,025	0,025	0,55	0,45
S1	0,11	0,19	1,16	0,021	0,022	0,001	0,003	0,008	0,004	0,040	0,31
S2Si	0,11	0,29	1,41	0,046	0,054	0,001	0,004	0,010	0,004	0,037	0,36
S3Mo	0,12	0,23	1,52	0,029	0,029	0,192	0,004	0,013	0,005	0,049	0,42

$$C_{es} = \%C + \%Mn/6 + (\%Cr + \%Mo + \%V)/5 + (\%Ni + \%Cu)/15 \quad (1)$$

S355J2 yapı çeliğinin çekme testi sonucunda belirlenen mekanik özellikleri ile dolgu metallerinin üreticisi tarafından beyan edilen mekanik özellikler (çentik darbe dayanımı için minimum değerlerdir) Tablo 2'de verilmiştir. Kaynak uygulamalarında dolgu metali seçiminde en önemli faktör uyumsuzluk faktörü (mismatch factor) olarak belirtilen "M" değeridir ve kaynak metalinin akma dayanımının ana malzemenin akma dayanımına oranıdır [13]. Kaynak metalinin akma dayanımı, tüm kaynak metal biriktirme (all-weld metal deposit) olarak ifade edilen ve tamamen kaynak metali bölgesinden olacak şekilde numune alınarak belirlenen değerdir ve elektrot üreticisi tarafından beyan edilir. Yüksek mukavemetli zırh çeliklerinin kaynak uygulamaları veya benzer olmayan ferritik-östenitik gibi kaynak uygulamaları dışında bu değer 1'den büyük olması ($M > 1$) istenir ve buna overmatch tasarım adı verilir. Yani kullanılan dolgu metalinin oluşturduğu kaynak metali bölgesinden test yapılarak belirlenen mukavemet değerinin ana malzemenin mukavemet değerinden yüksek olması tercih edilir. Tablo 2'de verilen değerlere göre hesaplanan M değerleri (aralıklı değerler farklı parametreler için elde edilebilecek değer aralıkları olup hesaplamalarda ortalama değerler kullanılmıştır) S1,S2Si ve S3Mo için sırasıyla 0,97 – 1,11 – 1,37 şeklindedir. Yani S355J2 çeliğinin S1 dolgu metali kullanılarak kaynak edilmesi undermatch bir tasarımdır ve kaynaklı yapının mukavemetinin ana malzemenin düşük olması beklenir.

Tablo 2. Deneyel çalışmalarda kullanılan ana malzeme ve dolgu metallerinin mekanik özellikleri

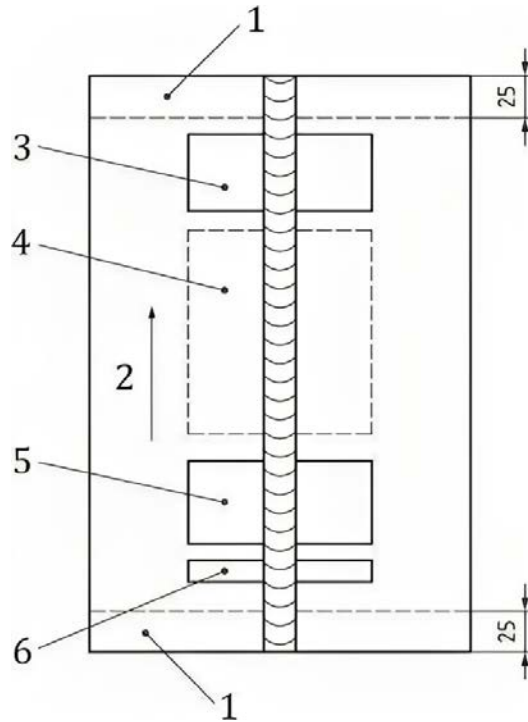
Malzeme / Dolgu Metali	Mekanik Özellikler				Çentik Darbe Dayanımı	
	Akma Dayanımı (MPa)	Çekme Dayanımı (MPa)	Kopma Uzaması (%)	$^{\circ}C$	J	
S355J2 Çeliği	389	597	27	-20	35	
S1	360-395	460-480	24-30	-30	47	
S2Si	420-450	510-550	23-29	-30	70	
S3Mo	530-540	620-630	25-27	-40	50-65	

Toz altı kaynak işlemi öncesinde plakaların köşelerine punta atılmış ve plakalar sabitleştirilmiştir. 20mm et kalınlığındaki plakalara TS EN ISO 9692-2 standardına uygun olacak şekilde 4 mm genişliğinde ve 60° açığa sahip "X" kaynak ağzı açılmıştır. Tüm kullanılan kaynak tellerinde (S1, S2Si, S3Mo) EN ISO 14174 standardına uygun ELİFLUX BFPP kaynak tozu kullanılmıştır. Kaynak parametreleri Tablo 3'te özetlenmiştir.

Tablo 3. Kaynak parametreleri

Parametre	Değer/İfade
Birleştirme Türü	Alın Kaynağı
Kaynak Pozisyonu	PA
Ana Malzeme	S355J2
Dolgu Metalleri	S1 / S2Si / S3Mo
Toz Türü (TS EN ISO 14174)	SA AB 1 66 AC H5
Ön Isıtma	130 °C
Akım (A)	700
Gerilim (V)	27
Kaynak Hızı (cm/min)	45
Isı Girdisi (kJ/mm)	2,394

Belirtilen parametrelerle kaynak proseslerinin uygulanması sonrasında öncelikli olarak tahribatsız muayene yöntemlerinden görsel muayene, sıvı penetrant muayenesi ve radyografik muayene gerçekleştirilmiştir. Tahribatsız muayene sonrasında tüm plakalarda mekanik testler için sulu şerit testere kullanılarak numune alma işlemi gerçekleştirilmiştir. Numune hazırlama işlemleri Şekil 1'de gösterildiği gibi, TS EN ISO 15614-1 standartlarına göre gerçekleştirilmiştir.



Şekil 1. TS EN ISO 15614-1 standartlarına göre kaynaklı plakadan numune alma bölgeleri (1: Atılan bölge, 2: Kaynak yönü, 3 ve 5: Çekme ve Eğme Test numuneleri, 4: Çentik Darbe Test numuneleri, 6: Makro inceleme ve Mikrosertlik test numuneleri)

Her bir kaynaklı malzemeden iki adet çekme testi numunesi alınmıştır. Çekme deneyi işlemleri Zwick/Roell Z600 cihazı ile gerçekleştirilmiştir. Her bir kaynaklı malzemeden dört adet eğme testi numunesi alınmıştır. Numunelerin iki tanesine kök bölgesinden kuvvet uygulayarak eğme işlemi yapılmıştır. Geriye kalan ikisine ise kep bölgesinden eğme işlemi yapılmıştır. Testler MOHR & FEDERHAFF AG cihazı ile gerçekleştirilmiştir. Altı adet çentik darbe numunesi alınmıştır. Numunelerin 3 tanesi kaynak diğer üç tanesi ise IEB bölgesinden alınmıştır. Çentik darbe testi öncesinde numuneler $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de bekletilmiş ve hemen ardından deneye tabi tutulmuştur. Testler Zwick/Roell RKP 300 cihazı ile gerçekleştirilmiştir. Makro yapı analizleri TS EN ISO 5817 standartlarına göre Nikon SMZ745T Makro Cihazı ile yapılmıştır. Makro ve mikroyapı incelemeleri için sırasıyla Nital10 ve Nital3 dağlayıcı kullanılmıştır. Mikrosertlik testleri Emcotest DuraScan 70 G5 cihazı kullanılarak HV5 (5 kgf) metodu ile ve 1 mm aralıklarla ölçüm yapılarak gerçekleştirilmiştir.

III. BULGULAR VE TARTIŞMA

Kaynak prosesleri sonrasında karakterizasyon işlemleri sırasıyla tahribatsız muayene, makro yapı inceleme, mikroyapısal karakterizasyon, mikrosertlik, çekme testi, çentik darbe testi ve eğme testi şeklinde gerçekleştirilmiştir ve bulgular bu başlıklar altında sunulmuştur.

3.1 Tahribatsız Muayene

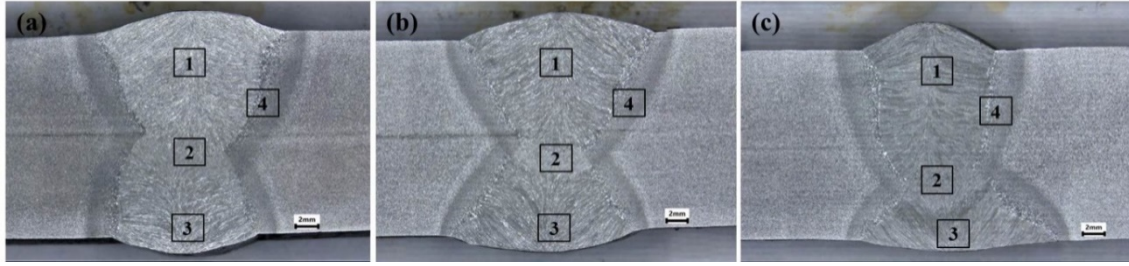
Radyografik muayene sonuçları Şekil 2'de sunulmuştur. S1 ve S2Si kaynak teli ile birleştirilen malzemelerde herhangi bir kusura rastlanmamıştır. S3Mo kaynak teli ile birleştirilmiş olan numunelerde 10-15 ve 20-25 aralığında yanma oluğu (501) hatası tespit edilmiştir.



Şekil 2. Radyografik muayene sonuçları (a) S1, (b) S2Si, (c) S3Mo

3.2 Makro ve Mikroyapı İnceleme

Kaynaklanmış plakaların Şekil 2’de belirtilen bölgesinden alınan makro inceleme numunelerinden elde edilen kaynak dikiş kesitinin alındığı makro yapı inceleme sonuçları Şekil 3’te verilmiştir. Buna göre gözenek, cüruf kalıntısı, ergime noksanlığı, pasolar arası ergime noksanlığı ya da birleşme hatası, yanma oluşu vb. kusurların bulunmadığı, TS EN ISO 5817 standardına göre doğrusal kaçıklık, aşırı kaynak metali gibi kusurların da B sınıfında dahi kabul edilebilir ölçülerde olduğu tespit edilmiştir. Yalnızca ana malzemenin üretiminden kaynaklanan laminer çatlak görülmektedir.

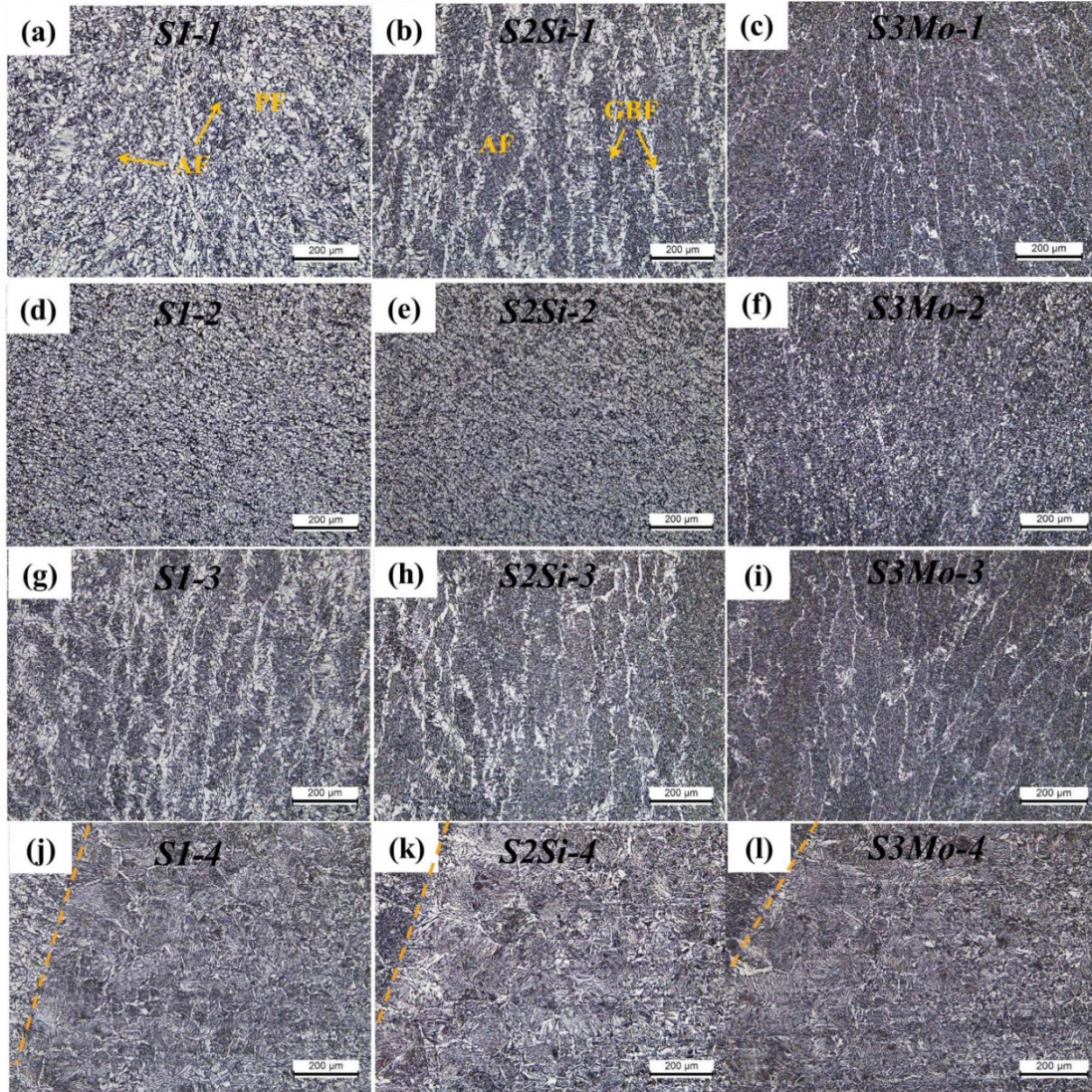


Şekil 3. Makro yapı görüntüleri (a) S1, (b) S2Si, (c) S3Mo

Makro yapılar üzerinde numaralandırılmış olan bölgelerden mikroyapı incelemeleri gerçekleştirilmiştir. Sırasıyla kep pasonun ortası, kök ve kep paso orta bölgesi (kök pasonun üzerine kep pasonun bindiği bölge), kök pasonun ortası ve IEB bölgeleri 1, 2, 3 ve 4 şeklinde numaralandırılmış ve kıyaslanabilmesi açısından her bir dolgu metali için elde edilen mikroyapılar bölgeler özelinde Şekil 4’te sunulmuştur.

“1” numaralı bölge olan kep paso orta kısmının mikroyapıları kıyaslandığında S1 dolgu metali kullanıldığında (Şekil 4a) yapının baskın şekilde poligonal ferrit (PF)’ten oluştuğu ve az miktarda asiküler ferrit (AF)’in oluştuğu (koyu renkli görülen bölgelerde) görülmektedir. Asiküler ferrit kaynak metali bölgesinde östenit taneleri içerisinde hızlı soğuma sonucunda oluşan bir ferrit türüdür. Asiküler ferritin ince ve kenetli morfolojisinden dolayı çatlak ilerlemesine maksimum direnç gösterdiği ve bu nedenle hem mukavemet hem de darbe dayanımı anlamında olumlu özellikler oluşturduğu yapılan çalışmalarla ortaya koyulmuştur [14-19]. S2 dolgu metali kullanıldığında ise (Şekil 4b) yapının baskın şekilde asiküler ferritten oluştuğu ve tane içinde poligonal ferritin neredeyse hiç oluşmadığı, kolonsal tane sınırlarında tane sınırı ferritlerinin (GBF) oluştuğu görülmektedir. Poligonal ferritlerin hem tane sınırında hem de tane içinde yer aldığı ve aşırı yüksek sıcaklıktan aşırı hızlı soğuma sonucunda tane sınırlarından tane içine doğru oluşan iğnesel görünümlü Widmanstatten ferrit (WF) fazının oluşmadığı tespit edilmiştir. Widmanstatten tipi ferritlerin darbe dayanımını düşürdüğü iyi bilinmektedir [15, 16, 19]. Benzer şekilde, lazer kaynaklı ve sürtünme karıştırma kaynaklı yapı çeliklerinin kaynak bölgesinde ve ferritik çeliklerin de soğuma hızına bağlı olarak oluşan martenzitik ve beynitik yapıların da bu bölgenin tokluğunu düşürdüğü rapor edilmiştir [20-26]. S3Mo dolgu metali kullanımında (Şekil 4c) S2Si dolgu metali kullanımına kıyasla (Şekil 4b) asiküler ferrit miktarının çok daha fazla arttığı ve tane sınırı ferritlerinin küçüldüğü ve büyük oranda azaldığı tespit edilmiştir. Alaşım elementlerinin asiküler ferrit oranını artırdığı bazı çalışmalarla ortaya koyulmuştur [16-18]. Bu çalışmada da görülmüştür ki dolgu metalinde molibden varlığı asiküler ferrit oranını artırmaktadır. S1’e kıyasla S2Si kullanımında asiküler ferrit oranının

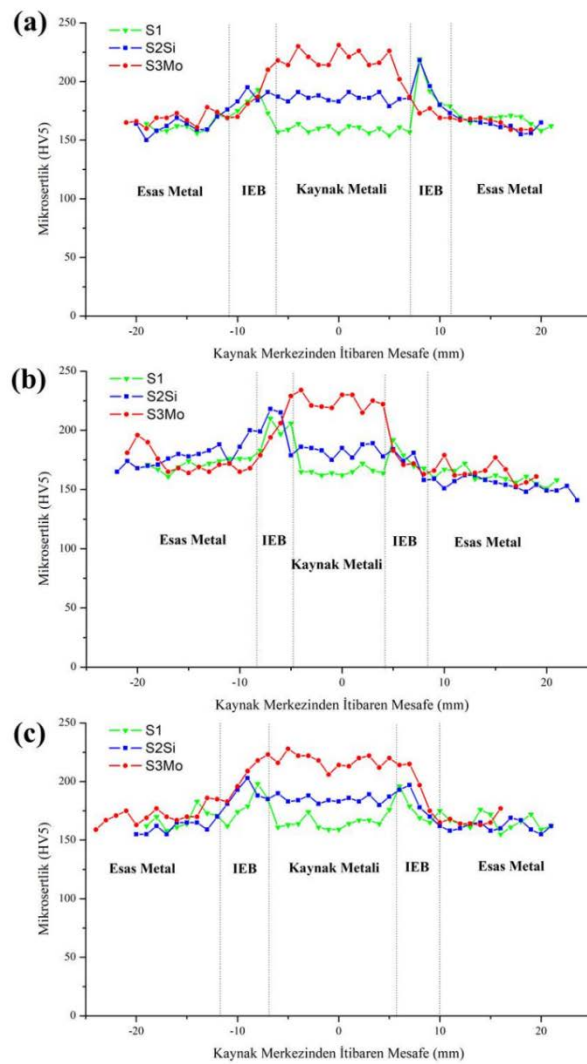
artışında Mn'in önemli bir etken olduğu söylenebilir. Mn'in asiküler ferriti artırdığı birçok çalışmada ortaya koyulmuştur [16, 18]. "2" numaralı bölge olan kök ve kep pasoların orta bölgesinin mikroyapıları kıyaslandığında S1 (Şekil 4d) ve S2Si (Şekil 4e) dolgu metali kullanımında oluşan mikroyapılarda önemli bir fark oluşmadığı ve yapıların eş eksenli tane yapısında ferrit ve perlit fazlarından oluştuğu görülmektedir. Ancak S3Mo dolgu metali kullanımında (Şekil 4f) yapının çok ince taneli poligonal ferrit ve asiküler ferritten oluştuğu tespit edilmiştir. "3" numaralı bölge olan kök paso bölgelerinin mikroyapıları kıyaslandığında "1" numaralı bölge olan kep pasodakine benzer bir durumun söz konusu olduğu, S2Si'de asiküler ferritin artarak tane sınırı ferritinin azaldığı ve S3Mo'da asiküler ferritin çok daha fazla arttığı görülmektedir. S1 ve S2Si dolgu metalleri için kep paso ile kıyaslandığında asiküler ferritin arttığı ve poligonal ferritin azaldığı görülmektedir. Bu da kök pasoda daha hızlı bir soğumanın gerçekleştiğine işaret etmektedir. "4" numaralı bölge olan IEB mikroyapıları kıyaslandığında kesikli çizgi ile gösterilen füzyon hattının sağında yer alan IEB'de iri taneli bölge oluşumu söz konusudur. Bu bölgede yüksek sıcaklık etkisi ile taneler irileşmiştir. Bariz bir fark olmasa da tane irileşmesinin en yüksek olduğu dolgu metalinin S2Si olduğu görülmektedir. S3Mo'da iri taneli bölgenin daha dar olduğu ve dar bir aralıkta tanelerin incelendiği görülmektedir.



Şekil 4. Mikroyapılar (a),(d),(g),(j) S1, (b),(e),(h),(k) S2Si, ve (c),(f),(i),(l) S3Mo; (a),(b),(c) 1 numaralı bölge, (d),(e),(f) 2 numaralı bölge, (g),(h),(i) 3 numaralı bölge, ve (j),(k),(l) 4 numaralı bölge (IEB).

3.3 Mikrosertlik Testi

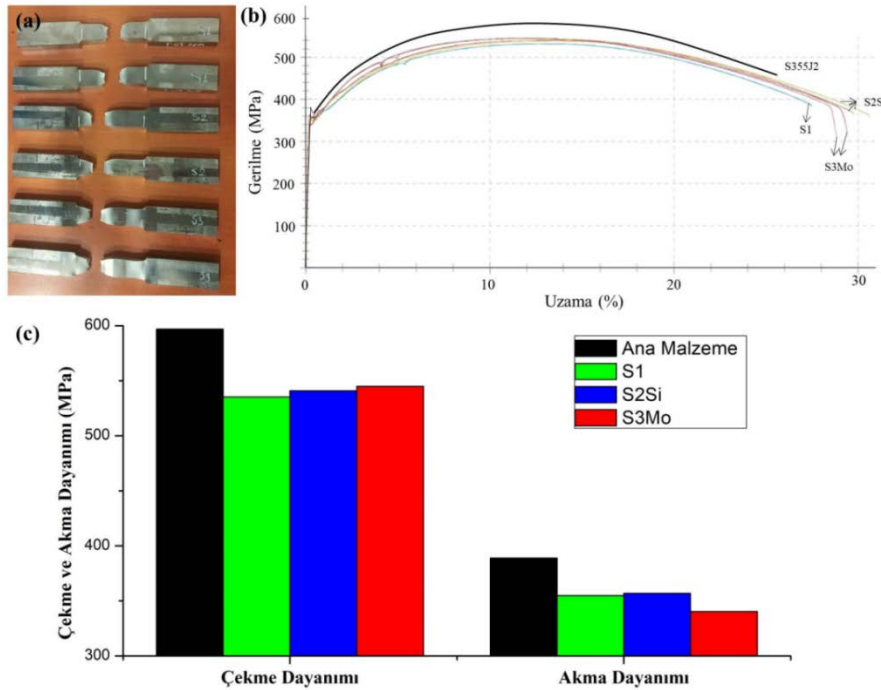
Esas metal, IEB ve kaynak metali bölgelerini içine alacak şekilde kaynak makro kesitinin üst, orta ve alt kısmından 1'er mm aralıklarla HV5 sertlik testi gerçekleştirilmiş ve sonuçlar sırasıyla Şekil 5a,b,c'de sunulmuştur. Kaynak metali bölgesi için tüm kısımlarda S1, S2Si ve S3Mo dolgu metali kullanıldığında sertlikler ortalama olarak sırasıyla 155 HV, 185 HV ve 225 HV şeklindedir. S1 ve S2Si dolgu metali kullanımında IEB'de sertlikler önemli ölçüde yükselmiştir. Buna karşın S3Mo kullanımında üst ve orta kısımlarda IEB sertlikleri diğer dolgu metallerine göre daha düşük elde edilirken alt kısımda (yani kök pası bölgesinde) daha yüksek oranda seyrelme olduğu için [27] IEB sertlikleri daha yüksektir. Yani S3Mo'daki alaşım elementlerinin migrasyonu sonucunda IEB sertliklerindeki ani düşüş kök bölgesinde ortadan kalkmış ve sertliklerdeki düşüş hızı azalarak IEB sertliklerinin biraz daha yüksek olmasını sağlamıştır. Üst kısımda IEB'de sertliklerin aşırı yükselmiş olduğu bölgelerde gevrekleşmenin de yüksek olabileceği değerlendirilmiştir. Şekil 4j-l'de verilmiş olan mikroyapılardan da görüleceği üzere S1 ve S2Si kullanımında tane irileşmesi meydana gelmiş ve bunun yanı sıra martenzitik yapı oluşmuştur. Bu durum sertlik testine de yansımış ve aynı zamanda IEB darbe dayanımının düşük olacağı öngörüsünü oluşturmuştur.



Şekil 5. Mikrosertlik test sonuçları (a) üst kısım, (b) orta kısım, (c) alt kısım

3.4 Çekme Testi

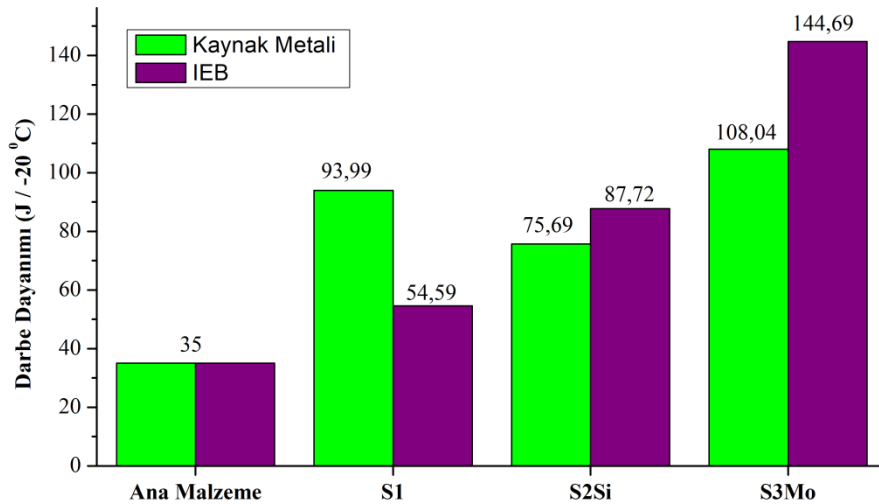
S355J2 ana malzeme ve S1, S2Si ve S3Mo dolgu metali kullanılarak elde edilen kaynaklı yapılarda yapılan çekme testi sonucunda Şekil 6a'dan görüleceği üzere S1 dolgu metali kullanıldığında kırılma kaynak metalinden gerçekleşirken diğer dolgu tellerinde kırılma ana malzemeden gerçekleşmiştir. Bunun nedeni S1 dolgu teli ile kaynak bölgesinde mukavemet değerinin ana metal mukavemetinden düşük olmasıdır. Benzer durum kaynak bölgesinde undermatch tasarım ($M < 1$) ile gerçekleştirilen söz konusu kaynaklı bağlantılarda da rapor edilmiştir [28, 29]. Şekil 6b,c'de verilen çekme testi sonucundan görüleceği üzere tüm dolgu telleri için akma dayanımı, çekme dayanımı ve kopma uzaması değerleri birbirine ve esas metalin değerlerine oldukça yakındır. Kaynaklı yapının çekme dayanımının esas malzemenin çekme dayanımına oranı birleştirme verimliliği olarak ifade edilmektedir. S1, S2Si ve S3Mo dolgu metali kullanımı için birleştirme verimleri sırasıyla % 89,67, % 90,60 ve % 91,26 olarak elde edilmiştir. Olafsson ve ark. [30] 20 mm kalınlıkta ve 551 MPa çekme dayanımına sahip S55J2+N çeliğine ortalama 1,95 kJ/mm ısı girdisi ile toz altı ark kaynağı uygulamışlar ve kaynaklı yapının çekme dayanımını 534 MPa olarak belirlemişlerdir. Yani birleştirme verimini % 96,9 olarak tespit etmişlerdir. Çeliğin normalize edilmiş olması birleştirme veriminin yüksek çıkmasında etken olabilir ancak genel anlamda literatür verilerine yakın değerler elde edildiği görülmektedir. Bir başka çalışmada McGrath ve ark. [31] 76 mm kalınlığa sahip C-Mn çeliğine, bizim çalışmamıza benzer şekilde ancak farklı içeriklerde olacak şekilde, alaşımsız (S1'e eşdeğer), silisyumlu (S2Si'ye eşdeğer) ve molibdenli (S3Mo'ya eşdeğer) dolgu metalleri ile 2,2 kJ/mm ısı girdisinde çok pasolu toz altı ark kaynağı prosesi uygulamışlardır ve çekme dayanımlarını sırasıyla 510, 575 ve 535 MPa olarak belirlemişlerdir. Gerçekleştirilen bu çalışmada ise bu değerler sırasıyla 535, 540 ve 544 MPa şeklindedir. Kopma uzaması değerleri ise sırayla %30, %30 ve %27 şeklinde iken mevcut çalışmada bu değerler sırayla %27,84, %29,83 ve %29,21 şeklindedir. Literatür ile uyumlu sonuçlar elde edildiği bu sonuçlardan da görülmektedir.



Şekil 6. Çekme testi sonuçları (a) kırılma bölgelerinin görüntüsü, (b) Gerilme - % Uzama diyagramları, (c) Çekme ve akma dayanımlarının karşılaştırılması

3.5 Çentik Darbe ve Eğme Testi

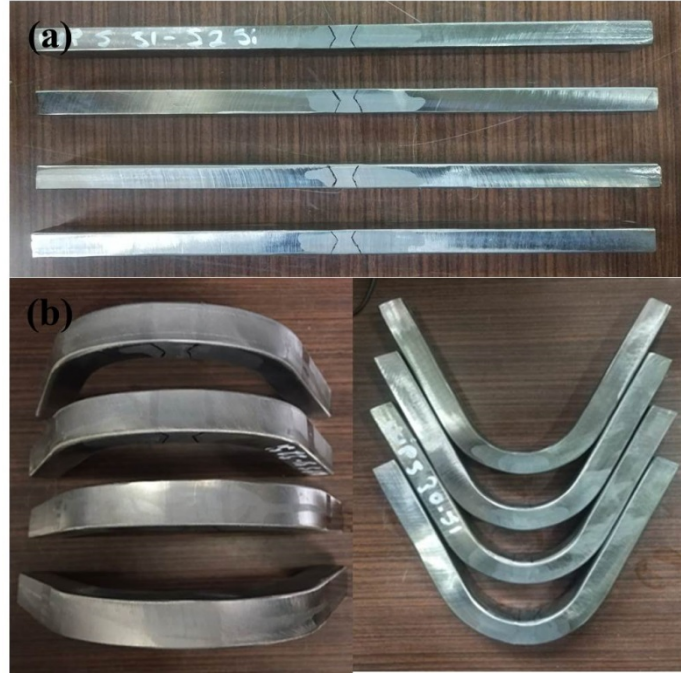
Kaynak metali bölgesinden ve ayrıca IEB'den çentik açarak -20°C 'de gerçekleştirilen çentik darbe testi sonuçları Şekil 7'de verilmiştir. Buna göre tüm dolgu metalleri için hem kaynak metali hem de IEB darbe dayanımı değerleri ana malzemeden çok daha yüksek elde edilmiştir. Bu da kaynaklı yapıların kendisinden beklenen performansı sergileyebileceğini ve doğru kaynak prosedürleri uygulandığını göstermiştir. S1 dolgu metali kullanımında IEB darbe dayanımında önemli bir düşüş olduğu görülmektedir. Bu durum özellikle IEB'de oluşan iri taneli ve martenzitik yapı ile ilişkilendirilebilir. S2Si ve S3Mo dolgu metali kullanımında ise kaynak metaline göre IEB'de daha yüksek darbe dayanımları elde edilmiştir. Kaynak metalinde asiküler ferrit oluşumu ve IEB'de normalizasyon tav etkisi ile ince taneli yapı eldesi genel olarak darbe dayanımlarının artmasını sağlamıştır. S1 kaynak metali darbe dayanımının S2Si kaynak metali darbe dayanımından yüksek olması dikkat çekicidir. Şekil 4g ve Şekil 4h'ta sunulan mikroyapılar kıyaslandığında; kök bölgesinde S2Si'de biraz daha fazla AF ve daha az GBF (tane sınırı ferriti) olmasına rağmen, özellikle kep bölgesinde (Şekil 4a ve Şekil 4b) S2Si'de PF yerine GBF oluşumu artmıştır. Bu da çatlakın üzerinden ilerlemesi için teşvik edici bir fazdır [32, 33] ve bu nedenle S1'e kıyasla, AF miktarının artmasına rağmen, darbe dayanımının daha düşük olarak elde edilmesine sebep olmuş olabilir. Genel anlamda literatür çalışmaları ile kıyaslamak amacıyla; çekme testi sonuçlarında açıklanan ve McGrath ve ark. [31] tarafından gerçekleştirilen çalışmada S1, S2Si ve S3Mo'ya eşdeğer olarak nitelendirilebilecek dolgu metalleri için darbe dayanımı değerleri (-20°C için) sırasıyla 105, 75 ve 110 J olarak belirlenmiştir. Bu çalışmada elde edilen değerler ise Şekil 7'de görüldüğü üzere (kaynak metali için) 93,99, 75,69 ve 108,04 J şeklindedir. Elde edilen sonuçların literatür ile uyumlu olduğu görülmektedir. McGrath ve ark. darbe dayanımı anlamında S1'e eşdeğer telin S2Si'ye eşdeğer tele göre daha iyi sonuç verdiğini raporlamışlardır ancak IEB darbe dayanımı o çalışmada incelenmemiştir. IEB darbe dayanımı da değerlendirildiğinde S2Si'nin daha iyi sonuç verdiği bu çalışmada görülmektedir.



Şekil 7. Çentik darbe testi sonuçları

Farklı dolgu metalleri kullanımı ile elde edilen kaynaklı yapılarda hem kök hem de kep bölgesinde maksimum deformasyonun oluşacağı şekilde eğme testleri gerçekleştirilmiştir. Eğme testi sonucunda numunelerin

görünümü Şekil 8’de sunulmuştur. Buna göre tüm numunelerde maksimum açı değerine kadar gerçekleştirilen test sonucunda hem kök hem de kep bölgesinde herhangi bir çatlak oluşumunun gerçekleşmediği tespit edilmiştir. Bu durum elde edilen kaynaklı yapıların, özellikle kaynak dikişinin, oldukça iyi bir sünekliğe sahip olduğunu göstermektedir. Sonuçlar çekme testi sonucunda elde edilen kopma uzama sonuçları ile uyum göstermektedir. Her 3 dolgu metali kullanımı için de kaynaklı yapıların çok iyi deformasyon kabiliyetine sahip olduğunu söylemek mümkündür.



Şekil 8. Eğme testi numuneleri görünümü (a) test öncesi, (b) test sonrası

IV. SONUÇLAR

20 mm kalınlığa sahip S355J2 yapı çeliğine toz altı ark kaynağı prosesi ile alın kaynak uygulamasında dolgu metalinin etkisinin araştırıldığı bu çalışmada tahribatsız muayene, makro yapı incelemesi, mikroyapısal karakterizasyon, mikrosertlik testi, çekme testi, çentik darbe testi (kaynak metali ve IEB için) ve eğme testi yöntemleriyle elde edilen sonuçlar göstermiştir ki:

- S1, S2Si ve S3Mo dolgu metalleri 20 mm kalınlıktaki plakaların kaynağı için 2,4 kJ/mm ısı girdisi değeri için oldukça uygun dolgu metalleridir. Tüm dolgu metalleri için TS EN ISO 5817 standardının B sınıfına göre değerlendirme sonucunda kaynaklı yapıların kusur içermediği tespit edilmiştir.
- Her 3 dolgu metali için de gerçekleştirilen mekanik test sonuçları ortaya koymuştur ki belirtilen parametrelerde toz altı ark kaynağı prosesi tatmin edici mekanik özelliklerin eldesini sağlamıştır. Kaynaklı yapıların mekanik özellikleri mukavemet anlamında S1, S2Si ve S3Mo dolgu metalleri için sırasıyla %89,67, %90,60 ve %91,26 birleştirme verimliliği (joint efficiency) sağlandığı belirlenmiştir.
- Süneklik anlamında ana malzemenin kopma uzamasından yüksek değerler elde edilmiştir. Ayrıca eğme testi sonucunda da herhangi bir çatlak oluşumu gerçekleşmediği belirlenmiştir.

- Tokluk anlamında ise ana malzemenin darbe dayanımının oldukça üzerinde değerlerin (hem kaynak metali hem IEB için) elde edildiği ortaya koyulmuştur. Mikroyapısında içerdiği yüksek oranda asiküler ferritten dolayı en yüksek darbe dayanımı S3Mo dolgu metali kullanımında elde edilmiştir. Bunun yanı sıra kaynak metali bölgesinde en yüksek sertlik değerlerinin de bu dolgu metali kullanımında elde edildiği tespit edilmiştir.

Tüm sonuçlar değerlendirildiğinde; denizcilik sektöründeki kaynak uygulamalarında S2Si ve S3Mo dolgu malzemelerinin kullanılmasının mikroyapı ve mekanik değerlendirmeler açısından uygun olduğu görülmüştür. Bununla birlikte, maliyet etkinliği değerlendirilirken S2Si tel kullanımının daha ekonomik bir seçim olduğu açıktır. Ancak özellikle düşük sıcaklıklarda yüksek darbe dayanımı gereksiniminin arttığı kritik uygulamalarda S3Mo dolgu metalinin çok iyi performans vereceği ortaya koyulmuştur.

TEŞEKKÜR

Gerçekleştirilen bu çalışmada kaynak proseslerinin uygulanmasında desteğini esirgemeyen Gedik Kaynak A.Ş. çalışanlarına teşekkür ederiz.

KAYNAKLAR

1. Wang B, Hu SJ, Sun L, Freiheit T (2020) Intelligent welding system technologies: State-of-the-art review and perspectives. *J Manuf Syst* 56: 373-391. <https://doi.org/10.1016/j.jmsy.2020.06.020>
2. Meng X, Huang Y, Cao J, Shen J, dos Santos JF (2021) Recent progress on control strategies for inherent issues in friction stir welding. *Prog Mater Sci* 115: 100706. <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2020.100706>
3. Bunaziv I, Dørum C, Nielsen SE, Suikkanen P, Ren X, Nyhus B, Ericsson M, Akselsen OM (2020) Laser-arc hybrid welding of 12- and 15-mm thick structural steel. *Int J Adv Manuf Technol* 107: 2649–2669. <https://doi.org/10.1007/s00170-020-05192-2>
4. Turichin G, Kuznetsov M, Pozdnyakov A, Gook S, Gumenyuk A, Rethmeier M (2018) Influence of heat input and preheating on the cooling rate, microstructure and mechanical properties at the hybrid laser-arc welding of API 5L X80 steel. *Procedia CIRP*, 74, 748–751. <https://doi.org/10.1016/j.procir.2018.08.018>
5. Çam G, Erim S, Yeni Ç, Koçak M (1999) Determination of mechanical and fracture properties of laser beam welded steel joints. *Weld J* 78(6): 193s-201s.
6. Özdemir O, Çam G, Çimenoglu H, Koçak M (2012) Investigation into mechanical properties of high strength steel plates welded with low temperature transformation (LTT) electrodes. *Int J Surf Sci Eng* 6(1-2): 157-173. <https://doi.org/10.1504/IJSURFSE.2012.046851>.
7. Çam G, Koçak M, Dos Santos JF (1999) Developments in laser welding of metallic materials and characterization of the joints. *Weld World* 43(2): 13-26.
8. Riekehr S, Çam G, Dos Santos JF, Koçak M, Klein RM, Fischer R (1998) Investigation on Fracture Toughness of Laser Beam Welded Steels', *Proc. of 7th European Conference on Laser Treatment of Materials, ECLAT'98, September 21-23, 1998, Hannover, Germany*, ed. B.L. Mordike, pub. Werkstoff-Informationsgesellschaft mbH, Frankfurt, pp. 405-411.
9. Koçak M, Çam G, Kim YJ, Dos Santos JF (1999) Mechanical and Fracture Properties of Laser Beam Welded Joints', *Proc. of the 5th Int. Conf. on Trends in Welding Research, June 1-5, 1998, Callaway Gardens Resort, Pine Mountain, Georgia, USA*, ed: J.M. Vitek, S.A. David, J.A. Johnson, H.B. Smart, and T. DebRoy, ASM Int., Materials Park, OH, USA, pp. 805-815.
10. Gook S, Midik A, Biegler M, Gumenyuk A, Rethmeier M (2022) Joining 30 mm Thick Shipbuilding Steel Plates EH36 Using a Process Combination of Hybrid Laser Arc Welding and Submerged Arc Welding. *J Manuf Mater Process*, 6(4): 84. <https://doi.org/10.3390/jmmp6040084>
11. Wiczorska A, Domzalski R (2021) The Influence Of Submerged Arc Welding Conditions On The Properties Of S355jr Structural Steel Joints, *International Journal of Mechanical Engineering and Technology* 12(12): 19-29. <https://doi.org/10.17605/OSF.IO/E32PV>

12. Zhou B, Pychynski T, Reischl M, Kharlamov E, Mikut R (2022) Machine learning with domain knowledge for predictive quality monitoring in resistance spot welding. *J Intell Manuf Spec Equip* 33(4): 1139-1163. <https://doi.org/10.1007/s10845-021-01892-y>
13. Koçak, M. (2010). Structural integrity of welded structures: Process - property – performance (3P) relationship. Paper presented at the 63rd Annual Assembly & International Conference of the International Institute of Welding, Istanbul, Turkey.
14. Svensson LE, and Grefot B (1990) Microstructure and impact toughness of C-Mn weld metals. *Weld Res Suppl* 69(12): 454–461.
15. Jorge JC, Souza LF, Rebello JM (2001) The effect of chromium on the microstructure/toughness relationship of C–Mn weld metal deposits. *Mater Charact* 47: 195-205.
16. Evans GM, and Bailey N (1997) *Metallurgy of Basic Weld Metal*, Cambridge, Abington Publishing.
17. Wang HH, Tong Z, Evans GM (2018) Systematic role of Mn and Ti on microstructure and impact properties of reheated C-Mn weld metals, in Conference: Intermediate meeting of IIW Sub.Comm.2C, Doc.II-C-549-18, Genoa.
18. Abson DJ (2018) Acicular ferrite and bainite in C–Mn and low alloy steel arc weld metals, *Sci Technol Weld Join* 23(8): 635–648. <https://doi.org/10.1080/13621718.2018.1461992>.
19. Gürol U, Çoban O, Coşar İC, Koçak M (2022) Effect of the notch location on the Charpy-V toughness results for robotic flux-cored arc welded multipass joints. *Mater Test* 64(9): 1278-1289. <https://doi.org/10.1515/mt-2022-0113>
20. Dos Santos J, Cam G, Torster F, Insfran A, Riekehr S, Ventzke V, Kocak M (2000) Properties of power beam welded steels, Al- and Ti-alloys: Significance of strength mismatch. *Weld World* 44 (6): 42-64.
21. Cam G, Yeni C, Erim S, Ventzke V, Koçak M (1998) Investigation into properties of laser welded similar and dissimilar steel joints, *Sci Technol Weld Join* 3(4): 177-189.
22. Kucukomeroglu T, Aktarer SM, Ipekoglu G, Çam G (2019) Investigation of mechanical and microstructural properties of friction stir welded dual phase (DP) steel. *IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering*, 629, 012010. <https://doi.org/10.1088/1757-899X/629/1/012010>
23. Kucukomeroglu T, Aktarer SM, Ipekoglu G, Çam G (2018) Mechanical properties of friction stir welded St 37 and St 44 steel joints. *Materials Testing*, 60(12), 1163-1170. <https://doi.org/10.3139/120.111266>
24. Kucukomeroglu T, Aktarer SM, Ipekoglu G, Cam G (2018) Microstructure and mechanical properties of friction stir welded St52 steel joints. *International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials*, 25 (12): 1457-1464. <https://doi.org/10.1007/s12613-018-1700-x>
25. Serindag HT, and Cam G (2021) Microstructure and mechanical properties of gas metal arc welded AISI 430/AISI 304 dissimilar stainless steels butt joints. *Journal of Physics: Conference Series*, 1777, 012047. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/1777/1/012047>
26. Senol M, and Cam G (2023) Investigation into microstructures and properties of AISI 430 ferritic steel butt joints fabricated by GMAW. *Int J Press Vessels Pip* 202: 104926. <https://doi.org/10.1016/j.ijpvp.2023.104926>
27. Sailender M, Suresh R, Reddy GC, Venkatesh S (2020) Prediction and comparison of the dilution and heat affected zone in submerged arc welding (SAW) of low carbon alloy steel joints. *Measurement* 150: 107084, ISSN 0263-2241, <https://doi.org/10.1016/j.measurement.2019.107084>
28. Ipekoğlu G., Cam G. (2019) Formation of weld defects in cold metal transfer arc welded 7075-T6 plates and its effect on joint performance. *IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering* 629:012007. <https://doi.org/10.1088/1757899X/629/1/012007>
29. Cam G., Kocak M., Dobi D., Heikinheimo L., Siren M. (1997) Fracture behaviour of diffusion bonded bimaterial Ti-Al joints. *Sci Technol Weld Join*. 2 (3):95-101. <https://doi.org/10.1179/stw.1997.2.3.95>
30. Ólafsson ÓM, Jensen JJ, Berggreen C (2016) Experimental investigation of the thickness effect for large as-welded SAW S355 steel specimens. In U. Dam Nielsen, & J. Juncher Jensen (Eds.), *Proceedings of the 13th International Symposium on Practical Design of Ships and Other Floating Structures (PRADS' 2016)* Technical University of Denmark.
31. Mcgrath JT, Chandel RS, Orr RF, Gianetto JA (1988) Microstructure/Mechanical Property Relationships in Thick-Section C-Mn Narrow-Groove Welds. *Weld J* 67: 196-201.
32. Miyamoto G, Karube Y, Furuhashi T (2016) Formation of grain boundary ferrite in eutectoid and hypereutectoid pearlitic steels, *Acta Mater* 103: 370-381, ISSN 1359-6454. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2015.10.032>.
33. Song HY, Evans GM, Babu SS (2014) Effect of microstructural heterogeneities on scatter of toughness in multi-pass weld metal of C–Mn steels. *Sci Technol Weld Join* 19(5): 376–384. <https://doi.org/10.1179/1362171814Y.0000000194>



Original Paper

**Journal of Innovative Engineering
and Natural Science**

(Yenilikçi Mühendislik ve Doğa Bilimleri Dergisi)

<https://dergipark.org.tr/en/pub/jiens>

Effect of various reactive diluents on the mechanical properties of the acrylate-based polymers produced by DLP/LCD-type 3D printing

 Mustafa Çakır^a, Emre Akin^{a*}
^aMarmara University, Faculty of Technology, Metallurgical and Materials Engineering, İstanbul, Türkiye.

ARTICLE INFO

Article history:

Received 11 May 2024

Received in revised form 12 Jun 2024

Accepted 29 June 2024

Available online

Keywords:

DLP/LCD- type 3D printer

Reactive diluents

Trimethylolpropane triacrylate (TMPTA)

1,6-Hexanediol Diacrylate (HDDA)

Di(propylene glycol) diacrylate (DPGDA)

ABSTRACT

The mechanical properties of the products obtained by 3D printing heavily depend on the choice of main resins and reactive diluents. In this study, we investigated the influence of different reactive diluents on the mechanical properties of the products derived from polyester acrylate (PEA), urethane acrylate (UA), and silicone acrylate (SiA) resins using DLP/LCD type 3D printing. As reactive diluents, 1,6-Hexanediol Diacrylate (HDDA), di(propylene glycol) diacrylate (DPGDA), trimethylolpropane triacrylate (TMPTA), and TMPTA10 were used in main resins. TMPTA10 was prepared in this study, which includes TMPTA, DPGDA and HDDA in its composition. While TMPTA is a reactive diluent with three acrylate functional groups, DPGDA and HDDA have two acrylate functional groups. Our results revealed that while the products with TMPTA reactive diluent significantly enhanced the ultimate tensile strength (UTS) and Young's modulus, they led to a decrease in Izod impact strength. To address this, TMPTA10 was formulated and incorporated into the main resins, resulting in improved Izod impact strength while maintaining or enhancing UTS and Young's modulus. Notably, the products prepared by using UA resin with TMPTA or TMPTA10, and PEA resin with TMPTA10 exhibited exceptional mechanical properties compared to the other products. These findings highlight the importance of reactive diluent selection in optimizing the mechanical performance of the products obtained by DLP/LCD type 3D Printing.

I. INTRODUCTION

Manufacturing procedures in many different industries have been transformed by three-dimensional (3D) printing, which provides unmatched design flexibility and customization [1-3]. Resin systems that are specifically formulated for a given application are essential to the success of 3D printing. In this instance, the mechanical properties of the products produced via 3D printing mostly determine their suitability for end-use applications [1, 4]. The mechanical performance of the products obtained by 3D printing is influenced by several factors, including main resins and reactive diluents [5, 6]. The major resins have a high viscosity, making them challenging to use alone. Reactive diluents are added to main resins to achieve the ideal viscosity for ease of use and improved mechanical performance [7-9].

The reactive diluents that was used in this study are di(propylene glycol) diacrylate (DPGDA), 1,6-Hexanediol Diacrylate (HDDA), trimethylolpropane triacrylate (TMPTA), and TMPTA10 (derivative of TMPTA). While DPGDA and HDDA are two functional acrylate monomers, TMPTA is a three-functional acrylate monomer. DPGDA provides flexibility and high strength due to its characteristic structure with ether bondings. HDDA has very high compatibility with almost all resins and present high rigidity [10-12]. TMPTA, besides its three-functional acrylate, offers high curing reactivity. Moreover, it is highly possible to provide more enhanced mechanical properties with the resin systems having reactive diluents with three-functional acrylate groups compared to those with two-functional acrylate groups [13, 14]. Despite its benefits, the resin systems with

*Corresponding author. Tel.: +90-216-777-3931; e-mail: emre.akin@marmara.edu.tr

TMPTA have highly possibility to provide low impact resistance due to the providing highly crosslinking amounts [15, 17]. Because of this, the last reactive diluent, TMPTA10, was developed to reduce the decline in Izod impact resistance while maintaining or enhancing other mechanical properties. DPGDA, HDDA, and TMPTA reactive diluents constitutes of TMPTA10. After reviewing the literature, Kim and Seo [17] investigated the effects of several reactive diluents, such as hexanediol diacrylate (HDDA), tripropylene glycol diacrylate (TPGDA), and trimethylol propane triacrylate (TMPTA), on the mechanical characteristics of EB80 UV-cured commercial polyester acrylate resin by UV curing. They were able to achieve tensile strengths of 12.5 MPa, 14 MPa, and 18 MPa, respectively, with HDDA, TPGDA, and TMPTA. However, they did not investigate Young's modulus and Izod impact resistance values. Hevus et al. [18] employed furanic acrylate and methacrylate monomers as 3D printing reactive diluents. In comparison to HDDA, a common petroleum-based difunctional diluent, they found that furanic acrylate and methacrylate monomers exhibit noticeably better thermal and mechanical properties (glass transition temperature, Young's modulus, tensile strength, and fracture toughness). The impact of the contents of HDDA and Photocentric 27, which are difunctional acrylates, Photocentric 34, which are trifunctional acrylates, and PPTTA and PE(EO)nTTA, which are four functional acrylates, on mechanical characteristics was examined by Oezkan et al. [19]. The molecular weights of PPTTA and PE(EO)nTTA are higher than those of the other functional acrylates. They [19] reported that molecular weight and functionality both had an impact on mechanical properties. In light of this, in addition to the composition and capabilities of the reactive diluents, the main resins that can serve as the skeleton or backbone of the end product have become more significant in terms of overall mechanical properties. In this approach, in order to obtain novel photopolymerizable resin systems, it was also chosen to examine several commercial resins in addition to various reactive diluents.

Our research focuses on assessing the mechanical properties of products produced through DLP/LCD type 3D printing for different novel photopolymerizable resin system combinations that include HDDA, DPGDA, TMPTA, and TMPTA10 as reactive diluents and polyester, silicon, and urethane as the main resins. Our objective is to find the best resin-diluent combinations that strike a balance between printability and mechanical performance through extensive mechanical testing. Tensile, Shore D hardness, and Izod impact resistance with notched sample were used to characterize the mechanical properties. The ultimate tensile strength, Young's modulus, and elongation at break values were determined as a consequence of the tensile test. The findings showed that although the products using TMPTA reactive diluent greatly increased Young's modulus and ultimate tensile strength (UTS), they also caused a drop in Izod impact strength. In order to overcome this, TMPTA10 was developed and added to the main resins, improving Young's modulus and UTS while also improving Izod impact strength. Remarkably, when compared to the other products, the ones made with UA resin with TMPTA or TMPTA10 and PEA resin with TMPTA10 showed remarkable mechanical properties. These results emphasize how crucial it is to choose reactive diluents carefully in order to achieve the best mechanical performance of the products produced by DLP/LCD type 3D printing.

II. EXPERIMENTAL METHOD

2.1 Materials

EBECRYL® 350, EBECRYL® 284, and EBECRYL® 884 were used as commercial silicone diacrylate, aliphatic urethane diacrylate, and polyester acrylate main resins that were purchased from Allnex. As reactive diluents, 1,6-Hexanediol Diacrylate (HDDA), di(propylene glycol) diacrylate (DPGDA), trimethylolpropane triacrylate (TMPTA) were used. The other reactive diluent, TMPTA10 that consisting of HDDA (20%), DPGDA (20%), and TMPTA (10%) was prepared in our laboratory. The ratio of all reactive diluents that were used in main resins was 50% for 3D printing. The prepared resin systems were cured via Phrozen sonic mini resin DLP/LCD-type 3D printer. The photoinitiator utilized was bis(2,4,6-trimethylbenzoyl)-phenylphosphine oxide (BAPO) (IRGACURE® 819).

2.2 Preparation of resin systems for DLP/LCD type 3D printer

There were three main categories of acrylate-based resins used: polyester acrylate, silicon diacrylate, and urethane diacrylate. HDDA, DPGDA, TMPTA, and the prepared TMPTA10 were utilized as reactive diluents. Figure 1 presents the chemical structures of the reactive diluents that were used in this study. For every main resin, four resin systems were intended to be obtained. Therefore, these four distinct reactive diluents were mixed separately with each main resin. The weight adjustment for these resin systems was 1/1. The resin systems produced by these main resins and reactive diluents were mechanically stirred in a beaker for ten minutes. A 5% weight concentration of BAPO photoinitiator was added to the homogenous resin systems. Both mechanical and ultrasonic stirring methods were used simultaneously for one hour to mix the resin systems containing BAPO. A clean and uniform view of the resin systems was obtained after one hour of mechanical and ultrasonic stirring. When the clear and homogeneous resin systems were added to the resin tank of the DLP/LCD type 3D printer, the products were obtained during the curing process.

2.3 Characterization of Test Specimens

For the purpose of determining their mechanical properties, standard tensile tests were performed in compliance with ASTM D638 to ascertain the material's Young's modulus, ultimate tensile strength, and maximum elongation. The crosshead speed for the tensile tests was 5 mm/min. At room temperature, the tensile test was conducted using Zwick Z010 apparatus. The IZOD impact resistance was evaluated using notched samples in compliance with ASTM D 256. The Zwick B5113.30 test device was utilized, which had a 5.4 J hammer and a striking rate of 3.96 m/s. The samples' hardness values were ascertained using Durometer Hardness (Shore D hardness) in accordance with ASTM 2240. A Carl Zeiss Ultra Plus SEM (scanning electron microscope) operating at a voltage acceleration of 20 kV was used to analyze the fracture surface morphologies following the tensile test. Before the SEM analyses, the samples were sprayed with 2-4 nm of Au/Pd in an ion beam sputtering system utilizing a Quorum Q150R device.

III. RESULTS AND DISCUSSIONS

In this study, it was believed that TMPTA would increase the crosslinking density more than DPGDA and HDDA due to its trifunctional groups and high reactivity. As expected, the products with TMPTA reactive diluent significantly enhanced the ultimate tensile strength (UTS) and Young's modulus, according to our results. However, they led to a decrease in Izod impact strength. To resolve this problem, TMPTA10 was formulated and incorporated into the main resins, resulting in improved Izod impact strength while maintaining or enhancing UTS and Young's modulus. The incorporation of DPGDA and HDDA reactive diluents into the TMPTA10 formulation plays a major role in these results. It is because DPGDA has a special flexible structure due to its ether bonding. Thus, the crosslinking structure with DPGDA has also belonged to higher elongation at maximum besides high ultimate tensile strength. These improved mechanical properties for resin systems with DPGDA enhanced Izod impact resistance. Moreover, HDDA has an aliphatic structure, high reactivity, and high compatibility with almost all the resins. Notably, the products prepared by using UA resin with TMPTA or TMPTA10 and PEA resin with TMPTA10 exhibited exceptional mechanical properties compared to the other products. These findings highlight the importance of reactive diluent selection in optimizing the mechanical performance of the products obtained by DLP/LCD-type 3D printing. Figure 1 presents the chemical structures of the main reactive diluents that were used in this study.

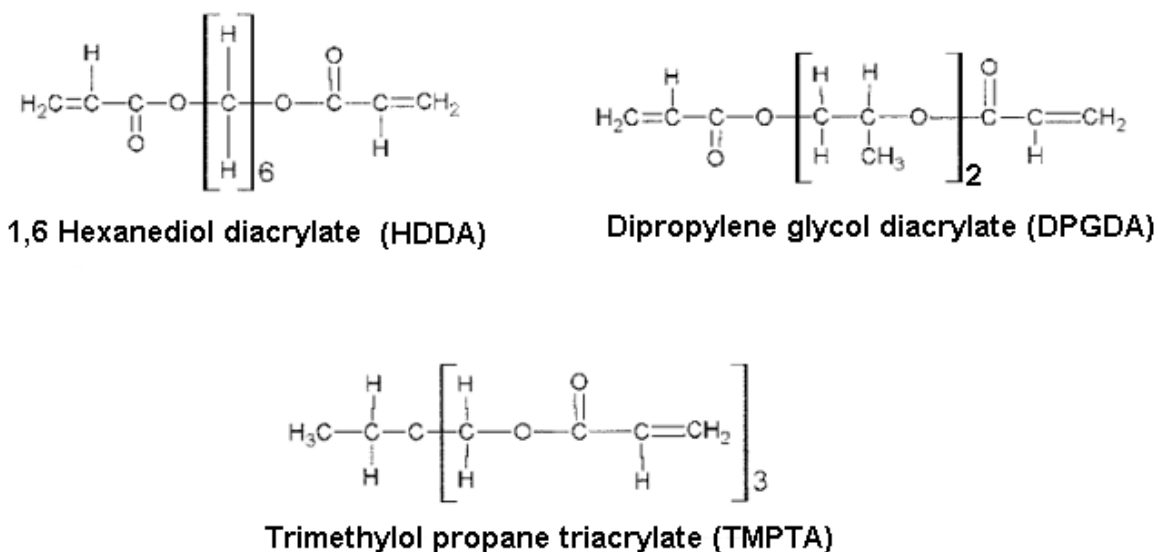


Figure 1. The chemical structures of the reactive diluents that used in this study

For instance, in the case of PEA resin composites, samples containing TMPTA10 demonstrated an increase of 50% in UTS compared to those prepared with DPGDA or HDDA. Furthermore, Young's modulus showed an increase of 94% and 38%, respectively. Moreover, Izod impact strength was increased by the incorporation of TMPTA10, with an increase of 58% compared to the samples with HDDA and with an increase of 9.8% compared to those with DPGDA. However, the samples of PEA-TMPTA were not able to be achieved on the aluminum platform of the 3D printer when exposed to the digital light curing process.

In the case of UA resin systems, samples containing TMPTA demonstrated a significant increase in mechanical properties. UA-TMPTA samples exhibited increases of 60% and 67% in UTS compared to the samples with DPGDA and HDDA, respectively. Furthermore, Young's modulus showed impressive increases of 224% and 203%, respectively. However, there was a slight decrease in Izod impact strength compared to the samples with DPGDA and HDDA. This trend continued with the UA-TMPTA10 samples, which showed improvements in UTS, Young's modulus, and Izod impact strength compared to the samples with DPGDA and HDDA. It was able to obtain successful 3D-printed samples by using UA-TMPTA and UA-TMPTA10 resin systems in contrast to PEA-TMPTA. Considering SiA resin system, it showed high compatibility with HDDA. The samples with HDDA presented much improved mechanical properties compared to those with DPGDA. The results of SiA-DPGDA samples could be affected by the flexible nature of the SiA main resin and the DPGDA reactive diluent [20,21]. On the other hand, the SiA-TMPTA and SiA-TMPTA10 samples were not able to be achieved successfully. Evaluating mechanical properties in terms of the main acrylate resins, the resin systems with urethane acrylate were the most prominent compared to the polyester acrylate and silicon diacrylate resin systems. As expected, the lowest mechanical properties were obtained for SiA-based resin systems. The tensile stress-strain curves of the acrylate-based products are presented in Figure 2. A comparative view that presented the mechanical property trend of each acrylate-based sample is shown in Figure 3. Moreover, all mechanical values of the produced samples are given in Table 1.

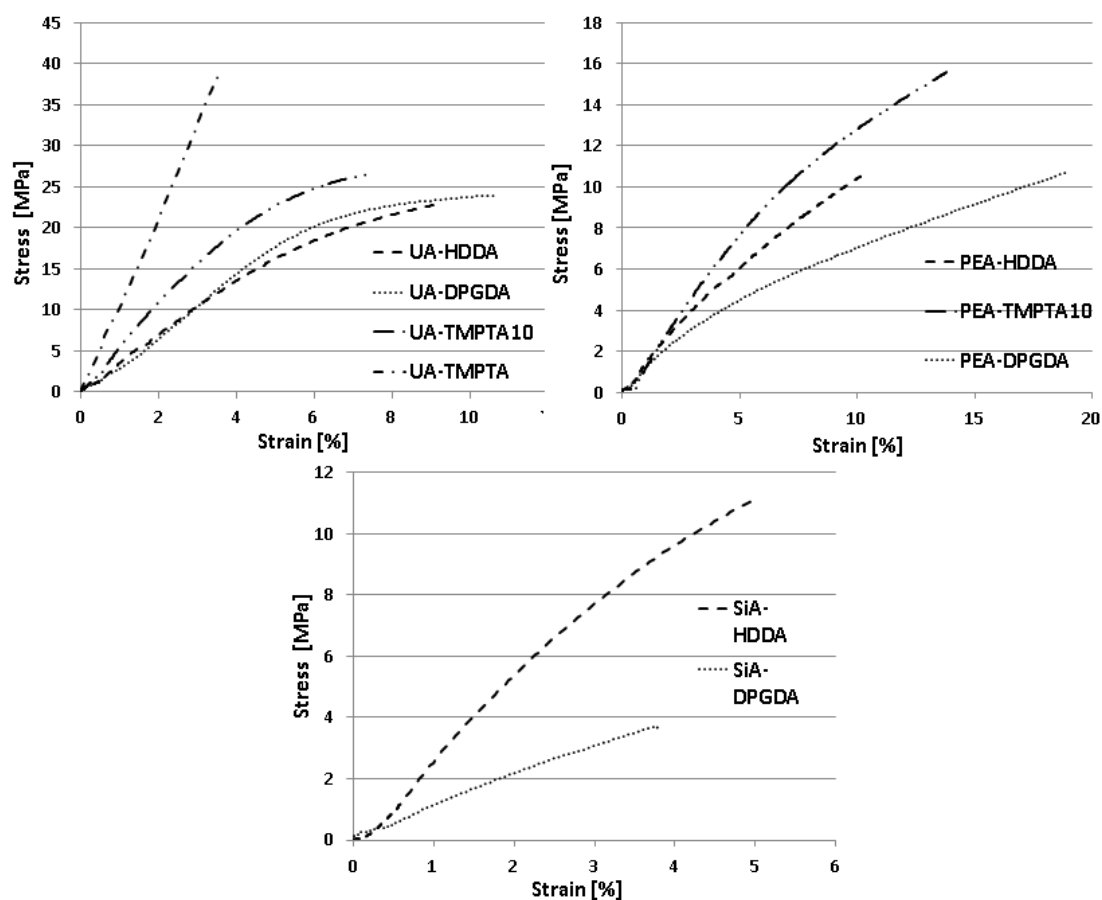


Figure 2. The average tensile stress-strain curves of the acrylate-based products

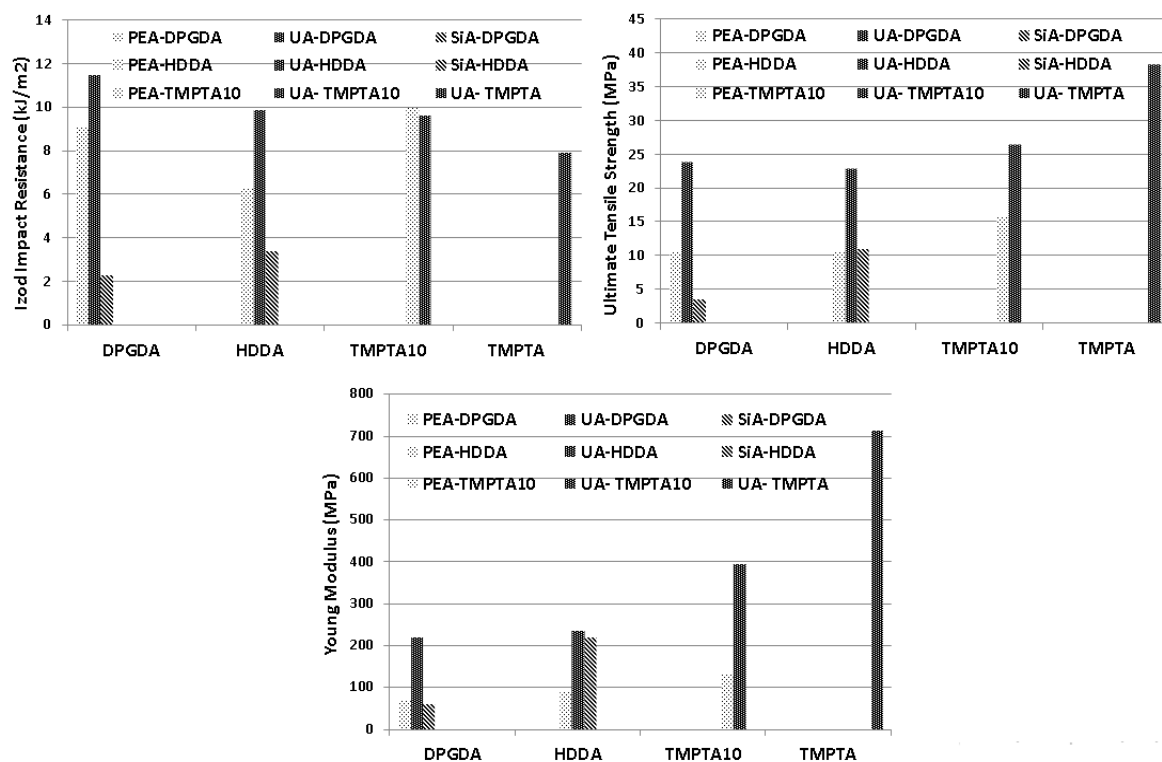


Figure 3. Comparative analysis of mechanical property trend of each acrylate-based sample

Table 1. The mechanical values of the nanocomposites

Sample	Ultimate Tensile Strength (MPa)	Elongation at Break (%)	Young's Modulus (MPa)	Izod Impact (kJ/m²)	Shore D Hardness
PEA-DPGDA	10.73	18.99	67.58	9.1	56
PEA-HDDA	10.73	10.44	93.16	6.3	62
PEA-TMPTA10	15.80	14.14	132	10	64
PEA-TMPTA					NA
UA-DPGDA	23.96	10.67	220.33	11.5	63
UA-HDDA	22.94	9.29	235.77	9.9	65
UA-TMPTA10	26.46	7.29	396.23	9.6	65
UA-TMPTA	38.37	3.53	713.52	7.9	69
SiA-DPGDA	3.72	3.77	61.26	2.3	34
SiA-HDDA	11.06	4.95	220.97	3.4	48
SiA-TMPTA10					NA
SiA-TMPTA					NA

Following the tensile test, Figure 4 shows the fracture surface morphologies of the PEA-HDDA, PEA-TMPTA10, UA-TMPTA, and UA-TMPTA10. In terms of mechanical properties, the PEA-HDDA had a poorer Izod impact resistance than the prominent samples, PEA-TMPTA10, UA-TMPTA, and UA-TMPTA10. SEM morphology in Figure 4 supported this condition with the overall smooth texture and river-line and textured microflow patterns of PEA-HDDA and UA-TMPTA. The fracture behavior of PEA-TMPTA10 and UA-TMPTA was more ductile compared to PEA-HDDA and UA-TMPTA. Moreover, it appeared that shear stresses had

occurred on the PEA-TMPTA10 and UA-TMPTA10 fracture surfaces. These shear forces demonstrated the stronger interactions represented by PEA-TMPTA10 and UA-TMPTA10 [22, 23].

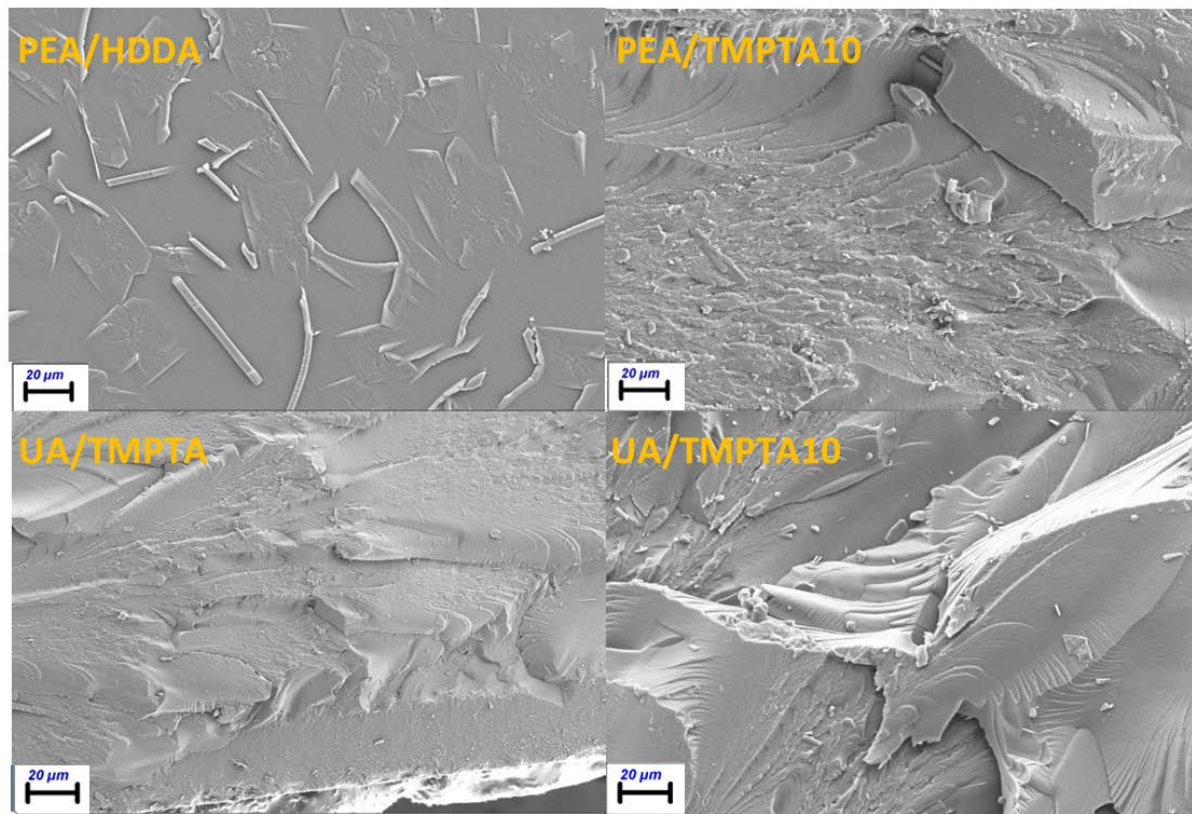


Figure 4. The fracture surfaces SEM morphologies of the PEA-HDDA, PEA-TMPTA10, UA-TMPTA, and UA-TMPTA10 after tensile test

IV. CONCLUSIONS

In conclusion, the results demonstrate the significant effect of reactive diluent selection on the mechanical properties and microstructural characteristics of 3D-printed resin systems. Samples prepared from the resin systems with TMPTA and TMPTA10 reactive diluents exhibited remarkable improvements in UTS and Young's modulus, highlighting their potential for enhancing the mechanical performance of resin systems. TMPTA reactive diluent can only be used for the urethane acrylate main resin due to its curing problem. Moreover, UA/TMPTA exhibited poor impact resistance despite its improved UTS and Young's modulus values. For this reason, the formulation of TMPTA10 was prepared as a new reactive diluent. The formulation of TMPTA10 addressed the brittleness and non-printability issues associated with the resin systems with TMPTA, resulting in improved Izod impact strength and successful 3D-printed resin systems while maintaining or enhancing other mechanical properties. While UA-TMPTA, UA-TMPTA10, and PEA-TMPTA10 presented the most improved mechanical properties, SiA-TMPTA, SiA-TMPTA10, and PEA-TMPTA could not be obtained by 3D printing. In brief, UA-TMPTA samples exhibited increases of 60% and 67% in UTS compared to the samples with DPGDA and HDDA, respectively. Furthermore, Young's modulus showed impressive increases of 224% and 203%, respectively. PEA-TMPTA10 demonstrated an increase of 50% in UTS compared to those prepared with DPGDA or HDDA. Furthermore, Young's modulus showed an increase of 94% and 38%, respectively.

Moreover, Izod impact strength was increased by the incorporation of TMPTA10, with an increase of 58% compared to the samples with HDDA and with an increase of 9.8% compared to those with DPGDA. Considering the SiA resin system, it showed high compatibility with HDDA. The samples with HDDA presented much improved mechanical properties compared to those with DPGDA, as mentioned. Considering the SiA resin system, it showed high compatibility with HDDA. The samples with HDDA presented much improved mechanical properties compared to those with DPGDA. These findings emphasize the importance of optimizing main resin-diluent formulations to achieve superior mechanical performance and structural integrity in 3D-printed parts. In the future, research may concentrate on optimizing processing parameters and investigating new additives to further improve the qualities of resin systems for cutting-edge uses across a range of sectors.

REFERENCES

1. Schittecatte L, Geertsen V, Bonamy D, Nguyen TT, Guénoun P (2023) From resin formulation and process parameters to the final mechanical properties of 3D printed acrylate materials. *MRS Commun.* <https://link.springer.com/article/10.1557/s43579-023-00352-3>
2. Cakir Yigit N, Karagoz I (2023) A review of recent advances in bio-based polymer composite filaments for 3D printing. *Polym.-Plast Technol Mater.* 62(9):1077-1095.
3. Karagöz İ, Bekdemir AD, Tuna Ö (2021) 3B yazıcı teknolojilerindeki kullanılan yöntemler ve gelişmeler üzerine bir derleme. *Düzce Üniversitesi Bilim ve Teknoloji Dergisi* 9(4):1186-1213.
4. Dawood A, Marti B, Sauret-Jackson V, Darwood A (2015) 3D printing in dentistry. *Br Dent J.* <https://www.nature.com/articles/sj.bdj.2015.914>
5. Gopinathan J, Noh I (2018) Recent trends in bioinks for 3D printing. *Biomater Res* 22.
6. Jagtap AR, More A (2021) Developments in reactive diluents: a review. *Polym Bull* 79:5667–5708.
7. Wu G, Zang H, Zhang H (2020) Preparation and performance of UV-curable waterborne polyurethane prepared using dipentaerythritol hexaacrylate/dipropylene glycol diacrylate monomers. *J Macromol Sci Part A* 57:927–934.
8. Keck S, Liske O, Seidler K, Steyrer B, Gorsche C, Knaus S, Baudis S (2023) Synthesis of a liquid lignin-based methacrylate resin and its application in 3D printing without any reactive diluents. *Biomacromolecules* 24:1751–1762.
9. Ligon SC, Schwentenwein M, Gorsche C, Stampfl J, Liska R (2015) Toughening of photo-curable polymer networks: a review. *Polym Chem* 7(2):257–286.
10. Khalina M, Beheshty MH, Salimi A (2018) The effect of reactive diluent on mechanical properties and microstructure of epoxy resins. *Polym Bull* 76:3905–3927.
11. Li G, Jiang S, Gao Y, Liu X, Sun F (2013) Synthesis and property of water-soluble hyperbranched photosensitive polysiloxane urethane acrylate. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 52, 2220–2227.
12. Yu Y, Liao B, Jiang S, Li G, Sun F (2015) Synthesis and characterization of photosensitive-fluorosilicone-urethane acrylate prepolymers. *Des Monomers Polym* 18:199–209.
13. A Schuster M, Turecek C, Mateos A, Stampfl J, Liska R, Varga F (2007) Evaluation of biocompatible photopolymers II: further reactive diluents. *Monatsh Chem* 138:261–268.
14. Schuster M, Turecek C, Kaiser B, Stampfl J, Liska R, Varga F (2007) Evaluation of biocompatible photopolymers I: photoreactivity and mechanical properties of reactive diluents. *J Macromol Sci Part A*, 44:547–557.
15. Ali KMI, Khan MA, Zaman MM, Hossain MA (1994) Reactive diluent effect on properties of UV-cured films. *J Appl Polym Sci* 54:309–315.
16. Liu HB, Zhang WY, Lin F, Qing N, Xu L (2013) The influence of reactive diluents on the properties of UV dual cured polyurethane-modified epoxy monoacrylates films. *J Appl Mech* 477–478:1169–1174.
17. Kim DS, Seo WH (2004) Ultraviolet-curing behavior and mechanical properties of a polyester acrylate resin. *J Appl Polym Sci* 92:3921–3928.
18. Hevus I, Kannaboina P, Qian Y, Wu J, Johnson M, Gibbon LR, Scala JJJ, Ulven C, Sibi MP, Webster DC (2023) Furanic (meth)acrylate monomers as sustainable reactive diluents for stereolithography. *ACS Appl Polym Mater* 5:9659–9670.
19. Oezkan B, Sameni F, Karmel S, Engstrøm DS, Sabet E (2021) A systematic study of vat-polymerization binders with potential use in the ceramic suspension 3D printing. *Addit Manuf* 47: 102225.

20. Liu H, Chen M, Huang Z, Xu K, Zhang X (2004) The influence of silicon-containing acrylate as active diluent on the properties of UV-cured epoxydiacrylate films. *Eur Polym J* 40:609–613.
21. Zheng Y, Chonung K, Jin X, Wei P, Jiang P (2007) Study on the curing reaction, dielectric and thermal performances of epoxy impregnating resin with reactive silicon compounds as new diluents. *J Appl Polym Sci* 107:3127–3136.
22. Idrees M, Yoon H, Palmese GR, Alvarez NJ (2023) Engineering toughness in a brittle vinyl ester resin using urethane acrylate for additive manufacturing. *Polym* 15:3501.
23. Uysal E, Çakır M, Ekici B (2019) Synthesizing UV curable silicon acrylate resins for SLA type 3D printers and characterization of mechanical, thermal and morphological properties. *JESTEC* 5:(1) 47-56.



Araştırma Makalesi

Journal of Innovative Engineering
and Natural Science

(Yenilikçi Mühendislik ve Doğa Bilimleri Dergisi)

<https://dergipark.org.tr/en/pub/jieng>

Türkçe doğal dil işleme: ses bilgisi ve morfolojik analiz

ID Mehmet Fatih Karaca^{a,*} ID Şafak Bayır^b^aTokat Gaziosmanpaşa Üniversitesi, Erbaa Sosyal ve Beşeri Bilimler Fakültesi, Yönetim Bilişim Sistemleri Bölümü, 60500, Erbaa, Tokat, Türkiye.^bKarabük Üniversitesi, Edebiyat Fakültesi, Eğitim Bilimleri Bölümü, 78050 Karabük, Türkiye.

MAKALE BİLGİSİ

Makale Geçmişi:

Geliş 23 Nisan 2024

Düzeltilme 14 Haziran 2024

Kabul 3 Temmuz 2024

Çevrimiçi mevcut

Anahtar Kelimeler:

Türkçe

Dil Bilgisi

Ses Bilgisi Analizi

Morfolojik Analiz

Doğal Dil İşleme

ÖZET

Bu çalışmada Türkçe Doğal Dil İşleme teknikleriyle 230 cümlelerin ses bilgisi ve morfolojik analizi gerçekleştirilmiştir. İşlemlerde Zemberek'le entegre şekilde çalışan *Visual Studio* ortamında ve *C#* dilinde geliştirilen yazılım kullanılmıştır. Zemberek'te bulunan 130 ekten 120'sinin Türkçe dil bilgisindeki ek karşılıkları belirlenmiştir. Zemberek eklerinden 13'ü kök adı, 46'sı çekim eki, 39'u yapım eki ve 22 tanesi diğer eklerdir (birleşik fiil, fiilden sıfat fiil ve fiilden zarf fiil türeten). Veri kümesindeki 230 cümlelerin 744 kelimedenden oluştuğu, kelimelerin ortalama 5.30 harf ve 2.26 heceli olduğu, hecelerin yaklaşık yarısının ünsüz-ünlü birleşiminden oluşan CV hece türünde bulunduğu ve kelimelerin yarısından fazlası için Zemberek tarafından 1 çözümleme üretildiği belirlenmiştir. Ayrıca, kelimelerin yarısının ek almadığı, çekim eklerinin diğer ek türlerinden daha çok kullanıldığı, yapım eklerinden sonra yapım veya çekim eklerinin, diğer eklerden (birleşik fiil ve fiilden sıfat fiil türeten) veya çekim eklerinden sonra ise yalnızca çekim eklerinin geldiği tespit edilmiştir. İsim türündeki kelime sayısının diğer türlerdeki kelime sayısından, ünlü ve ünsüz uyum kurallarına uyan kelime sayısının uymayan kelime sayısından daha yüksek olduğu görülmüştür.

Turkish natural language processing: phonetic and morphological analysis

ARTICLE INFO

Article history:

Received 23 Apr 2024

Received in revised form 14 Jun 2024

Accepted 3 July 2024

Available online

Keywords:

Turkish

Grammar

Phonetic Analysis

Morphological Analysis

Natural Language Processing

ABSTRACT

In this study, phonological and morphological analysis of 230 sentences was carried out using Turkish Natural Language Processing techniques. Software developed in the *Visual Studio* environment and *C#* language, which works integrated with Zemberek, was used in the analyses. The Turkish grammar equivalents of 120 out of the 130 suffixes in Zemberek were determined. 13 suffixes are root nouns, 46 are inflectional suffixes, 39 are derivational suffixes, and 22 are other suffixes (compound verbs, deriving verbal adjective from verbs and verbal adverb from verbs) of the Zemberek suffixes. It was determined that the 230 sentences in the dataset consisted of 744 words, the words had an average of 5.30 letters and 2.26 syllables, approximately half of the syllables were in the CV syllable type consisting of consonant-vowel combinations, and 1 analysis was produced by Zemberek for more than half of the words. In addition, it was determined that half of the words do not take suffixes, inflectional suffixes are used more than other types of suffixes, derivational or inflectional suffixes come after derivational suffixes, and only inflectional suffixes come after other suffixes (compound verbs and deriving verbal adjective from verbs) or inflectional suffixes. It was observed that the number of words in the noun type is higher than the words in other types, and the number of words that comply with the vowel and consonant harmony rules is higher than those that do not.

I. GİRİŞ

Bilişim teknolojilerinde yaşanan gelişmeler ve bu teknolojilerin kullanımının yaygınlaşmasına paralel olarak dijital ortamdaki veri miktarı da artmaktadır. Buna karşın verilerin tamamı, yapısal forma sahip değildir. Yapısal olmayan doğal dillerde yazılmış metinsel verilerin bilgisayarlar tarafından işlenebilmesi için metinlerin DDİ teknikleri uygulanarak yapısal forma dönüştürülmesi gerekmektedir.

Yapay zekâ ve dil bilimin alt birimi olan Doğal Dil İşleme (DDİ), doğal dillerde yazılmış metinlerin yazıldığı dilin kuralları çerçevesinde bilgisayarlar tarafından çözümlenmesi, anlaşılması ve yeniden üretilmesi süreçlerini kapsar. İnsan bilgisayar etkileşiminin örneği olan ve günümüzde oldukça popüler hale gelen ChatGPT [1] veya Gemini [2] benzeri sohbet robotları DDİ'nin önemini ve görünürliğini daha da arttırmıştır. Fakat sohbet robotları dünya üzerinde konuşulan bütün dillerde hizmet vermemektedir. Her doğal dilin dil bilgisi denilen kendine has kuralları olması, birtakım benzerlikler olsa da bu kuralların dilden dile farklılık göstermesi, bir dil için uygulanan DDİ adımlarının başka dillerde farklı şekillerde uygulanamaması, kelime türetiminden söz dizimine kadar bütün işlemlerin dilin kuralları içerisinde gerçekleşmesi ve DDİ sürecinin zorluğu, bunun sebepleri olarak gösterilebilir.

DDİ, her ortamdaki metinsel içerikteki verilere uygulanacak yöntemleri ifade etmektedir. Yapılmak istenilen işe, veriye ve verinin kaynağına göre DDİ adımları farklılık göstermektedir. Örneğin, doküman sınıflandırmadaki işlemler ile yazar tanımadaki işlemler veya web ortamındaki metinsel veriye uygulanan DDİ adımları ile basılı bir dokümana uygulanan adımlar aynı değildir.

İnsan-bilgisayar etkileşiminin seviyesini belirleyen DDİ, yapay zekanın en komplike konularından biridir. Akıllı cihazlar veya web ortamındaki sanal asistan kavramıyla insanların hayatlarında yer almaya başlayan DDİ, bugün birçok uygulamada kendini göstermektedir. Metin sınıflandırma [3], yazar tanıma [4], duygu analizi [5], metin özetleme [6], metin üretme [7], çeviri sistemleri [8, 9], insan-bilgisayar etkileşimi [10], akıllı asistanlar [11] ve sohbet robotları [1, 2] DDİ'nin kullanım alanlarına örnek olarak gösterilebilir.

II. TÜRKÇENİN ÖZELLİKLERİ

Dünyada konuşulan 7000'i aşkın dil [12], kaynağı ve yapılarına göre sınıflandırılmaktadır. Türkçe, Ural-Altay dil grubunun Altay koluna bağlı eklemeli diller kategorisindedir [13]. Diğer dillerde olduğu gibi Türkçede gerçekleşen bütün işlemler dil bilgisi kurallarına göre icra edilmektedir. Konuşma dilleri arasında benzerlikler görülse de her dilin dinamikleri farklıdır. Doğal dillerle ilgili çalışmalarda çalışma yapılan dilin dil bilgisi kuralları bilinmeli, dilin kurallarına veya özellikle dilin çalışma yapılan kısmıyla ilgili kurallara hâkim olunmalıdır. Bu çalışmada Türkçenin ses bilgisi ve morfolojik analiz konularına odaklanılmıştır.

2.1 Ses Bilgisi Analizi

Bir dilin en küçük parçası olan ses tek başına anlamı olmayan, hece veya kelimeye dönüştüğünde anlam kazanan unsurlardır. Türkçede sesler, harfler ve ekler birleştirilirken ses olayları meydana gelmektedir. Bu olaylar fonetik veya ses bilimi olarak da ifade edilen DDİ'nin ses bilgisi alanında incelenmektedir. Seslerin ünlü/ünsüz uyumundan ek birleşimindeki ses düşmesine kadar olan bütün ses özellik ve olayları ses bilgisi analizinde incelenir.

Harfler, seslerin yazılı olarak temsili olan sembollerdir. Farklı dillerde farklı harflerin bulunduğu bilinmektedir. Örneğin; Türkçede İngilizceden farklı olarak ç, ğ, ı, ö, ş ve ü harfleri vardır. İngilizcede ise Türkçeden farklı olarak q, w ve x harfleri yer almaktadır. Türkçede 8 ünlü ve 21 ünsüz harften oluşan alfabe kullanılır. Esasında 8 ünlü harf bulunsada konuşmada bazı ara seslerin kullanıldığı da görülmektedir. Bununla birlikte bir dilde ünlü harf sayısına bağlı olarak dilin ahengi artar [14] ve Türkçe ünlü harf sayısı bakımından zengin bir dildir [14, 15].

Ünlü ve ünsüz harfler kendi içlerinde sınıflandırılmaktadır. Türkçede ünlü harfler meydana geliş noktasına göre kalın veya ince, açıklık/kapalılık durumuna göre geniş veya dar, dudakların durumuna göre düz veya yuvarlak, uzunluk/kısalık durumuna göre normal veya kısa ünlü olarak tasnif edilmektedir [15, 16]. Ünsüz harfler ise ses tellerinin durumuna göre sert veya yumuşak ünsüzler, boğumlanma noktasına göre dudak, diş, damak veya gırtlak ünsüzleri, ses yolunun durumuna göre sürekli veya süreksiz ünsüzler olarak sınıflandırılmaktadır [17].

Türkçede gerek köklerdeki gerekse kök ile ekler arasındaki seslerin bir araya gelmesi gelişigüzel olmamakta; bu işlemler kurallar çerçevesinde meydana gelmektedir. Ses uyum kuralları diye ifade edilen bu kurallar Türkçenin kolay konuşulmasını ve ahenkli olmasını sağlar. Türkçe, dünyadaki en ahenkli 4 dil arasında gösterilmektedir [14]. Ural-Altay dil grubunda görülen büyük ünlü uyumu, kelimedeki bulunan ünlü harfleri incelik-kalınlık açısından inceler [14]. Büyük ünlü uyumunda kelimedeki ilk ünlü harf inceyse kelimenin devamındaki diğer ünlüler de ince, kalınsa kalın olmalıdır. Bir diğer uyum kuralı olan küçük ünlü uyumu ise günümüz Türkçesinde kendini belirgin olarak göstermektedir [15, 16]. Büyük ünlü uyumunun aksine bu kuralda ünlüler kelimedeki bütün ünlülerle değil kendinden sonra gelen ünlüyle ilgilendirilir; kelimedeki düz ünlüden sonra düz ünlü, yuvarlak ünlüden sonra ise dar-yuvarlak veya düz-geniş ünlü gelebilir [13, 15, 16]. Bir diğer kural olan ünsüz uyumunda kelimelerde yan yana bulunan ünsüzlerin seda bakımından birbirine uyma durumu incelenir.

Türk Dil Kurumu sözlüğüne göre hece, bir solukta söylenebilen ses veya ses birlikleri olarak tanımlanmaktadır [18] ve Türkçede hecelerle ilgili kurallar mevcuttur. Örneğin; heceler en az 1 en fazla 4 harfli olabilir, hecelerde yalnızca 1 ünlü harf bulunabilir, sadece ünsüz harflerden oluşamaz, genelde bir ünlü ile birkaç ünsüzün birleşiminden meydana gelir [14, 15]. Ayrıca, Türkçede kelime ve heceler iki veya daha fazla ünsüz harfle başlayamayacağı; kelime ve hece sonunda yan yana -lç, -lk, -lp, -lt, -nç, -nk, -nt, -rç, -rk, -rp, -rd, -rt, -st ve -şt ünsüzlerinin bulunabileceği, 3 veya daha fazla sayıda ünsüzünse bulunamayacağı; kelimedeki yan yana bulunan 3 ünsüzün ancak kelime ortasında iki heceye ait olmak üzere bulunabileceği bilinmektedir [15]. Bunlarla beraber V ünlü harfi ve C ünsüz harfi temsil etmek üzere Türkçede kullanılan hece çeşitleri şunlardır; V, VC, CV, CVC, VCC, CVCC.

2.2 Morfolojik Analiz

Biçim birim diye de ifade edilen morfem; anlamlı, görevli, anlam değiştirme veya birleştirme görevi olan, bir dilin en küçük birimini oluşturan ses veya ses topluluklarıdır. Morfolojik analizde kelimenin kök/gövdeleri ve türleri, aldıkları ekler, eklerin türleri, kelime içindeki küçük yapılar, kısacası kelimelerdeki morfemler incelenmektedir [14, 15]. Bu işlem ise morfolojik analiz diye isimlendirilmektedir.

Morfem olan ekler tek başlarına anlamı olmayan, kök/gövdelere gelerek kullanılan anlamsal vazifeli seslerdir [16]. Eklemeli diller kategorisindeki Türkçe son ekli bir dildir [15]. Farklı amaçları gerçekleştirmek üzere Türkçede yapım ve çekim ekleri vardır. Sözcüğün anlamlı, parçalanamayan en küçük birimi köktür [15, 16] ve Türkçede

kökler değişmemektedir [14, 15]. Fakat kök/gövdeler yapım eki olarak yeni anlama sahip gövdeler oluşturabilir [16]. Bununla birlikte anlamı değiştirmeyen çekim ekleri kök/gövdelerin cümle içinde kullanılmasını sağlayarak onlara işlerlik kazandırmakta, cümle içinde dil bilgisine uygun şekilde kelimelerin yer almasını sağlamaktadır [16]. Ayrıca, Türkçedeki birleşik fiil, fiilden sıfat ve zarf fiil üreten ekler bazı kaynaklarda yapım eki; bazı kaynaklarda ise ayrı bir ek olarak kabul edilmektedir.

Fiilden isim ve fiil, isimden isim ve fiil olmak üzere 4 tür yapım eki vardır [15]. Yapım ekine kıyasla daha çok kullanım alanına sahip olan, isim ve fiil çekim ekleri olmak üzere 2 sınıfa ayrılan çekim eklerinde daha fazla sayıda ek bulunmaktadır. Türkçede eklerin birbiri ardına gelmesi belirli kurallar dahilinde gerçekleşir [19]. Örneğin; kelimenin en başında kökler bulunur [13] ve Türkçede yapım ekleri kök/gövdenin hemen bitişiğinde yer alır ve kök/gövde ile yapım eki arasına çekim eki girmez, bir kelimedede birden fazla yapım veya çekim eki bulunabilir, bunların sırasında da belirli bir kural vardır, kökten sonra önce yapım ekleri, sonrasında yapım ekleri bittikten sonra çekim ekleri gelir, yapım ve çekim eklerinin de kendi içinde sıralaması vardır [15].

III. ZEMBEREK

Açık kaynak kodlu DDİ kütüphanesi olan Zemberek [20], Türk dilleri için oluşturulmuş DDİ sistemidir [21]. Kelimelerin denetlenmesi, kök/gövdelerinin ve türlerinin belirlenmesi, eklerinin tespiti, ayrıştırılması ve hecelenmesinde Zemberek kullanılabilir. Kelime denetleme, analiz öncesi bir ön işlemdir. Denetlemede başarılı olan kelimelerin çözümlenmesi yapılabilir. Fakat morfolojik analizin başlatılması, analiz öncesi ön işlemler ve çözümlenme sonrası elde edilenlerin işlenmesi için başka yazılımlara ihtiyaç vardır. Örneğin; *Visual Studio C#, Visual Basic* veya *Java*, Zemberek'le entegre şekilde çalıştırılarak bu işlemlerin gerçekleştirilmesi sağlanabilir.

Öte yandan Zemberek'in bazı eksiklikleri bulunmaktadır; rakamlarla yazılmış sayıların veya küçük harflerle yazılmış özel isimlerin çözümlenmesi yapılamamaktadır. Ayrıca Zemberek kelime bazlı çalışmaktadır. Zemberek'e metinler parçalanarak kelime kelime verilmelidir. Zemberek analiz etmek üzere kelimeyi almakta ve muhtemel bütün çözümlenmeleri sunmaktadır. Hangi çözümlenmenin seçileceğine Zemberek değil, araştırmacı karar vermelidir. Ayrıca, bazı kelimelerin çözümlenmesinde yapım eki almış kelime ayrı gövde olarak sunulmaktayken bazı kelimelerin eklerine ayrılmış şekilde birden çok çözümlenmesi sunulmaktadır. Fakat çözümlenme sonuçlarındaki en üstte bulunan çözüm genellikle aranan kök/gövdeyi işaret etmektedir. Bu ve benzeri eksik işlemlerde Zemberek'le birlikte çalışacak yazılımlar devreye girmeli, eksik işlemler yazılım yoluyla tamamlanmalıdır. Buradan hareketle Zemberek'in morfolojik analiz yapmak üzere tasarlandığı, tek başına yeterli olamayacağı, eksikliklerinin yazılımlar yoluyla tamamlanması gerektiği söylenebilir.

Alan yazında Zemberek kullanıldığı çalışmalar mevcuttur [10, 22-26]. Çalışmalarda ağırlıklı olarak Zemberek'in kelimelerin kök/gövdesinin belirlenmesi özelliğinden faydalanılmaktadır. Ayrıca, yapılan incelemede Zemberek'in ek isimleriyle bu eklerin Türkçedeki karşılıklarının ortaya konduğu bir çalışmaya rastlanmamıştır. Özellikle kelimenin aldığı çekim eklerinin belirlenmesi, Zemberek'in söz dizimi analizinde de kullanılabilmesini mümkün kılacaktır.

IV. ÇALIŞMANIN AMACI

Bu çalışma, DDİ kütüphanesi olan Zemberek'teki eklerin Türkçe dil bilgisi karşılıklarının belirlenmesi, doğal bir dil olan Türkçede yazılmış cümlelerin DDİ teknikleriyle incelenerek ses bilgisi ve morfolojik analizlerinin yapılması ve işlemler sonucu elde edilen nicel verilerin ortaya konulması amacıyla gerçekleştirilmiştir. Çalışma kapsamında aşağıdaki sorulara yanıt aranmıştır;

- Zemberek ek isimlerinin Türkçe dil bilgisindeki karşılıkları nedir?
- Nicel veriler nelerdir?
 - Kelimeler kaç harflidir?
 - Kelimeler kaç hecelidir
 - Hece türlerinin kullanım sayıları nedir?
 - Heceler kaç harflidir?
 - Kelimelerin çözümlene sayıları nedir?
 - Kelimeler kaç ek almıştır?
 - Kelimelerin aldıkları eklerin türlerine göre sayıları nedir?
 - Kelimedeki eklerin birbirlerini takip etme sayıları nedir?
 - Türlerine göre kelime sayıları nedir?
 - Ses uyum kurallarına uyma/uyumama durumuna göre kelime sayıları nedir

Çalışmanın en önemli özelliklerinden birisi Zemberek eklerinin Türkçe dilbilgisi karşılıklarının belirlenmesidir. Ve bu, birçok alanda kullanılacak veriler ihtiva eder. Örneğin; Türkçedeki yapım ve çekim ekleri ile bu eklerden hangilerinin daha çok kullanıldığının tespitinde, eklerin sıralanışının ortaya konulmasında, Büyük Dil Modellerindeki (Large Language Model) işlemlerde, anlam bilimsel (semantic) ve söz dizimsel (syntactic) analizlerde buradan elde edilecek veriler anlamlı bilgiler içerebilir. Bununla birlikte metinlerdeki hecelerin, hece tiplerinin ve hecelerin harf sayılarının belirlenmesi hesaplamalı dil bilimin yanı sıra Türkçe öğretiminde (örneğin 1.sınıf metinlerinde) önemli bir konu olan metinlerin öğrenci grubuna uygun olup olmadığının ortaya konulmasına yönelik araştırmalar için de yardımcı bilgiler barındırır.

V. MATERYAL ve METOT

Bu çalışmada, cümle düzenindeki metinsel verilerin analizi gerçekleştirilmiştir. Zemberek'le *Visual Studio* ortamında C# dilinde geliştirilen yazılım birlikte kullanılarak metinler analiz edilmiştir. Kelimelerin çözümlenmesi işlemleri için Zemberek, bunlar dışındaki tüm işlemler içinse geliştirilen yazılım kullanılmıştır.

5.1 Veri Kümesi

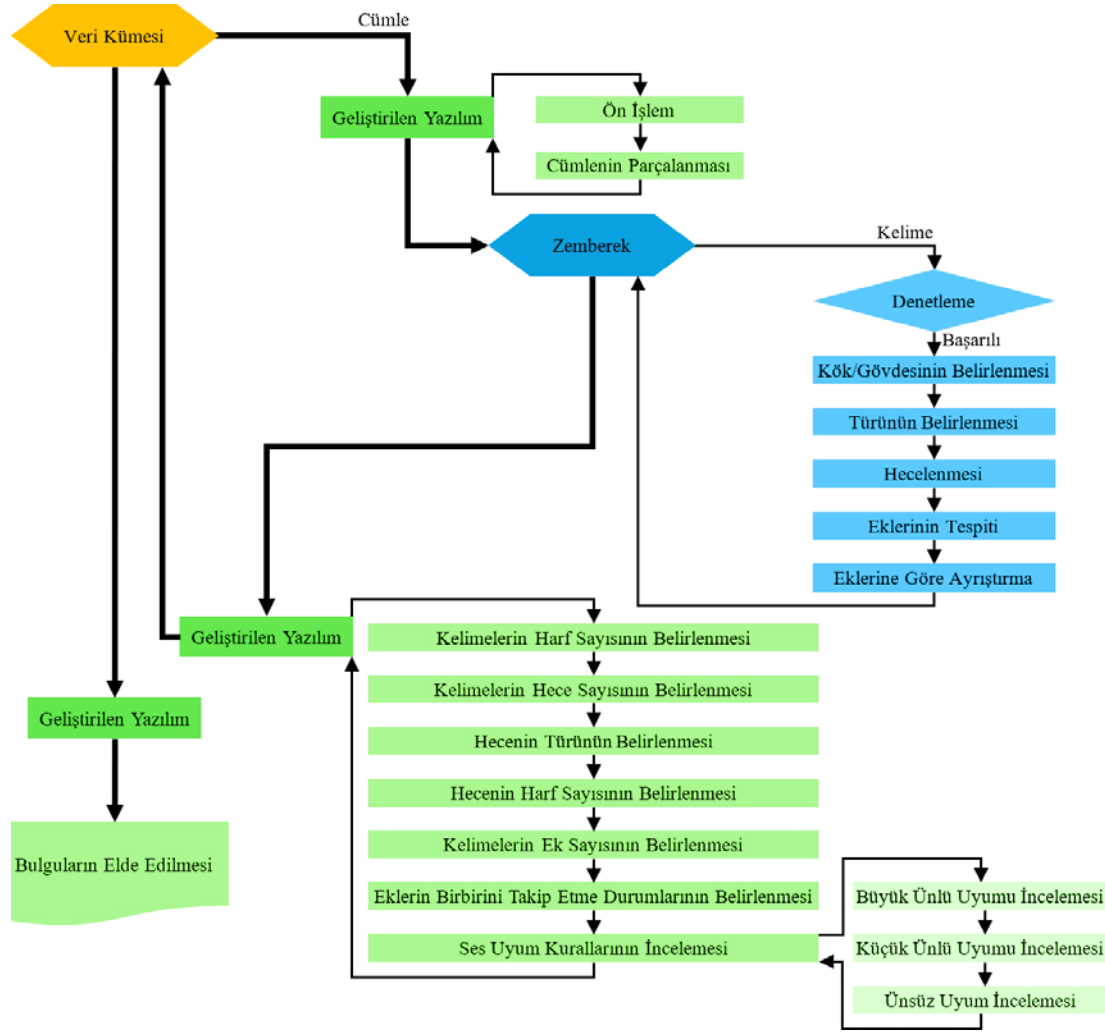
Çalışmanın veri kümesini 230 cümle oluşturmaktadır. Nicel verilerin yanı sıra Türkçede bulunan yapım eki, çekim eki ve diğer eklerin kullanımlarının DDİ yöntemleriyle ortaya konulmasının amaçlanması nedeniyle cümle düzenindeki metinler tercih edilmiştir.

5.2 Veri İşleme

Verilerin DDİ ile işlenmesinde Zemberek'le entegre şekilde çalışan, *Visual Studio* ortamında ve *C#* dilinde geliştirilen yazılımdan faydalanılmıştır. Cümle düzenindeki verilerin ön işlemden geçirilmesi, cümlelerin kelimelere parçalanması, kelimelerin harf ve hece sayılarının, hecelerın türlerinin ve harf sayılarının, kelimelerin aldıkları ek sayılarının, türlerine göre eklerin kullanım sayılarının, eklerin birbirini takip etme durumlarının, türlerine göre kelime sayılarının, kelimelerin ses uyum kuralına uyma/uymama durumlarının kontrolü ve sayıları, geliştirilen yazılımla gerçekleştirilmiştir. Kelimelerin denetlenmesi, kök/gövdelerin belirlenmesi, türlerinin saptanması, hecelenmesi, aldığı eklerin tespiti ve eklerine göre ayrıştırılması işlemlerinde ise Zemberek kullanılmıştır.

Çalışmanın işlem akış şeması Şekil 1'de gösterilmiştir;

- Veri kümesindeki 230 cümle döngüyle sisteme girdi olarak sırayla alınmaktadır.
- Her bir cümle sırasıyla işlenmek üzere geliştirilen yazılıma verilmektedir.
- Geliştirilen yazılım işlemleri;
 - Ön işlem: Cümle ön işlem sürecinden geçirilmektedir. Ön işlemde cümle içinde bulunan rakamla belirtilen sayıların yazıyla ifadesi gerçekleşmekte, ayrıca kesme işareti (') dışındaki noktalama işaretleri içerikten kaldırılmaktadır.
 - Cümlelerin parçalanması: Zemberek'e sunulmak üzere cümle içinde bulunan kelimeler boşluk karakterine göre parçalanmakta ve kelimeler elde edilmektedir.
- Zemberek işlemleri;
 - Cümleyi oluşturan kelimeler döngüyle Zemberek'e girdi olarak sırayla alınmaktadır.
 - Zemberek'le öncelikle kelimenin denetlenmesi yapılmaktadır.
 - Denetleme sonucu başarılı olan kelimenin çözümlenmesi gerçekleştirilmektedir.
- Geliştirilen yazılım işlemleri;
 - Zemberek çözümlenmesi sonrasında kelimenin harf ve hece sayıları, hecelerın türü, kelimenin ek sayıları, eklerin birbirini takip etme durumları ve ses uyum kurallarına uyma/uymama durumları belirlenmektedir.
- Geliştirilen yazılım işlemleri;
 - Veri işleme süreci ve cümleye ait döngü tamamlandıktan sonra çalışma kapsamında elde edilen bulgular elde edilmektedir.

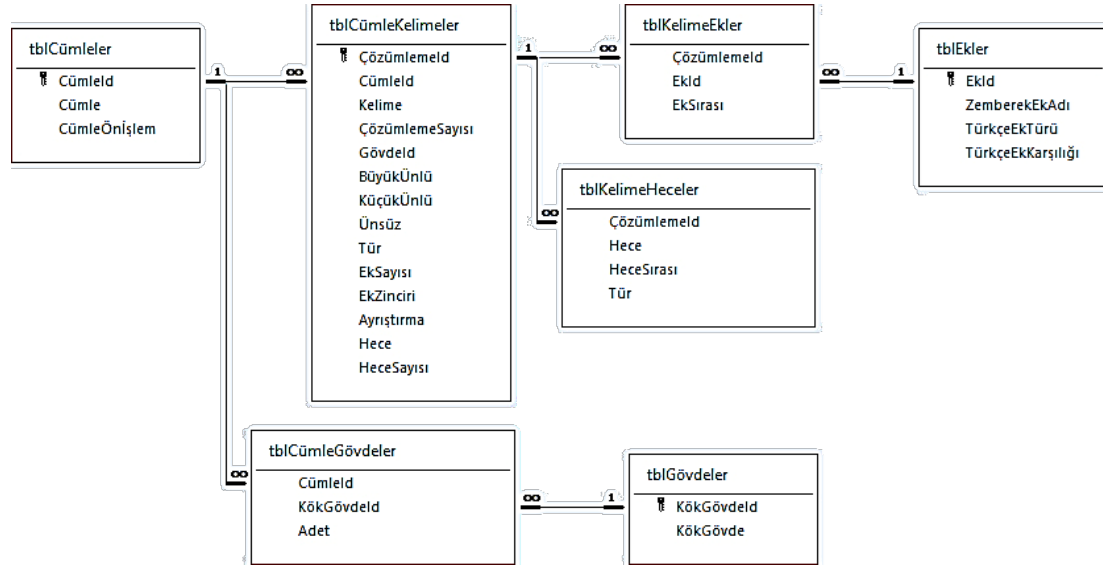


Şekil 1. İşlem akış şeması (Yeşiller geliştirilen yazılımla, maviler Zemberek'le yapılan işlemleri belirlemektedir)

Çalışmada kullanılan veri tabanına ait şema Şekil 2'de görülmektedir. Normalizasyon kurallarına ve ilişkisel veri modeline uygun olarak oluşturulmuş veri tabanında 7 tablo bulunmaktadır. Tablolar arası ilişkilerden faydalanılarak veri tabanı üzerinde çalıştırılan SQL (Structured Query Language / Yapılandırılmış Sorgu Dili) sorgularıyla çalışmaya ait verilerin elde edilmesi gerçekleştirilmiştir.

Tablolara ait açıklamalar şu şekildedir;

- tblCümleler: Veri kümesini oluşturan 230 cümlelerin ve ön işlem sonrası elde edilen formlarının tutulduğu tablodur.
- tblCümleKelimeler: Cümleleri meydana getiren kelimelerin işlenmesi sonucu elde edilen verilerinin tutulduğu tablodur.
- tblKelimeEkler: Kelimelerin aldıkları eklerle ilişkin verilerin tutulduğu tablodur.
- tblEkler: Zemberek eklerinin Türkçe dil bilgisindeki karşılıklarının, eşleşmelerinin tutulduğu tablodur.
- tblKelimeHeceler: Kelimelerin hecelerine ilişkin verilerin tutulduğu tablodur.
- tblCümleGövdeleler: Kelimelerin kök/gövdeleleri ile onların cümle içindeki kullanım sayılarının tutulduğu tablodur.
- tblGövdeleler: Ayrık (unique-benzersiz) kök/gövdelelerin tutulduğu tablodur.



Şekil 2. Veri tabanı şeması

Tablolara ait açıklamaları ve Şekil 2’de şeması verilen veri tabanına girilmiş verilerin örneği Şekil 3’te görülmektedir. 230 cümleden temsili olarak yalnızca 3 tanesiyle işlemler gerçekleştirilmiş ve veriler veri tabanına aşağıdaki şekilde kaydedilmiştir. Diğer cümlelere ait işlemler de benzer şekilde veri tabanında tutulmuştur. Bunlarla birlikte Zemberek eklerinin yer aldığı tblEkler tablosunda, 130 Zemberek ekinden örnek olarak 50 tanesi gösterilmiştir.

CümleId	Cümle	CümleÖnişlem
1	Benim gözüm yeşildir.	Benim gözüm yeşildir.
2	0 çocuk kim?	0 çocuk kim.
3	Pazartesi okul başlıyor.	Pazartesi okul başlıyor.

CümleId	KökGövdeld	Adet
1	1	1
1	2	1
1	3	1
1	4	1
1	5	1
1	6	1
1	7	1
1	8	1
1	9	1
1	10	1

KökGövdeld	KökGövdeld
1	ben
2	göz
3	renk
4	yeşil
5	0
6	çocuk
7	kim
8	pazartesi
9	okul
10	başlamak

CümleId	Kelime	ÇözümlemeSayısı	Gövdeld	Büyüklünlü	KüçükÜnlü	Ünsüz	Tür	EkSayısı	EkZinciri	Ayırıştırma	Hece	HeceSayısı
1	Benim	3	1	1	0	1	ZAMİR	2	ZAMİR_KOK, ZAMİR_SAHİPLİK_IM	ben im	be nim	2
1	göz	1	2	1	0	1	İSİM	1	İSİM_KOK	göz	göz	1
1	renğim	2	3	1	0	1	İSİM	2	İSİM_KOK, İSİM_SAHİPLİK_BEN_IM	renk im	ren gim	2
1	yeşildir	1	4	1	0	1	SIFAT	2	İSİM_KOK, İSİM_TANIMLAMA_DIR	yeşil dir	ye şil dir	3
1	0	1	5	1	0	1	ZAMİR	1	ZAMİR_KOK	0	0	1
1	çocuk	1	6	1	0	1	İSİM	1	İSİM_KOK	çocuk	çö cük	2
1	kim	2	7	1	0	1	İSİM	1	İSİM_KOK	kim	kim	1
1	pazartesi	1	8	1	0	1	İSİM	1	İSİM_KOK	pazartesi	pa zar te si	4
1	okul	1	9	1	0	1	İSİM	1	İSİM_KOK	okul	o kul	1
1	başlıyor	2	10	1	0	1	FİL	2	FİL_KOK, FİL_SİMOKI;ZAMAN_YOR	başlıyor	baş lıyor	3

EkId	ZemberekEKAdı	TürkçeEK Türü	TürkçeEK Karşılığı
0	BAGLAC_KOK		
1	EDAT_KOK		
2	FİL_KOK		
3	GENL_KOK		
4	İMEK_KOK		
5	İSİM_KOK		
6	OZEL_KOK		
7	SAYI_KOK		
8	SORU_KOK	Çekim Eki	Soru Eki
9	ÜNLEM_KOK		
10	YANKI_KOK		
11	ZAMAN_KOK		
12	ZARF_KOK		
13	BOS_EK		
14	FİL_BELIRTEME_DIK	Diğer Ekler	Fil-Şifaf Fil
15	FİL_BERABERLIK_IS	Yapım Eki	Fil-ŞFil
16	FİL_BERL_IDI	Diğer Ekler	Fil-ŞZarf Fil
17	FİL_DEVAMLILIK_DIKCE	Diğer Ekler	Fil-ŞZarf Fil
18	FİL_DONUSUM_ECKE	Diğer Ekler	Fil-ŞŞifaf Fil
19	FİL_DONUSUM_EN	Diğer Ekler	Fil-ŞŞifaf Fil
20	FİL_DONUSUM_ESI	Diğer Ekler	Fil-ŞŞifaf Fil
21	FİL_DONUSUM_EKCE	Diğer Ekler	Fil-ŞŞifaf Fil
22	FİL_DONUSUM_ESIYE	Diğer Ekler	Fil-ŞZarf Fil
23	FİL_DONUSUM_IK	Yapım Eki	Fil-Şİsim
24	FİL_DONUSUM_ILU		
25	FİL_DONUSUM_ILM	Yapım Eki	Fil-Şİsim
26	FİL_DONUSUM_INTI	Yapım Eki	Fil-Şİsim
27	FİL_DONUSUM_IS	Yapım Eki	Fil-Şİsim
28	FİL_DONUSUM_ME	Yapım Eki	Fil-Şİsim
29	FİL_DONUSUM_MEZ	Yapım Eki	Fil-Şİsim
30	FİL_DONUSUM_MIS	Yapım Eki	Fil-Şİsim
31	FİL_EDUGEN_IL	Yapım Eki	Fil-ŞFil
32	FİL_EDUGENESKI_N	Yapım Eki	Fil-ŞFil
33	FİL_EMIR_O_SIN	Çekim Eki	Tasarlama Kipi (Emir)
34	FİL_EMIR_ONKAD_SINLER	Çekim Eki	Tasarlama Kipi (Emir)
35	FİL_EMIR_SIZ_IN	Çekim Eki	Tasarlama Kipi (Emir)
36	FİL_EMIR_SIZRESMI_NIZ	Çekim Eki	Tasarlama Kipi (Emir)
37	FİL_ETTINGEN_TEKRAR_T	Yapım Eki	Fil-ŞFil
38	FİL_ETTINGEN_TIS	Yapım Eki	Fil-ŞFil
39	FİL_GECMISZAMAN_DI	Çekim Eki	Zaman (Bildirme) Kipi (Geçmiş)
40	FİL_GECMISZAMAN_MIS	Çekim Eki	Zaman (Bildirme) Kipi (Geçmiş)
41	FİL_GELERKIZAMAN_ECKE	Çekim Eki	Zaman (Bildirme) Kipi (Gelecek)
42	FİL_GELERKIZAMAN_IR	Çekim Eki	Zaman (Bildirme) Kipi (Gelecek)
43	FİL_GILB_CESINE	Diğer Ekler	Fil-ŞZarf Fil
44	FİL_IMSI_IP	Diğer Ekler	Fil-ŞZarf Fil
45	FİL_ISTEK_E	Çekim Eki	Tasarlama Kipi (İstek)
46	FİL_ISTEK_SENE	Çekim Eki	Tasarlama Kipi (Dilek-Şart)
47	FİL_ISTEK_SENZE	Çekim Eki	Tasarlama Kipi (Dilek-Şart)
48	FİL_KISI_BEN	Çekim Eki	Şahıs Eki
49	FİL_KISI_BIZ	Çekim Eki	Şahıs Eki
50	FİL_KISI_O		

CümleId	Hece	HeceSırası	Tür
1	be	1	CV
1	ni	2	CV
1	im	3	CV
1	ren	1	CV
1	gim	2	CV
1	ye	1	CV
1	şil	2	CV
1	dir	3	CV
1	o	1	V
1	yo	1	CV
1	çuk	2	CV
1	kim	1	CV
1	pa	1	CV
1	zar	2	CV
1	pa	3	CV
1	si	4	CV
1	o	1	V
1	kul	2	CV
1	baş	1	CV
1	şil	2	CV
1	yor	3	CV

Şekil 3. Veri tabanında kayıtlı veriler

VI. BULGULAR VE TARTIŞMA

Bu bölümde sunulan veriler 230 cümle ve cümleleri oluşturan 744 kelimenin analizinden elde edilmiştir. Öncelikle, Zemberek ek adlarının Türkçe dil bilgisi karşılıkları örneklerle verilmiş, sonrasında ise nicel verilere ait bulgular tablolarda sunulmuştur.

6.1 Zemberek Ek İsimlerin Türkçe Dil Bilgisi Karşılıkları

Zemberek'te toplam 130 ek adı bulunmaktadır. Bunlardan 1 tanesi BOS_EK, 13 tanesiye FIIL_KOK, ISIM_KOK, EDAT_KOK gibi kelime türünü de ifade eden kök adlarıdır. Bunlarla birlikte eklerin 39 tanesi yapım eki, 8 tanesi birleşik fiil, 5 tanesi fiilden sıfat fiil türeten, 9 tanesi fiilden zarf fiil türeten ek iken 46 tanesi çekim ekidir. Zemberek çözümlenmeleri incelendiğinde 13 kökten biri olan SORU_KOK, kök olmasına karşın çekim eklerinden soru ekinde yer alması gerektiği belirlenmiştir. Öte yandan Zemberek ek listesinde yer alan 10 ekin kullanımına yapılan analizde rastlanmamıştır.

Zemberek yapım eki almış kelimeleri her zaman ayrı bir gövde olarak sunmayabilmektedir. Örneğin; yapım eki almış *öğretmen* kelimesi *öğretmen* olarak doğru şekilde çözümlenirken; *bayramlaştı* kelimesinin kök/gövdesi *bayram* olarak çözümlenmiştir. Oysaki *bayramlaştı* kelimesinde yapım ekleri bulunmaktadır ve bu kelimenin gövdesi *bayramlaş(mak)* olmalıdır. Kelimenin Zemberek çözümlenmesindeki ek zincirinde "ISIM_KOK, ISIM_DONUSUM_LE, FIIL_BERABERLIK_IS, FIIL_GECMISZAMAN_DI" eklerinin bulunduğu, bunlardan ISIM_DONUSUM_LE ve FIIL_BERABERLIK_IS eklerinin yapım eki olduğu, kelimenin *bayram-la-ş-tı* olarak ayrıştırıldığı, buna göre *bayram* köküne *la* ve *ş* eklenerek *bayramlaş(mak)* olarak kullanılması gerektiği sonucuna ulaşılmıştır. Bu sebeple eğer kelimenin yapım eki almış gövdesine ulaşılacak isteniyorsa Zemberek ek zinciri de incelenmeli, ek zincirinde yapım eki olduğu yere kadar ayrıştırmadaki ekler kök/gövdeye eklenmelidir. Böylece kelimelerin kök/gövdelerinin doğru tespit edilmesi sağlanmış olunacaktır.

Zemberek'teki yapım eklerinin Türkçe dil bilgisindeki karşılıkları, ekin hangi türden yapım eki olduğu ve ek kullanımına ilişkin örnek kelime ayrıştırmasıyla birlikte Tablo 1'de verilmiştir. Fiilden fiil türeten 7, isim türeden 11 ek varken isimden isim türeten 18, fiil türeten 3 ek vardır.

Tablo 1. Zemberek ek adlarının Türkçe dil bilgisindeki karşılıkları (yapım ekleri)

Zemberek Ek Adı	Türkçe Dil Bilgisi Karşılığı	Kelime	Ayrıştırma
FIIL_BERABERLIK_IS		bakışmak	bak <i>ış</i> mak
FIIL_EDILGEN_IL		bakılır	bak <i>ıl</i> ır
FIIL_EDILGENSESLI_N		seslenmiş	sesle <i>n</i> miş
FIIL_ETTIRGEN_TIR	Fiilden Fiil	baktırmak	bak <i>tır</i> mak
FIIL_ETTIRGEN_TEKRAR_T		baktırtmak	bak <i>tır t</i> mak
FIIL_OLDURGAN_T		yükseltmiş	yüksel <i>t</i> miş
FIIL_OLUMSUZLUK_ME		bakmadı	bak <i>ma</i> dı
FIIL_DONUSUMИК		ayrılık	ayrıl <i>ık</i>
FIIL_DONUSUM_İM		doyum	doy <i>um</i>
FIIL_DONUSUM_İNТI		bozuntu	boz <i>untu</i>
FIIL_DONUSUM_İS		kurtuluş	kurtul <i>uş</i>
FIIL_DONUSUM_ME		sevmenin	sev <i>me</i> nin
FIIL_DONUSUM_MEZ	Fiilden İsim	sevilmey	sev <i>il mez</i>
FIIL_DONUSUM_MIS		sevilmiş	sev <i>il miş</i>
FIIL_MASTAR_CE		kovalamaca	kovala <i>ma ca</i>
FIIL_MASTAR_MEK		sevilmek	sev <i>il mek</i>
FIIL_TANIMLAMA_İCİ		üzücü	üz <i>ücü</i>
FIIL_ZAMAN_İNCE		sevince	sev <i>ince</i>
ISIM_ANDIRMA_İMSİ		mavimsi	mavi <i>msi</i>
ISIM_ANDIRMA_Sİ		adamsı	adam <i>sı</i>
ISIM_BULUNMA_Lİ		köylüleri	köy <i>lü</i> ler i
ISIM_BULUNMA_LİK		yolculuk	yolcu <i>luk</i>
ISIM_DURUM_LİK		sabırsızlık	sabır <i>sızlık</i>
ISIM_GİBİ_CE		irice	iri <i>ce</i>
ISIM_ILGİ_Cİ		yardımcı	yardım <i>cı</i>
ISIM_ILISKİLSEL		bedensel	beden <i>sel</i>
ISIM_KUCULTME_CEGİZ	İsimden İsim	adamcağız	adam <i>cağız</i>
ISIM_KUCULTME_CİK		küçükük	küçük <i>cük</i>
ISIM_TARAFINDAN_CE		bence	ben <i>ce</i>
ISIM_YOKLUK_SİZ		kaygısız	kaygı <i>sız</i>
SAYI_KOSE_GEN		üçgen	üç <i>gen</i>
SAYI_SIRA_İNСİ		ikinci	iki <i>nci</i>
SAYI_TOPLULUK_İZ		beşiz	beş <i>iz</i>
SAYI_ULESTİRME_ER		ikişer	iki <i>şer</i>
YANKI_DONUSUM_Tİ		tıkırtıyı	tıkır <i>tı</i> yı
ZAMAN_BELİRTME_Kİ		sonraki	sonra <i>ki</i>
ISIM_DONUSUM_LE		adımla	adım <i>la</i>
ISIM_DONUSUM_LES	İsimden Fiil	silikleşti	sil <i>ik leş</i> ti
YANKI_DONUSUM_DA		fısıldadığını	fısıll <i>da</i> dık ın ı

* Ayrıştırma sütunundaki koyu olan kısımlar, ilgili ekin kelime içindeki yerini ifade etmektedir.

Tablo 2’de Türkçede yapım eki olduğu veya olmadığıyla kesin bir yargı bulunmayan ekler görülmektedir. Bu eklerden 8 tanesi birleşik fiil iken 5 tanesi fiilden sıfat fiil, 9 tanesiye fiilden zarf fiil türetmek amacıyla kullanılmaktadır.

Tablo 2. Zemberek ek adlarının Türkçe dil bilgisindeki karşılıkları (diğer ekler)

Zemberek Ek Adı	Türkçe Dil Bilgisi Karşılığı	Kelime	Ayrıştırma	
FIIL_SURERLIK_EDUR	Birleşik Fiil	sevinedursun	sevin <i>edur</i> sun	
FIIL_SURERLIK_EGEL		alışılagelmiş	alış ıl <i>agel</i> miş	
FIIL_SURERLIK_EGOR		başlamayagörsün	başla ma <i>yagör</i> sün	
FIIL_SURERLIK_EKAL		uyuyakaldı	uyu <i>yakal</i> dı	
FIIL_TEZLIK_IVER		yapıver	yap <i>ıver</i>	
FIIL_YAKLASMA_AYAZ		düşeyazdı	düş <i>eyaz</i> dı	
FIIL_YETENEK_EBİL		ölebilir	öl <i>ebil</i> ir	
FIIL_YETERSİZLIK_E		alamaz	al <i>a</i> ma z	
FIIL_BELIRTME_DİK		Fiilden Sıfat Fiil	yaptığı	yap <i>tık</i> ı
FIIL_DONUSUM_ECEK			vereceği	ver <i>ecek</i> i
FIIL_DONUSUM_EN	olan		ol <i>an</i>	
FIIL_DONUSUM_ESİ	öpülesi		öp ül <i>esi</i>	
FIIL_DONUSUM_ESİCE	kopasıca		kop <i>asca</i>	
FIIL_BERİ_ELI	Fiilden Zarf Fiil	ayrılalı	ayrıl <i>alı</i>	
FIIL_DEVAMLILIK_DİKCE		doldukça	dol <i>dukça</i>	
FIIL_DONUSUM_ESİYE		öldüresiye	öldür <i>esiye</i>	
FIIL_GIBI_CESİNE		ağlarcasına	ağla r <i>casına</i>	
FIIL_IMSI_IP		aşıp	aş <i>ıp</i>	
FIIL_OLUMSUZLUK_DEN		durmadan	dur ma <i>dan</i>	
FIIL_OLUMSUZLUK_SİZİN		aldırmaksızın	aldır mak <i>sızın</i>	
FIIL_SUREKLİLİK_EREK		giderek	git <i>erek</i>	
IMEK_ZAMAN_KEN		dönerken	dön er <i>ken</i>	

* Ayrıştırma sütunundaki koyu olan kısımlar, ilgili ekin kelime içindeki yerini ifade etmektedir.

Bu çalışmada çokluk eki diye ifade edilen ekin çoğul eki, hal ekinin durum eki, iyelik ekinin aitlik eki olarak isimlendirilmesi gibi aynı çekim eklerinin farklı kaynaklarda farklı şekillerde isimlendirilebildiği görülmektedir. Çekim eklerinin Zemberek'teki isimleri ile Türkçe dil bilgisindeki karşılıkları eşleştirilerek Tablo 3'te verilmiştir. Çokluk ekinde 2, ekeylemede 5, hal ekinde 6, iyelik ekinde 10, soru ekinde 1, şahıs ekinde 5, tasarlama kipinde 10 ve zaman kipinde 7 olmak üzere toplamda 46 çekim eki bulunmaktadır.

Anlam değiştirmeyen, eklendiği kelimenin cümle içinde yer almasını sağlayan ve cümledeki kelimelerin birbirlerinin durumlarına göre çekimlenmesini sağlayan çekim ekleri, kelimelerde en sonda yer alır. Dolayısıyla ek incelemelerinde önce kök/gövde, ardından yapım ekleri ve son olarak da çekim ekleri araştırılmalıdır. Cümle içindeki kelimeleri bağlama ve onların bir arada kullanılmasını sağlama görevi nedeniyle kelimelerin aldığı çekim eklerinin belirlenmesi özellikle söz dizimsel analiz yapılan çalışmalarda önem taşımaktadır.

Tablo 3. Zemberek ek adlarının Türkçe dil bilgisindeki karşılıkları (çekim ekleri)

Zemberek Ek Adı	Türkçe Dil Bilgisi Karşılığı	Kelime	Ayrıştırma	
ISIM_COGUL_LER	Çokluk Eki	bitkiler	bitki <i>ler</i>	
ISIM_KISI_ONLAR_LER		görenler	gör en <i>ler</i>	
ISIM_KISI_BEN_IM	Ekeylem	şanslıyım	şans lı <i>yım</i>	
ISIM_KISI_SEN_SIN		şanslısın	şans lı <i>sın</i>	
ISIM_KISI_BIZ_IZ		şanslıyız	şans lı <i>ız</i>	
ISIM_KISI_SIZ_SINIZ		şanslısınız	şans lı <i>sınız</i>	
ISIM_TANIMLAMA_DIR		şanslıdır	şans lı <i>dır</i>	
ISIM_BELIRTME_I		Belirtme	oğlu	oğul <i>u</i>
ISIM_KALMA_DE	Hal Eki	Bulunma	pazarda	
SAYI_KESIR_DE		binde	bin <i>de</i>	
ISIM_CIKMA_DEN		Uzaklaşma	oradan	ora <i>dan</i>
ISIM_BIRLIKTELİK_LE		Vasıta	kalemle	kalem <i>le</i>
ISIM_YONELME_E		Yönelme	avcıya	avcı <i>ya</i>
ISIM_SAHİPLİK_BEN_IM		İyelik Eki	evim	evi <i>m</i>
ISIM_SAHİPLİK_SEN_IN	evin		ev <i>in</i>	
ISIM_SAHİPLİK_O_I	evi		ev <i>i</i>	
ISIM_SAHİPLİK_BIZ_IMIZ	evimiz		ev <i>imiz</i>	
ISIM_SAHİPLİK_SIZ_INIZ	eviniz		ev <i>iniz</i>	
ISIM_SAHİPLİK_ONLAR_LERI	evleri		ev <i>leri</i>	
ZAMIR_SAHİPLİK_IM	benim		ben <i>im</i>	
ISIM_BULUNMA_KI	evdeki		ev de <i>ki</i>	
ISIM_TAMLAMA_I	ihtiyacı		ihtiyaç <i>ı</i>	
ISIM_TAMLAMA_IN	ihtiyacın		ihtiyaç <i>ın</i>	
SORU_KOK	Soru Eki		Ben mi?	ben <i>mi</i>
FIIL_KISI_BEN	Şahıs Eki		yaptım	yap tı <i>m</i>
FIIL_KISI_SEN		yaparsın	yap ar <i>sın</i>	
FIIL_KISI_BIZ		yaparız	yap ar <i>ız</i>	
FIIL_KISI_SIZ		yaptınız	yap tı <i>nız</i>	
FIIL_KISI_ONLAR		yaparlar	yap ar <i>lar</i>	
FIIL_EMIR_O_SIN		Emir	arasın	ara <i>sın</i>
FIIL_EMIR_ONLAR_SINLER	arasınlar		ara <i>sınlar</i>	
FIIL_EMIR_SIZ_IN	arayın		ara <i>yın</i>	
FIIL_EMIR_SIZRESMI_INIZ	aramayınız		ara ma <i>yınız</i>	
FIIL_ISTEK_E	İstek		gideyim	git <i>e yim</i>
FIIL_ISTEK_SENE	Dilek-Şart		alsana	al <i>sana</i>
FIIL_ISTEK_SENIZE		alsanıza	al <i>sanıza</i>	
FIIL_SART_SE		alsa	al <i>sa</i>	
IMEK_SART_SE		alırsa	al ır <i>sa</i>	
FIIL_ZORUNLULUK_MELI		Gereklilik	olmalı	ol <i>malı</i>
FIIL_GECMISZAMAN_DI		Zaman (Bildirme) Kipi	Geçmiş	geldim
FIIL_GECMISZAMAN_MIS	gelmiş		gel <i>miş</i>	
FIIL_GELECEKZAMAN_ECEK	Gelecek		geleceğim	gel <i>ecek im</i>
FIIL_SIMDIKIZAMAN_IYOR	Şimdiki		geliyor	gel <i>iyor</i>
FIIL_GENISZAMAN_IR	Geniş		gelir	gel <i>ir</i>
IMEK_RIVAYET_MIS	Öğrenilen Geçmiş		gelecekti	gel ecek <i>miş</i>
IMEK_HIKAYE_DI	Görülen Zaman	gelecekti	gel ecek <i>ti</i>	

* Ayrıştırma sütunundaki koyu olan kısımlar, ilgili ekin kelime içindeki yerini ifade etmektedir.

6.2 Nicel Veriler

Harf sayısına göre kelime sayıları Tablo 4'te verilmiştir. Harf sayılarının belirlenmesinde kelimelerdeki noktalama işaretleri kaldırılmıştır (' . ? !). Kelimeler toplam 3945 ve ortalama 5.30 harflidir. Kelime havuzunda en az 1, 12 ve 13 harfli; en çok ise 5 harfli kelimeler bulunmaktadır. Veri kümesindeki en uzun kelime *dikdörtgendir* kelimesidir. Kelimelerin %76'sı 3-7 harflidir.

Tablo 4. Harf sayısına göre kelime sayıları

Harf Sayısı	Kelime Sayısı
1	1
2	57
3	137
4	68
5	172
6	97
7	92
8	53
9	41
10	21
11	3
12	1
13	1

Hece sayısına göre kelime sayıları Tablo 5'te görülmektedir. Kelimeler toplam 1683 hecelidir. Kelimelerin ortalama hece sayısı ise 2.26'dır. Veri kümesini en az 0 ve 5 heceli, en çok 2 heceli kelimeler oluşturmaktadır. En çok heceye *a-ğa-be-yim-le* ve *bi-sik-le-ti-mi* kelimeleri sahiptir. Bunlarla birlikte 0 heceli kelime de tespit edilmiştir. 0 heceli olan *spor* kelimesinin Zemberek denetlemesinden geçtiği, kökünün *spor* olarak belirlendiği fakat hecelenemediği görülmüştür. Bu kelimenin Türkçenin özelliklerinden olan kelime ve heceler başında 2 ünsüzün yan yana bulunamayacağı kuralına aykırı olduğu saptanmıştır.

Tablo 5. Hece sayısına göre kelime sayıları

Hece Sayısı	Kelime Sayısı
0	2
1	152
2	317
3	197
4	74
5	2

V, VC, CV, CVC, VCC ve CVCC olmasına göre hece türlerinin sayıları Tablo 6'da sunulmuştur. Türkçede var olan ve ünlü-ünsüz-ünsüz harf birleşiminden meydana gelen VCC türünden bir heceye veri kümesinde rastlanmadığı; en çok ünsüz-ünlü harf birleşiminden oluşan CV hece türünün bulunduğu belirlenmiştir. Öte yandan Türkçedeki hecelerde görülmeyen ünsüz-ünsüz-ünlü harf birleşiminden oluşan CCV tipine ait 1 kelime, ünsüz-ünsüz-ünlü-ünsüz harf birleşiminden oluşan CCVC hece tipine ait 2 kelime kullanıldığı saptanmıştır. CCV tipindeki heceye sahip *sporu* kelimesi Zemberek denetlemesinden geçmiş, kök/gövdesi *spor* olarak belirlenmiş ve *spo-ru* olarak hecelenmiştir. CCVC tipindeki heceye sahip olan *spor* kelimesi de Zemberek denetlemesinden

geçmiş, kök/gövdesi ve hecesi *spor* olarak tespit edilmiştir. Esasında *spor* ve *spo* hecelerinin, Türkçedeki hecelerin 2 ünsüz harfle başlayamayacağı kuralına aykırı olmalarına karşın Zemberek tarafından hecelerin üretilebildiği gözlenmiştir.

Tablo 6. Türüne göre hece sayıları

Hece Türü	Hece Sayısı
V	105
VC	74
CV	839
CVC	653
VCC	-
CVCC	11
Diğer (CCV)	1
Diğer (CCVC)	2

* V: ünlü harf, C: ünsüz harf

Hecelerin harf sayısına göre sayılarının gösterildiği Tablo 7 incelendiğinde hecelerin %93'ünün 2-3 harften oluştuğu, 4 harfli hece sayısının %1'in altında olduğu, hecelerin ortalama 2.34 harften meydana geldiği görülmüştür.

Tablo 7. Harf sayısına göre hece sayıları

Harf Sayısı	Hece Sayısı
1	105
2	913
3	654
4	13

Zemberek işlemek üzere aldığı kelimenin olası tüm çözümlerini kullanıcıya sunmaktadır. Özellikle ek alan kelimelerde birden fazla çözümlenme Zemberek tarafından sunulmaktadır. Fakat hangi çözümlenmenin aranan çözümlenme olduğuna araştırmacı dikkatli şekilde inceleyerek karar vermelidir. Çözümlenme sayılarına göre kelime sayıları Tablo 8'de verilmiştir. Kelimelerin %67'sinin 1 çözümlenmeli olması, kök/gövde şeklinde olduklarını ve muhtemelen yapım veya çekim almadıklarına ilişkin bilgi vermektedir. 1 çözümlenmeli kelime sayısının oranının yüksekliği, araştırmacıların hangi çözümlenmenin aranan çözümlenme olduğunu belirlemeleri açısından kolaylık sağlayacaktır. Kelimelerin %96'sının 1-3 çözümlenmeye sahip olduğu, 5-7 çözümlenmeli kelime oranı %2'den az olduğu gözlenmiştir.

Tablo 8. Çözümlenme sayısına göre kelime sayıları

Çözümlenme Sayısı	Kelime Sayısı
1	575
2	169
3	73
4	24
5	6
6	5
7	1

Türkçede çekim eki olan *mi* soru eki, cümlelerde ayrı yazılmaktadır. Fakat kelimelerin aldıkları ek sayılarının tespitinde soru eki ayrı bir kelime olarak değil; önündeki kelimenin eki olarak işleme alınmıştır. Bu bilgiler ışığında Tablo 9'a göre kelimelerin en fazla 3 ek aldığı, %50'sinin hiçbir ek almadan kullanıldığı ve 1 ekli kelime oranının %36 olduğu belirlenmiştir.

Tablo 9. Ek sayısına göre kelime sayıları

Ek Sayısı	Kelime Sayısı
0	371
1	268
2	86
3	19

Veri kümesindeki 230 cümlelerin analizi neticesinde cümlelerdeki kelimelerde kullanılan yapım eki, diğer ekler ve çekim eklerinin kullanım sayıları Tablo 10'da verilmiştir. Yapım eklerinden en çok fiilden fiil ve isimden isim türetenlerin, diğer eklerden birleşik fiillerin, çekim eklerindense zaman kipinin ve iyelik ekinin kullanıldıkları görülmüştür. Tüm ekler birlikte değerlendirildiğinde çekim eklerinin yapım ve diğer eklerden çok daha fazla kullanıldığı gözlenmiştir; çekim eklerinin toplam kullanım oranı %91, yapım eklerinin %7 ve diğer eklerin kullanım oranı %2'dir. Öte yandan yapım eklerinden isimden fiil türeten ve diğer eklerden fiilden zarf fiil dönüşümü yapan ek kullanımına rastlanmamıştır. Ayrıca, Zemberek'in yapım eki almış bazı kelimelerin çözümlemelerinde yapım eki almış kelimeyi bazen ayrı bir gövde olarak bazen de kök/gövde ve yapım eklerini vererek sunması nedeniyle, yapım eklerinin kullanım sayıları az olabilir.

Tablo 10. Türlerine göre eklerin kullanım sayıları

Ek Türü	Ek Adı	Kullanım Sayısı
Yapım eki	Fiilden fiil	17
	Fiilden isim	5
	İsimden isim	14
Diğer ekler	Birleşik fiil	7
	Fiilden sıfat fiil	3
Çekim eki	Çokluk eki	2
	Ekeylem	20
	Hal eki	85
	İyelik eki	119
	Soru eki	25
	Şahıs eki	58
	Tasarlama kipi	2
Zaman kipi	140	

Eklerin birbirlerini takip etme durumlarını ortaya koymak amacıyla, hangi ekten sonra hangi ekin geldiği belirlenerek Tablo 11 oluşturulmuştur. Buna göre fiilden fiil türeten yapım ekinden sonra yalnızca zaman kipinin, fiilden isim türeten yapım ekinden sonra isimden isim türeten yapım eki veya hal ekinin; isimden isim türeten yapım ekinden sonra ekeylem, iyelik eki veya soru ekinin; birleşik fiilden sonra yalnızca zaman kipinin, fiilden sıfat fiil türeten yapım ekinden sonra yalnızca iyelik ekinin geldiği; buna karşın yapım ekinden sonra yapım ekinin gelmediği gözlenmiştir. Çekim eklerinin durumu incelendiğinde hal ekinden sonra yalnızca çokluk ekinin; iyelik ekinden sonra ekeylem, hal, iyelik ve soru ekinin; soru ekinden sonra yalnızca ekeylemin, şahıs ekinden sonra

yalnızca soru ekinin, tasarlama kipinden sonra yalnızca şahıs ekinin, zaman kipinden sonra ise ekeylem, soru eki ve şahıs ekinin geldiği saptanmıştır.

Tablo 11. Eklerin birbirlerini takip sayıları

Ek Türü	Ek Adı	Yapım Eki			Diğer Ekler						Çekim Eki		
		-	İsimden İsim	Çokluk Eki	Ekeylem	Hal Eki	İyelik Eki	Soru Eki	Şahıs Eki	Zaman Kipi			
Yapım Eki	Fiilden Fiil	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	11	
	Fiilden İsim	-	2	-	-	1	-	-	-	-	-	-	
	İsimden İsim	-	-	-	3	-	3	1	-	-	-	-	
Diğer Ekler	Birleşik Fiil	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	2	
	Fiilden Sıfat Fiil	-	-	-	-	-	3	-	-	-	-	-	
Çekim Eki	Hal Eki	-	-	1	-	-	-	-	-	-	-	-	
	İyelik Eki	-	-	-	1	18	2	1	-	-	-	-	
	Soru Eki	-	-	-	1	-	-	-	-	-	-	-	
	Şahıs Eki	-	-	-	-	-	-	7	-	-	-	-	
	Tasarlama Kipi	-	-	-	-	-	-	-	-	2	-	-	
	Zaman Kipi	-	-	-	1	-	-	8	55	-	-	-	

Türlerine göre kelime sayılarının verildiği Tablo 12'ye göre, en az edat, en fazla isim türünden kelime bulunmaktadır. İsim türünden kelimelerin fazla olması Türkçenin bir özelliğidir. Fakat bunun başka bir sebebi olarak, Zemberek'in bazı edat, bağlaç ve soru ifade eden kelimelerin türlerini isim olarak belirlemesi gösterilebilir.

Tablo 12. Türlerine göre kelime sayıları

Tür	Kelime Sayısı
Edat	1
Fiil	192
İsim	337
Özel	10
Sayı	20
Sıfat	100
Soru	23
Zaman	21
Zamir	40

Tablo 13'te ses uyum kurallarına uyan/uymayan kelime sayıları sunulmuştur. Kelimelerin %81'inin büyük ünlü, %91'inin küçük ünlü ve %99'ununsa ünsüz uyumuna uyduğu belirlenmiştir. Öte yandan kelimelerin %76'sının büyük ve küçük ünlü uyumuna birden, %81'inin büyük ünlü ve ünsüz uyumuna birden, %90'ının küçük ünlü ve ünsüz uyumuna birden, %75'ininse her üçüne birden uyduğu tespit edilmiştir.

Tablo 13. Ses uyum kurallarına göre kelime sayıları

Ses Uyum Kuralı	Uyan/Uymayan	Kelime Sayısı
Büyük Ünlü Uyumu	Uyan	606
	Uymayan	138
Küçük Ünlü Uyumu	Uyan	675
	Uymayan	69
Ünsüz Uyumu	Uyan	738
	Uymayan	6

VII. SONUÇLAR

Bu çalışmada 230 Türkçe cümle DDİ teknikleriyle analiz edilmiştir. Cümleleri oluşturan kelimelerin ses bilgisi ve morfolojik incelemelerinin yanı sıra DDİ kütüphanesi olan Zemberek eklerinin Türkçe dil bilgisindeki karşılıkları tespit edilmiştir. İşlemler, Zemberek’le entegre şekilde çalışan *Visual Studio* ortamında ve *C#* dilinde geliştirilen yazılımla gerçekleştirilmiştir. Cümlelerin ön işlemden geçirilmesi ve kelimelere ayrılması, kelimelerin harf ve hece sayılarının, hecelerın türlerinin ve harf sayılarının, kelimelerin aldıkları ek sayılarının, türlerine göre eklerin kullanım sayılarının, eklerin birbirini takip etme durumlarının, türlerine göre kelime sayılarının, kelimelerin ses uyum kuralına uyma/uymama durumlarının kontrolü, uyan/uymayan kelime sayılarının belirlenmesi işlemlerinde geliştirilen yazılım; kelimelerin denetlenmesi, kök/gövdelerin belirlenmesi, türlerinin saptanması, hecelenmesi, aldığı eklerin tespiti ve eklerine göre ayrıştırılmasında ise Zemberek kullanılmıştır.

Zemberek ek listesinde bulunan 130 ekten 120 tanesinin Türkçe karşılığı tespit edilmiştir. Zemberek eklerinin 1 tanesinin BOŞ_EK olarak isimlendirildiği; 13 tanesinin FIIL_KOK, ISIM_KOK ve EDAT_KOK şeklinde kelimenin türünü ifade eden kök adı olarak tanımlandığı; SORU_KOK, 13 kök adından biri olarak tanımlanmasına rağmen bu ekin çekim eklerinden soru ekinde yer alması uygun görülmüştür. Öte yandan Zemberek eklerinden 39 tanesinin yapım eki, 46 tanesinin çekim eki, 8 tanesinin birleşik fiil, 5 tanesinin fiilden sıfat fiil türeten ve 9 tanesinin fiilden zarf fiil türeten ekler oldukları belirlenmiştir.

Çalışmada 230 cümle ve bu cümleleri oluşturan 744 kelime incelenmiştir. Kelimelerin ortalama 5.30 harf ve 2.26 heceden meydana geldiği, hecelerın ağırlıklı olarak ünsüz-ünlü birleşiminden oluşan CV ve ünsüz-ünlü-ünsüz birleşiminden oluşan CVC hece türünde yer aldığı, hecelerın ortalama 2.34 harfli olduğu, kelimelerin yarısından fazlasının 1 çözümlemeli ve yaklaşık yarısının ek almadığı, çekim eklerinin diğer ek türlerine kıyasla çok daha fazla kullanıldığı, yapım eklerinden sonra yapım veya çekim eklerinin geldiği, diğer eklerden (birleşik fiil ve fiilden sıfat fiil türeten) veya çekim eklerinden sonra ise yalnızca çekim eklerinin geldiği, en çok isim türünden kelimelerin bulunduğu, küçük ünlü uyumuna uyan kelime sayısının büyük ünlü uyumuna uyan kelime sayısından fazla olduğu, ünsüz uyumuna uyan kelime sayısının da ünlü uyum kurallarına uyan kelime sayısından yüksek olduğu belirlenmiştir.

Bu çalışma kapsamında yapılan işlemler ve elde edilen veriler Büyük Dil Modelleri, anlam bilimsel analiz, söz dizimsel analiz, dil bilgisi analizi, hesaplamalı dil bilim ve Türkçe öğretimi araştırmalarında kullanılabilir. İlerleyen çalışmalarda daha fazla sayıda cümleye sahip veri kümesiyle çalışma yürütülebilir. Böylece, karşılığı belirlenememiş 130 ekten 10 tanesinin Zemberek eklerinin karşılıklarının tespit edilmesi de sağlanabilir. Öte yandan Zemberek, aldığı kelimenin muhtemel tüm çözümlemelerini sunmaktadır. Çekim eklerinin kullanımlarının cümle üzerinde detaylı analizi yapılarak olası çözümlemelerden hangisinin seçileceğinin karar verilmesine yönelik bir çalışma da gerçekleştirilebilir.

BİLGİ

Bu makale, 1. yazarın “Üç Boyutlu Sanal Model ile Türk İşaret Dili Simülasyonu” başlıklı doktora tezinden üretilmiştir.

KAYNAKLAR

1. ChatGPT (2024) An artificial intelligence model. <https://chat.openai.com/> Erişim 24 Mart 2024
2. Gemini (2024) An artificial intelligence model. <https://gemini.google.com/app> Erişim 24 Mart 2024
3. Gürbüz M, Sürmeli D, Taşkın K, Cebeci Hİ (2024) Otellere için paylaşılan çevre ile alakalı yorumların metin madenciliği ile analizi: Antalya otelleri üzerine bir araştırma. *Business and Management Studies: An International Journal* 12(1):218-239. <https://doi.org/10.15295/bmij.v12i1.2369>
4. Erdoğan İ, Güllü M, Polat H (2022) Makine Öğrenmesi algoritmaları ile uçtan uca yazar tanıma uygulaması geliştirme. *El-Cezeri* 9(4):1303-1314. <https://doi.org/10.31202/ecjse.1134698>
5. Görmez Y, Arslan H, Atak B (2024) Türkçe metinlerde duygu analizi: Derin öğrenme yaklaşımlarının ve ön işlem süreçlerinin model performansına etkisi. *Fırat Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi* 36(1):509-520. <https://doi.org/10.35234/fumbd.1429040>
6. Pekçoşkun Güner S (2023) Çevirmen-Bilgisayar etkileşiminin kilit bileşeni: Doğal dil işleme. *Karamanoğlu Mehmetbey Üniversitesi Uluslararası Filoloji ve Çeviribilim Dergisi* 5(1):56-79. <https://doi.org/10.55036/ufced.1306746>
7. Karaca A, Aydın Ö (2024) Transformatör mimarisi tabanlı derin öğrenme yöntemi ile Türkçe haber metinlerine başlık üretme. *Gazi Üniversitesi Mühendislik Mimarlık Fakültesi Dergisi* 39(1):485-496. <https://doi.org/10.17341/gazimmfd.963240>
8. Google Translate (2024) <https://translate.google.com/> Erişim 28 Mart 2024
9. DeepL Translate (2024) <https://www.deepl.com/translator> Erişim 28 Mart 2024
10. Karaca MF (2018) Üç boyutlu sanal model ile Türk İşaret Dili simülasyonu. Yayımlanmış Doktora Tezi, Karabük: Karabük Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.
11. Harman G, Aydemir E (2022) Kolay kişiselleştirilebilir akıllı sanal asistan. *International Journal of Multidisciplinary Studies and Innovative Technologies* 6(2):143-151. <https://doi.org/10.36287/ijmsit.6.2.143>
12. Ethnologue (2024) How many languages are there in the world? <https://www.ethnologue.com/insights/how-many-languages/> Erişim 29 Mart 2024
13. Toparlı R (2000) Türk dili ve kompozisyon (1. Baskı). Sivas: Baskı Dilek Ofset Matbaacılık, ss. 20, 64, 67.
14. Hengirmen M (2007) Türkçe dilbilgisi (9. Baskı). Ankara: Engin Yayınları, ss. 33, 35, 69-71, 111, 113.
15. Ergin M (1980) Türk dilbilgisi (5. Baskı). İstanbul: Boğaziçi Yayınları, ss. 39, 40, 67, 68, 72, 73, 104-106, 115, 121-124.
16. Paçacıoğlu B (2010) Türk dili ve kompozisyon (1. Baskı). İstanbul: Hat Yayınevi, ss. 32, 34, 64, 66, 67, 79.
17. Türk Dil Kurumu (2024) Ünsüzlerin nitelikleri. <https://tdk.gov.tr/icerik/yazim-kurallari/unsuzlerin-nitelikleri/> Erişim 29 Mart 2024
18. Türk Dil Kurumu (2024) Türk Dil Kurumu sözlükleri. <https://sozluk.gov.tr/> Erişim 29 Mart 2024
19. Boz E (2012) Türkiye Türkçesi biçimsel ve anlamsal işlevli biçimbilgisi (1. Baskı). Ankara: Gazi Kitabevi, s. 5.
20. Zemberek (2007) Açık kaynak kodlu Türkçe Doğal Dil İşleme Kütüphanesi. <http://code.google.com/p/nzemberek> Erişim 12 Temmuz 2015
21. Akın MD, Akın, AA (2007) Türk dilleri için açık kaynaklı doğal dil işleme kütüphanesi: Zemberek. *Elektrik Mühendisliği* 431:38-44.
22. Demirhan T, Hacıoğlu İ (2024) 6 Şubat 2023 Türkiye'deki deprem fırtınasının X (Twitter) özelinde tanımlayıcı analizlerinin yapılması. *Fırat Üniversitesi Sosyal Bilimler Dergisi* 34(1):285-300. <https://doi.org/10.18069/firatsbed.1384400>
23. Yakar Ö, Büyüktanır B, Çil A, Altinel Girgin AB (2024) Türkçe nefret söylemi problemi analizinde farklı sınıflandırma algoritmalarının ve özellik seçimi yöntemlerinin performans karşılaştırması. *Avrupa Bilim ve Teknoloji Dergisi* (53):97-111. <https://dergipark.org.tr/en/pub/ejosat/issue/82065/1373310>
24. Kayakuş M, Yiğit Açıkgöz F (2023) Twitter'da makine öğrenmesi yöntemleriyle sahte haber tespiti. *Abant Sosyal Bilimler Dergisi* 23(2):1017-1027. <https://doi.org/10.11616/asbi.1266179>
25. Kocak S, İç YT, Sert M, Dengiz B (2023) Ar-Ge projelerinin sınıflandırılması için doğal Türkçe dil işleme tabanlı yöntem. *Gazi Üniversitesi Mühendislik Mimarlık Fakültesi Dergisi* 38(3):1375-1388. <https://doi.org/10.17341/gazimmfd.889395>
26. Aram K, Erdemir G, Can B (2021) Açık kaynak kod Türkçe doğal dil işleme kütüphanelerinin robotik uygulamalarda kullanımı. *İstanbul Sabahattin Zaim Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi* 3(2):133-137. <https://doi.org/10.47769/izufbed.880143>



Original Paper

**Journal of Innovative Engineering
and Natural Science**

(Yenilikçi Mühendislik ve Doğa Bilimleri Dergisi)

<https://dergipark.org.tr/en/pub/jiens>

Soft intersection almost ideals of semigroups

Aslıhan Sezgin^{a,*} and Aleyna İlgin^b

^aDepartment of Mathematics and Science Education, Faculty of Education, Amasya University, Amasya, Türkiye

^bDepartment of Mathematics, Graduate School of Natural and Applied Sciences, Amasya University, Amasya, Türkiye

ARTICLE INFO

Article history:

Received 3 Apr 2024

Received in revised form 2 Jun 2024

Accepted 21 Jun 2024

Available online

Keywords:

Soft set

Semigroup

Almost (left/right) ideals,

Soft intersection almost (left/right) ideals

ABSTRACT

This study aims to present the notion of soft intersection almost left (respectively, right) ideal of a semigroup which is a generalization of the nonnull soft intersection left (respectively, right) ideal of a semigroup, and investigate the related properties in detail. We show that every idempotent soft intersection almost (left/right) ideal is a soft intersection almost subsemigroup. Besides, we acquire remarkable relationships between almost left (respectively, right) ideals and soft intersection almost left (respectively, right) ideals of a semigroup as regards minimality, primeness, semiprimeness, and strongly primeness.

I. INTRODUCTION

In the fields of theoretical computer science, automata, coding theory, and formal languages, as well as in the solutions of graph theory and optimization theory, semigroups serve as the fundamental algebraic structure. Ideals are crucial to the advanced study of algebraic structures and their applications. Further study of algebraic structures requires the generalization of ideals in algebraic structures. Numerous mathematicians demonstrated significant findings and characterized algebraic structures by introducing various extensions of the idea of ideals in algebraic structures. The idea of almost left, right, and two-sided ideals of semigroups were first presented by Grosek and Satko [1] in 1980. When there are no proper left, right, or two-sided ideals in a semigroup, they investigated how these ideals are characterized. As an extension of bi-ideals, Bogdanovic [2] developed the idea of almost bi-ideals in semigroups later in 1981. In 2018, Wattanatripop et al. [3] proposed the notion of almost quasi-ideals by utilizing the notions of quasi-ideals of semigroups and almost ideals. Using the ideas of almost ideals and interior ideals of semigroups, Kaopusek et al. [4], in 2020, proposed the notions of almost interior ideals and weakly almost interior ideals of semigroups and examined their features. Iampan et al. [5] in 2021; Chinram and Nakkhasen [6], in 2022; Gaketem [7] in 2022; introduced the notion of almost subsemigroups of semigroups; almost bi-quasi interior ideals of semigroups; almost bi-interior ideal of semigroups, respectively. Additionally, different types of almost ideals' fuzzification were studied by many researchers in [3, 5-9].

Molodtsov [10], in 1999, proposed the idea of the soft set as a function from the parameter set E to the power set of U to model uncertainty. Since then, soft set has attracted the attention of researchers in many fields. In [11-26],

*Corresponding author. Tel.: +90-506-336-3878; e-mail: aslihan.sezgin@amasya.edu.tr

soft set operations, the basic concept of the theory, are studied. Çağman and Enginoğlu [27] modified the definition of soft set and soft set operations. Moreover, several soft algebraic structures were inspired by the notion of soft intersection groups, introduced by Çağman et al. [28]. The usage of soft sets in semigroups came up with the notion of soft intersection substructures of semigroups. Sezer et al. [29, 30] introduced and studied soft intersection subsemigroups, left (right/two-sided ideals), (generalized) bi-ideals, interior ideals, and quasi-ideals of semigroups. Sezgin and Orbay [31] characterized semisimple semigroups, duo semigroups, right (left) zero semigroups, right (left) simple semigroups, semilattice of left (right) simple semigroups, semilattice of left (right) groups and semilattice of groups in terms of soft intersection substructures of semigroups. Soft sets were studied as a wide range of algebraic structures in [32-43]. Recently, Rao [44-47] introduced some new types of ideals of semigroups such as bi-interior ideals, bi-quasi ideals, quasi-interior ideals, weak-interior ideals, and bi-quasi-interior ideals, respectively. Baupradist [48] defined essential ideals of semigroups.

In this study, we introduced the notion of soft intersection almost left (resp. right) ideals, which is a generalization of the nonnull soft intersection left (resp. right) ideals of a semigroup. Furthermore, we show that every idempotent soft intersection almost (left/right) ideal is a soft intersection almost subsemigroup. We obtain that the collection of soft intersection almost left (resp. right) ideals of a semigroup constructs a semigroup under the binary operation of union for soft sets, but not under the binary operation of intersection for soft sets. Furthermore, we demonstrated the connection between almost left (resp. right) ideals and soft intersection almost left (resp. right) ideals of a semigroup corresponding with minimality, primeness, semiprimeness, and strongly primeness.

II. PRELIMINARY

In this section, we review several fundamental notions related to semigroups and soft sets.

Definition 2.1. Let U be the universal set, E be the parameter set, $P(U)$ be the power set of U and $K \subseteq E$. A soft set f_K over U is a set-valued function such that $f_K: E \rightarrow P(U)$ such that for all $x \notin K$, $f_K(x) = \emptyset$. A soft set over U can be represented by the set of ordered pairs

$$f_K = \{(x, f_K(x)): x \in E, f_K(x) \in P(U)\}$$

[10, 27]. Throughout this paper, the set of all the soft sets over U is designated by $S_E(U)$.

Definition 2.2. Let $f_A \in S_E(U)$. If $f_A(x) = \emptyset$ for all $x \in E$, then f_A is called a null soft set and denoted by \emptyset_E . If $f_A(x) = U$ for all $x \in E$, then f_A is called an absolute soft set and denoted by U_E [27].

Definition 2.3. Let $f_A, f_B \in S_E(U)$. If for all $x \in E$, $f_A(x) \subseteq f_B(x)$, then f_A is a soft subset of f_B and denoted by $f_A \subseteq f_B$. If $f_A(x) = f_B(x)$ for all $x \in E$, then f_A is called soft equal to f_B and denoted by $f_A = f_B$ [27].

Definition 2.4. Let $f_A, f_B \in S_E(U)$. The union of f_A and f_B is the soft set $f_A \cup f_B$, where $(f_A \cup f_B)(x) = f_A(x) \cup f_B(x)$ for all $x \in E$. The intersection of f_A and f_B is the soft set $f_A \cap f_B$, where $(f_A \cap f_B)(x) = f_A(x) \cap f_B(x)$ for all $x \in E$ [27].

Definition 2.5. For a soft set f_A , the support of f_A is defined by

$$supp(f_A) = \{x \in A : f_A(x) \neq \emptyset\} [15]$$

It is obvious that a soft set with an empty support is a null soft set, otherwise the soft set is nonnull.

Note 2.6. If $f_A \subseteq f_B$, then $supp(f_A) \subseteq supp(f_B)$ [49].

A semigroup S is a nonempty set with an associative binary operation and throughout this paper, S stands for a semigroup and all the soft sets are the elements of $S_S(U)$ unless otherwise specified.

Definition 2.7. A nonempty subset A of S is called,

- (1) a subsemigroup of S if $AA \subseteq A$,
- (2) a right ideal of S if $AS \subseteq A$; and a left ideal of S if $SA \subseteq A$; and an ideal of S when is both a left ideal of S and a right ideal of S ,
- (3) an almost subsemigroup of S if $AA \cap A \neq \emptyset$,
- (4) an almost left ideal of S if $sA \cap A \neq \emptyset$ for all $s \in S$; and an almost right ideal of S if $As \cap A \neq \emptyset$ for all $s \in S$; and an almost ideal of S when is both an almost left ideal of S and an almost right ideal of S .

Definition 2.8. An almost left (resp. right) ideal A of S is called minimal almost left (resp. right) ideal of S if for any almost left (resp. right) ideal B of S if whenever $B \subseteq A$, then $A = B$.

Definition 2.9. Let P be an almost left (resp. right) ideal of S . Then P is called,

- (1) a prime almost left (resp. right) ideal of S if for any almost left (resp. right) ideals A and B of S such that $AB \subseteq P$ implies that $A \subseteq P$ or $B \subseteq P$,
- (2) a semiprime almost left (resp. right) ideal of S if for any almost left (resp. right) ideal A of S such that $AA \subseteq P$ implies that $A \subseteq P$,
- (3) a strongly prime almost left (resp. right) ideal of S if for any almost left (resp. right) ideals A and B of S such that $AB \cap BA \subseteq P$ implies that $A \subseteq P$ or $B \subseteq P$.

Definition 2.10. Let f_S and g_S be soft sets over the common universe U . Then, soft intersection product $f_S \circ g_S$ is defined by [29]

$$(f_S \circ g_S)(x) = \begin{cases} \bigcup_{x=yz} \{f_S(y) \cap g_S(z)\}, & \text{if } \exists y, z \in S \text{ such that } x = yz \\ \emptyset, & \text{otherwise} \end{cases}$$

Theorem 2.11. Let $f_S, g_S, h_S \in S_S(U)$. Then,

- i) $(f_S \circ g_S) \circ h_S = f_S \circ (g_S \circ h_S)$.
- ii) $f_S \circ g_S \neq g_S \circ f_S$, generally.
- iii) $f_S \circ (g_S \tilde{\cup} h_S) = (f_S \circ g_S) \tilde{\cup} (f_S \circ h_S)$ and $(f_S \tilde{\cup} g_S) \circ h_S = (f_S \circ h_S) \tilde{\cup} (g_S \circ h_S)$.
- iv) $f_S \circ (g_S \tilde{\cap} h_S) = (f_S \circ g_S) \tilde{\cap} (f_S \circ h_S)$ and $(f_S \tilde{\cap} g_S) \circ h_S = (f_S \circ h_S) \tilde{\cap} (g_S \circ h_S)$.
- v) If $f_S \subseteq g_S$, then $f_S \circ h_S \subseteq g_S \circ h_S$ and $h_S \circ f_S \subseteq h_S \circ g_S$.

vi) If $t_S, k_S \in S_S(U)$ such that $t_S \cong f_S$ and $k_S \cong g_S$, then $t_S \circ k_S \cong f_S \circ g_S$ [29].

Lemma 2.12. Let f_S and g_S be soft sets over U . Then, $f_S \circ g_S = \emptyset_S \Leftrightarrow f_S = \emptyset_S$ or $g_S = \emptyset_S$.

Definition 2.13. Let A be a subset of S . We denote by S_A the soft characteristic function of A and define as

$$S_A(x) = \begin{cases} U, & \text{if } x \in A \\ \emptyset, & \text{if } x \in S \setminus A \end{cases}$$

The soft characteristic function of A is a soft set over U , that is, $S_A: S \rightarrow P(U)$ [29].

Corollary 2.14. $supp(S_A) = A$ [49].

Theorem 2.15. Let X and Y be nonempty subsets of S . Then, the following properties hold [29]:

- i) If $X \subseteq Y$ if and only if $S_X \cong S_Y$
- ii) $S_X \tilde{\cap} S_Y = S_{X \cap Y}$ and $S_X \tilde{\cup} S_Y = S_{X \cup Y}$
- iii) $S_X \circ S_Y = S_{XY}$

Proof: In [29], (i) is given as if $X \subseteq Y$, then if $S_X \cong S_Y$. In [49], it was also shown that if $S_X \cong S_Y$, then $X \subseteq Y$. Let $S_X \cong S_Y$ and $x \in X$. Then, $S_X(x) = U$ and this implies that $S_Y(x) = U$ since $S_X \cong S_Y$. Hence, $x \in Y$ and so $X \subseteq Y$. Now let $x \notin Y$. Then, $S_Y(x) = \emptyset$, and this implies that $S_X(x) = \emptyset$ since $S_X \cong S_Y$. Hence, $x \notin X$ and so $Y' \subseteq X'$, implying that $X \subseteq Y$.

Definition 2.16. Let x be an element in S . We denote by S_x the soft characteristic function of x and define as

$$S_x(y) = \begin{cases} U, & \text{if } y = x \\ \emptyset, & \text{if } y \neq x \end{cases}$$

The soft characteristic function of x is a soft set over U , that is, $S_x: S \rightarrow P(U)$ [49].

Corollary 2.17. Let $x \in S$, f_S and S_x be soft sets over U . Then,

$$f_S \circ S_x = \emptyset_S \Leftrightarrow f_S = \emptyset_S \quad (S_x \circ f_S = \emptyset_S \Leftrightarrow f_S = \emptyset_S).$$

Proof: By Lemma 2.12, $f_S \circ S_x = \emptyset_S \Leftrightarrow f_S = \emptyset_S$ or $S_x = \emptyset_S$. By Definition 2.16, $S_x \neq \emptyset_S$; hence the rest of the proof is obvious.

Definition 2.18. A soft set f_S over U is called a soft intersection subsemigroup of S over U if $f_S(xy) \supseteq f_S(x) \cap f_S(y)$ for all $x, y \in S$; and is called a soft intersection left (resp. right) ideal of S over U if $f_S(xy) \supseteq f_S(y)$ ($f_S(xy) \supseteq f_S(x)$) for all $x, y \in S$. A soft set f_S over U is called a soft intersection ideal of S if it is both a soft intersection left ideal of S over U and a soft intersection right ideal of S over U [29].

It is easy to see that if $f_S(x) = U$ for all $x \in S$, then f_S is a soft intersection (left/right) ideal. We denote such a kind of soft intersection (left/right) ideal by \tilde{S} . It is obvious that $\tilde{S} = S_S$, that is, $\tilde{S}(x) = U$ for all $x \in S$ [29].

Theorem 2.19. Let f_S be a soft set over U . Then, f_S is a soft intersection subsemigroup of S over U if and only if $f_S \circ f_S \cong f_S$; and f_S is a soft intersection left (resp. right) ideal of S over U if and only if $\tilde{S} \circ f_S \cong f_S$ ($f_S \circ \tilde{S} \cong f_S$) [29].

Definition 2.20. Let f_S be a soft set over U . Then, f_S is a soft intersection almost subsemigroup of S over U if $(f_S \circ f_S) \tilde{\cap} f_S \cong f_S$ [49].

Inspired by the divisibility of determinants, we refer to [50] for the considerations of graph applications and network analysis.

III. RESULTS ON SOFT INTERSECTION ALMOST IDEALS OF SEMIGROUPS

Definition 3.1. Let f_S be a soft set over U . f_S is called a soft intersection almost left ideal of S if for all $x \in S$,

$$(S_x \circ f_S) \tilde{\cap} f_S \neq \emptyset_S$$

Definition 3.2. Let f_S be a soft set over U . f_S is called a soft intersection almost right ideal of S if for all $x \in S$,

$$(f_S \circ S_x) \tilde{\cap} f_S \neq \emptyset_S$$

Definition 3.3. Let f_S be a soft set over U . f_S is called a soft intersection almost ideal of S if for all $x \in S$,

$$(S_x \circ f_S) \tilde{\cap} f_S \neq \emptyset_S \text{ and } (f_S \circ S_x) \tilde{\cap} f_S \neq \emptyset_S$$

Hereafter, for brevity, soft intersection almost left ideal and soft intersection almost right ideal of S are denoted by SI-almost L-ideal and SI-almost R-ideal, respectively. The similar arguments and abbreviations are valid for almost left and right ideals and soft intersection left and right ideals of S .

Example 3.4. Let $S = \{\ell, g, n\}$ be the semigroup with the following Cayley Table.

	ℓ	g	n
ℓ	ℓ	g	n
g	g	n	ℓ
n	n	ℓ	g

Let f_S and h_S be soft sets over $U = \left\{ \begin{bmatrix} a & 0 \\ 0 & a \end{bmatrix} \mid a \in \mathbb{Z}_4 \right\}$ as follows:

$$f_S = \left\{ \left(\ell, \left\{ \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix}, \begin{bmatrix} 2 & 0 \\ 0 & 2 \end{bmatrix} \right\} \right), \left(g, \left\{ \begin{bmatrix} 2 & 0 \\ 0 & 2 \end{bmatrix}, \begin{bmatrix} 3 & 0 \\ 0 & 3 \end{bmatrix} \right\} \right), \left(n, \left\{ \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix}, \begin{bmatrix} 3 & 0 \\ 0 & 3 \end{bmatrix} \right\} \right) \right\}$$

$$h_S = \left\{ \left(\ell, \left\{ \begin{bmatrix} 0 & 0 \\ 0 & 0 \end{bmatrix}, \begin{bmatrix} 3 & 0 \\ 0 & 3 \end{bmatrix} \right\} \right), \left(g, \left\{ \begin{bmatrix} 0 & 0 \\ 0 & 0 \end{bmatrix}, \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix} \right\} \right), \left(n, \left\{ \begin{bmatrix} 0 & 0 \\ 0 & 0 \end{bmatrix}, \begin{bmatrix} 2 & 0 \\ 0 & 2 \end{bmatrix} \right\} \right) \right\}$$

and let g_S be soft set over $U = D_3 = \{ \langle x, y \rangle : x^3 = y^2 = e, xy = yx^2 \} = \{ e, x, x^2, y, yx, yx^2 \}$ as follows:

$$g_S = \{ (\ell, \{e\}), (\wp, \{x, x^2\}), (n, \{y, yx, yx^2\}) \}$$

Here, f_S and h_S are both SI-almost ideals. Let's first show that f_S is an SI-almost L-ideal, that is, for all $x \in S$, $(S_x \circ f_S) \tilde{\cap} f_S \neq \emptyset_S$:

Let's start with S_ℓ :

$$[(S_\ell \circ f_S) \tilde{\cap} f_S](\ell) = (S_\ell \circ f_S)(\ell) \cap f_S(\ell) = [(S_\ell(\ell) \cap f_S(\ell)) \cup (S_\ell(\wp) \cap f_S(n)) \cup (S_\ell(n) \cap f_S(\wp))] \cap f_S(\ell) = f_S(\ell) = \left\{ \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix}, \begin{bmatrix} 2 & 0 \\ 0 & 2 \end{bmatrix} \right\}$$

$$[(S_\ell \circ f_S) \tilde{\cap} f_S](\wp) = (S_\ell \circ f_S)(\wp) \cap f_S(\wp) = [(S_\ell(\ell) \cap f_S(\wp)) \cup (S_\ell(\wp) \cap f_S(\ell)) \cup (S_\ell(n) \cap f_S(n))] \cap f_S(\wp) = f_S(\wp) = \left\{ \begin{bmatrix} 2 & 0 \\ 0 & 2 \end{bmatrix}, \begin{bmatrix} 3 & 0 \\ 0 & 3 \end{bmatrix} \right\}$$

$$[(S_\ell \circ f_S) \tilde{\cap} f_S](n) = (S_\ell \circ f_S)(n) \cap f_S(n) = [(S_\ell(\ell) \cap f_S(n)) \cup (S_\ell(\wp) \cap f_S(\wp)) \cup (S_\ell(n) \cap f_S(\ell))] \cap f_S(n) = f_S(n) = \left\{ \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix}, \begin{bmatrix} 3 & 0 \\ 0 & 3 \end{bmatrix} \right\}$$

Thus,

$$(S_\ell \circ f_S) \tilde{\cap} f_S = \{ (\ell, \left\{ \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix}, \begin{bmatrix} 2 & 0 \\ 0 & 2 \end{bmatrix} \right\}), (\wp, \left\{ \begin{bmatrix} 2 & 0 \\ 0 & 2 \end{bmatrix}, \begin{bmatrix} 3 & 0 \\ 0 & 3 \end{bmatrix} \right\}), (n, \left\{ \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix}, \begin{bmatrix} 3 & 0 \\ 0 & 3 \end{bmatrix} \right\}) \} \neq \emptyset_S$$

Let's continue with S_\wp :

$$[(S_\wp \circ f_S) \tilde{\cap} f_S](\ell) = (S_\wp \circ f_S)(\ell) \cap f_S(\ell) = [(S_\wp(\ell) \cap f_S(\ell)) \cup (S_\wp(\wp) \cap f_S(n)) \cup (S_\wp(n) \cap f_S(\wp))] \cap f_S(\ell) = f_S(n) \cap f_S(\ell) = \left\{ \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix} \right\}$$

$$[(S_\wp \circ f_S) \tilde{\cap} f_S](\wp) = (S_\wp \circ f_S)(\wp) \cap f_S(\wp) = [(S_\wp(\ell) \cap f_S(\wp)) \cup (S_\wp(\wp) \cap f_S(\ell)) \cup (S_\wp(n) \cap f_S(n))] \cap f_S(\wp) = f_S(\ell) \cap f_S(\wp) = \left\{ \begin{bmatrix} 2 & 0 \\ 0 & 2 \end{bmatrix} \right\}$$

$$[(S_\wp \circ f_S) \tilde{\cap} f_S](n) = (S_\wp \circ f_S)(n) \cap f_S(n) = [(S_\wp(\ell) \cap f_S(n)) \cup (S_\wp(\wp) \cap f_S(\wp)) \cup (S_\wp(n) \cap f_S(\ell))] \cap f_S(n) = f_S(\wp) \cap f_S(n) = \left\{ \begin{bmatrix} 3 & 0 \\ 0 & 3 \end{bmatrix} \right\}$$

Thus,

$$(S_\wp \circ f_S) \tilde{\cap} f_S = \{ (\ell, \left\{ \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix} \right\}), (\wp, \left\{ \begin{bmatrix} 2 & 0 \\ 0 & 2 \end{bmatrix} \right\}), (n, \left\{ \begin{bmatrix} 3 & 0 \\ 0 & 3 \end{bmatrix} \right\}) \} \neq \emptyset_S$$

Let's continue with S_n :

$$[(S_n \circ f_S) \tilde{\cap} f_S](\ell) = (S_n \circ f_S)(\ell) \cap f_S(\ell) = [(S_n(\ell) \cap f_S(\ell)) \cup (S_n(\wp) \cap f_S(n)) \cup (S_n(n) \cap f_S(\wp))] \cap f_S(\ell) = f_S(\wp) \cap f_S(\ell) = \left\{ \begin{bmatrix} 2 & 0 \\ 0 & 2 \end{bmatrix} \right\}$$

$$[(S_n \circ f_s) \tilde{\cap} f_s](\varnothing) = (S_n \circ f_s)(\varnothing) \cap f_s(\varnothing) = [(S_n(\ell) \cap f_s(\varnothing)) \cup (S_n(\varnothing) \cap f_s(\ell)) \cup (S_n(n) \cap f_s(n))] \cap f_s(\varnothing) = f_s(n) \cap f_s(\varnothing) = \left\{ \begin{bmatrix} 3 & 0 \\ 0 & 3 \end{bmatrix} \right\}$$

$$[(S_n \circ f_s) \tilde{\cap} f_s](n) = (S_n \circ f_s)(n) \cap f_s(n) = [(S_n(\ell) \cap f_s(n)) \cup (S_n(\varnothing) \cap f_s(\varnothing)) \cup (S_n(n) \cap f_s(\ell))] \cap f_s(n) = f_s(\ell) \cap f_s(n) = \left\{ \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix} \right\}$$

Consequently,

$$(S_n \circ f_s) \tilde{\cap} f_s = \left\{ (\ell, \left\{ \begin{bmatrix} 2 & 0 \\ 0 & 2 \end{bmatrix} \right\}), (\varnothing, \left\{ \begin{bmatrix} 3 & 0 \\ 0 & 3 \end{bmatrix} \right\}), (n, \left\{ \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix} \right\}) \right\} \neq \emptyset_S$$

Therefore, for all $x \in S$, $(S_x \circ f_s) \tilde{\cap} f_s \neq \emptyset_S$, so f_s is an SI-almost L-ideal. Now let's show that f_s is an SI-almost R-ideal, that is, for all $x \in S$, $(f_s \circ S_x) \tilde{\cap} f_s \neq \emptyset_S$.

Let's start with S_ℓ :

$$[(f_s \circ S_\ell) \tilde{\cap} f_s](\ell) = (f_s \circ S_\ell)(\ell) \cap f_s(\ell) = [(f_s(\ell) \cap S_\ell(\ell)) \cup (f_s(\varnothing) \cap S_\ell(n)) \cup (f_s(n) \cap S_\ell(\varnothing))] \cap f_s(\ell) = f_s(\ell) = \left\{ \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix}, \begin{bmatrix} 2 & 0 \\ 0 & 2 \end{bmatrix} \right\}$$

$$[(f_s \circ S_\ell) \tilde{\cap} f_s](\varnothing) = (f_s \circ S_\ell)(\varnothing) \cap f_s(\varnothing) = [(f_s(\ell) \cap S_\ell(\varnothing)) \cup (f_s(\varnothing) \cap S_\ell(\ell)) \cup (f_s(n) \cap S_\ell(n))] \cap f_s(\varnothing) = f_s(\varnothing) = \left\{ \begin{bmatrix} 2 & 0 \\ 0 & 2 \end{bmatrix}, \begin{bmatrix} 3 & 0 \\ 0 & 3 \end{bmatrix} \right\}$$

$$[(f_s \circ S_\ell) \tilde{\cap} f_s](n) = (f_s \circ S_\ell)(n) \cap f_s(n) = [(f_s(\ell) \cap S_\ell(n)) \cup (f_s(\varnothing) \cap S_\ell(\varnothing)) \cup (f_s(n) \cap S_\ell(\ell))] \cap f_s(n) = f_s(n) = \left\{ \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix}, \begin{bmatrix} 3 & 0 \\ 0 & 3 \end{bmatrix} \right\}$$

Thus,

$$(f_s \circ S_\ell) \tilde{\cap} f_s = \left\{ (\ell, \left\{ \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix}, \begin{bmatrix} 2 & 0 \\ 0 & 2 \end{bmatrix} \right\}), (\varnothing, \left\{ \begin{bmatrix} 2 & 0 \\ 0 & 2 \end{bmatrix}, \begin{bmatrix} 3 & 0 \\ 0 & 3 \end{bmatrix} \right\}), (n, \left\{ \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix}, \begin{bmatrix} 3 & 0 \\ 0 & 3 \end{bmatrix} \right\}) \right\} \neq \emptyset_S$$

Let's continue with S_\varnothing :

$$[(f_s \circ S_\varnothing) \tilde{\cap} f_s](\ell) = (f_s \circ S_\varnothing)(\ell) \cap f_s(\ell) = [(f_s(\ell) \cap S_\varnothing(\ell)) \cup (f_s(\varnothing) \cap S_\varnothing(n)) \cup (f_s(n) \cap S_\varnothing(\varnothing))] \cap f_s(\ell) = f_s(n) \cap f_s(\ell) = \left\{ \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix} \right\}$$

$$[(f_s \circ S_\varnothing) \tilde{\cap} f_s](\varnothing) = (f_s \circ S_\varnothing)(\varnothing) \cap f_s(\varnothing) = [(f_s(\ell) \cap S_\varnothing(\varnothing)) \cup (f_s(\varnothing) \cap S_\varnothing(\ell)) \cup (f_s(n) \cap S_\varnothing(n))] \cap f_s(\varnothing) = f_s(\ell) \cap f_s(\varnothing) = \left\{ \begin{bmatrix} 2 & 0 \\ 0 & 2 \end{bmatrix} \right\}$$

$$[(f_s \circ S_\varnothing) \tilde{\cap} f_s](n) = (f_s \circ S_\varnothing)(n) \cap f_s(n) = [(f_s(\ell) \cap S_\varnothing(n)) \cup (f_s(\varnothing) \cap S_\varnothing(\varnothing)) \cup (f_s(n) \cap S_\varnothing(\ell))] \cap f_s(n) = f_s(\varnothing) \cap f_s(n) = \left\{ \begin{bmatrix} 3 & 0 \\ 0 & 3 \end{bmatrix} \right\}$$

Hence,

$$(f_S \circ S_\varrho) \tilde{\cap} f_S = \{(\ell, \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix}), (\varrho, \begin{bmatrix} 2 & 0 \\ 0 & 2 \end{bmatrix}), (n, \begin{bmatrix} 3 & 0 \\ 0 & 3 \end{bmatrix})\} \neq \emptyset_S$$

Let's continue with S_n :

$$[(f_S \circ S_n) \tilde{\cap} f_S](\ell) = (f_S \circ S_n)(\ell) \cap f_S(\ell) = [(f_S(\ell) \cap S_n(\ell)) \cup (f_S(\varrho) \cap S_n(n)) \cup (f_S(n) \cap S_n(\varrho))] \cap f_S(\ell) = f_S(\varrho) \cap f_S(\ell) = \begin{bmatrix} 2 & 0 \\ 0 & 2 \end{bmatrix} \neq \emptyset$$

$$[(f_S \circ S_n) \tilde{\cap} f_S](\varrho) = (f_S \circ S_n)(\varrho) \cap f_S(\varrho) = [(f_S(\ell) \cap S_n(\varrho)) \cup (f_S(\varrho) \cap S_n(\ell)) \cup (f_S(n) \cap S_n(n))] \cap f_S(\varrho) = f_S(n) \cap f_S(\varrho) = \begin{bmatrix} 3 & 0 \\ 0 & 3 \end{bmatrix} \neq \emptyset$$

$$[(f_S \circ S_n) \tilde{\cap} f_S](n) = (f_S \circ S_n)(n) \cap f_S(n) = [(f_S(\ell) \cap S_n(n)) \cup (f_S(\varrho) \cap S_n(\varrho)) \cup (f_S(n) \cap S_n(\ell))] \cap f_S(n) = f_S(\ell) \cap f_S(n) = \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix} \neq \emptyset$$

Consequently,

$$(f_S \circ S_n) \tilde{\cap} f_S = \{(\ell, \begin{bmatrix} 2 & 0 \\ 0 & 2 \end{bmatrix}), (\varrho, \begin{bmatrix} 3 & 0 \\ 0 & 3 \end{bmatrix}), (n, \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix})\} \neq \emptyset_S$$

Therefore, for all $x \in S$, $(f_S \circ S_x) \tilde{\cap} f_S \neq \emptyset_S$, so f_S is an SI-almost R-ideal, thus f_S is an SI-almost ideal.

Similarly, h_S is an SI-almost ideal. In fact;

$$(S_\ell \circ h_S) \tilde{\cap} h_S = \{(\ell, \begin{bmatrix} 0 & 0 \\ 0 & 0 \end{bmatrix}, \begin{bmatrix} 3 & 0 \\ 0 & 3 \end{bmatrix}), (\varrho, \begin{bmatrix} 0 & 0 \\ 0 & 0 \end{bmatrix}, \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix}), (n, \begin{bmatrix} 0 & 0 \\ 0 & 0 \end{bmatrix}, \begin{bmatrix} 2 & 0 \\ 0 & 2 \end{bmatrix})\} \neq \emptyset_S$$

$$(S_\varrho \circ h_S) \tilde{\cap} h_S = \{(\ell, \begin{bmatrix} 0 & 0 \\ 0 & 0 \end{bmatrix}), (\varrho, \begin{bmatrix} 0 & 0 \\ 0 & 0 \end{bmatrix}), (n, \begin{bmatrix} 0 & 0 \\ 0 & 0 \end{bmatrix})\} \neq \emptyset_S,$$

$$(S_n \circ h_S) \tilde{\cap} h_S = \{(\ell, \begin{bmatrix} 0 & 0 \\ 0 & 0 \end{bmatrix}), (\varrho, \begin{bmatrix} 0 & 0 \\ 0 & 0 \end{bmatrix}), (n, \begin{bmatrix} 0 & 0 \\ 0 & 0 \end{bmatrix})\} \neq \emptyset_S$$

Hence, h_S is an SI-almost L-ideal. And,

$$(h_S \circ S_\ell) \tilde{\cap} h_S = \{(\ell, \begin{bmatrix} 0 & 0 \\ 0 & 0 \end{bmatrix}, \begin{bmatrix} 3 & 0 \\ 0 & 3 \end{bmatrix}), (\varrho, \begin{bmatrix} 0 & 0 \\ 0 & 0 \end{bmatrix}, \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix}), (n, \begin{bmatrix} 0 & 0 \\ 0 & 0 \end{bmatrix}, \begin{bmatrix} 2 & 0 \\ 0 & 2 \end{bmatrix})\} \neq \emptyset_S$$

$$(h_S \circ S_\varrho) \tilde{\cap} h_S = \{(\ell, \begin{bmatrix} 0 & 0 \\ 0 & 0 \end{bmatrix}), (\varrho, \begin{bmatrix} 0 & 0 \\ 0 & 0 \end{bmatrix}), (n, \begin{bmatrix} 0 & 0 \\ 0 & 0 \end{bmatrix})\} \neq \emptyset_S$$

$$(h_S \circ S_n) \tilde{\cap} h_S = \{(\ell, \begin{bmatrix} 0 & 0 \\ 0 & 0 \end{bmatrix}), (\varrho, \begin{bmatrix} 0 & 0 \\ 0 & 0 \end{bmatrix}), (n, \begin{bmatrix} 0 & 0 \\ 0 & 0 \end{bmatrix})\} \neq \emptyset_S$$

Thus, h_S is an SI-almost R-ideal, thus h_S is an SI-almost ideal.

One can also show that g_S is neither an SI-almost L-ideal nor an SI-almost R-ideal. In fact;

$$[(S_\varrho \circ g_S) \tilde{\cap} g_S](\ell) = (S_\varrho \circ g_S)(\ell) \cap g_S(\ell) = [(S_\varrho(\ell) \cap g_S(\ell)) \cup (S_\varrho(\varrho) \cap g_S(n)) \cup (S_\varrho(n) \cap g_S(\varrho))] \cap g_S(\varrho) = g_S(n) \cap g_S(\ell) = \emptyset$$

$$[(S_{\mathcal{G}} \circ g_S) \tilde{\cap} g_S](\mathcal{G}) = (S_{\mathcal{G}} \circ g_S)(\mathcal{G}) \cap g_S(\mathcal{G}) = [(S_{\mathcal{G}}(\ell) \cap g_S(\mathcal{G})) \cup (S_{\mathcal{G}}(\mathcal{G}) \cap g_S(\ell)) \cup (S_{\mathcal{G}}(n) \cap g_S(n))] \cap g_S(\mathcal{G}) = g_S(\ell) \cap g_S(\mathcal{G}) = \emptyset$$

$$[(S_{\mathcal{G}} \circ g_S) \tilde{\cap} g_S](n) = (S_{\mathcal{G}} \circ g_S)(n) \cap g_S(n) = [(S_{\mathcal{G}}(\ell) \cap g_S(n)) \cup (S_{\mathcal{G}}(\mathcal{G}) \cap g_S(\mathcal{G})) \cup (S_{\mathcal{G}}(n) \cap g_S(\ell))] \cap g_S(n) = g_S(\mathcal{G}) \cap g_S(n) = \emptyset$$

Hence, for $\mathcal{G} \in S$; $(S_{\mathcal{G}} \circ g_S) \tilde{\cap} g_S = \{(\ell, \emptyset), (\mathcal{G}, \emptyset), (n, \emptyset)\} = \emptyset_S$, thus g_S is not an SI-almost L-ideal. Similarly, for $n \in S$; $(g_S \circ S_n) \tilde{\cap} g_S = \{(\ell, \emptyset), (\mathcal{G}, \emptyset), (n, \emptyset)\} = \emptyset_S$, thus, g_S is not an SI-almost R-ideal. It is obvious that g_S is not an SI-almost ideal.

From now on, the proofs are given for only SI-almost L-ideal, since the proofs for SI-almost R-ideal can be shown similarly.

Proposition 3.5. If f_S is an SI-L (resp. R)-ideal such that $f_S \neq \emptyset_S$, then f_S is an SI-almost L (resp. R)-ideal.

Proof: Let $f_S \neq \emptyset_S$ be an SI-L-ideal, thus $\tilde{S} \circ f_S \cong f_S$. Since $f_S \neq \emptyset_S$, by Corollary 2.17 it follows that $S_x \circ f_S \neq \emptyset_S$. We need to show that for all $x \in S$,

$$(S_x \circ f_S) \tilde{\cap} f_S \neq \emptyset_S.$$

Since $S_x \circ f_S \cong \tilde{S} \circ f_S \cong f_S$, it follows that $S_x \circ f_S \cong f_S$. Thus,

$$(S_x \circ f_S) \tilde{\cap} f_S = S_x \circ f_S \neq \emptyset_S$$

implying that f_S is an SI-almost L-ideal.

Here it is obvious that \emptyset_S is an SI-L-ideal as $\tilde{S} \circ \emptyset_S \cong \emptyset_S$; but it is not SI-almost L-ideal since $(S_x \circ \emptyset_S) \tilde{\cap} \emptyset_S = \emptyset_S \tilde{\cap} \emptyset_S = \emptyset_S$.

Here note that if f_S is an SI-almost L (resp. R)-ideal, then f_S needs not to be an SI-L (resp. R)-ideal as shown in the following example:

Example 3.6. In Example 3.4, it is shown that f_S and h_S are SI-almost L (resp. R)-ideals; however f_S and h_S are not SI-L (resp. R)-ideals. In fact,

$$\begin{aligned} (\tilde{S} \circ f_S)(\ell) &= [(\tilde{S}(\ell) \cap f_S(\ell)) \cup (\tilde{S}(\mathcal{G}) \cap f_S(n)) \cup (\tilde{S}(n) \cap f_S(\mathcal{G}))] \\ &= f_S(\ell) \cup f_S(n) \cup f_S(\mathcal{G}) \not\subseteq f_S(\ell) \end{aligned}$$

thus, f_S is not an SI-L-ideal. Similarly,

$$\begin{aligned} (f_S \circ \tilde{S})(\ell) &= [(f_S(\ell) \cap \tilde{S}(\ell)) \cup (f_S(\mathcal{G}) \cap \tilde{S}(n)) \cup (f_S(n) \cap \tilde{S}(\mathcal{G}))] \\ &= f_S(\ell) \cup f_S(\mathcal{G}) \cup f_S(n) \not\subseteq f_S(\ell) \end{aligned}$$

thus, f_S is not an SI-R-ideal. It is obvious that f_S is not an SI-ideal.

Similarly,

$$\begin{aligned}
 (\tilde{\mathfrak{S}} \circ h_S)(\ell) &= [(\tilde{\mathfrak{S}}(\ell) \cap h_S(\ell)) \cup (\tilde{\mathfrak{S}}(\varrho) \cap h_S(n)) \cup (\tilde{\mathfrak{S}}(n) \cap h_S(\varrho))] \\
 &= h_S(\ell) \cup h_S(n) \cup h_S(\varrho) \not\subseteq h_S(\ell)
 \end{aligned}$$

thus, h_S is not an SI-L-ideal. Similarly,

$$\begin{aligned}
 (h_S \circ \tilde{\mathfrak{S}})(\ell) &= [(h_S(\ell) \cap \tilde{\mathfrak{S}}(\ell)) \cup (h_S(\varrho) \cap \tilde{\mathfrak{S}}(n)) \cup (h_S(n) \cap \tilde{\mathfrak{S}}(\varrho))] \\
 &= h_S(\ell) \cup h_S(\varrho) \cup h_S(n) \not\subseteq h_S(\ell)
 \end{aligned}$$

thus, h_S is not an SI-R-ideal. It is clear that h_S is not an SI-ideal.

Proposition 3.7. Let f_S be an idempotent soft set. If f_S is an SI-almost (L/R)-ideal, then f_S is an SI-almost subsemigroup.

Proof: Assume that f_S is an idempotent SI-almost L-ideal, then $f_S \circ f_S = f_S$ and $(S_x \circ f_S) \tilde{\cap} f_S \neq \emptyset_S$ for all $x \in S$. We need to show that f_S is an SI-almost subsemigroup, that is $(f_S \circ f_S) \tilde{\cap} f_S \neq \emptyset_S$.

$$\begin{aligned}
 (S_x \circ f_S) \tilde{\cap} f_S &= [(S_x \circ f_S) \tilde{\cap} f_S] \tilde{\cap} f_S \\
 &= [(S_x \circ f_S) \tilde{\cap} (f_S \circ f_S)] \tilde{\cap} f_S \\
 &\cong (f_S \circ f_S) \tilde{\cap} f_S
 \end{aligned}$$

Since $(S_x \circ f_S) \tilde{\cap} f_S \neq \emptyset_S$, it is obvious that $(f_S \circ f_S) \tilde{\cap} f_S \neq \emptyset_S$. Thus, f_S is an SI-almost subsemigroup.

Theorem 3.8. Let $f_S \cong h_S$ such that f_S is an SI-almost L (resp. R)-ideal, then h_S is an SI-almost L (resp. R)-ideal.

Proof: Assume that f_S is an SI-almost L-ideal. Hence, for all $x \in S$, $(S_x \circ f_S) \tilde{\cap} f_S \neq \emptyset_S$. We need to show that $(S_x \circ h_S) \tilde{\cap} h_S \neq \emptyset_S$. In fact,

$$(S_x \circ f_S) \tilde{\cap} f_S \cong (S_x \circ h_S) \tilde{\cap} h_S.$$

Since $(S_x \circ f_S) \tilde{\cap} f_S \neq \emptyset_S$, it is obvious that $(S_x \circ h_S) \tilde{\cap} h_S \neq \emptyset_S$. This completes the proof.

Theorem 3.9. Let f_S and h_S be SI-almost L (resp. R)-ideals. Then, $f_S \tilde{\cup} h_S$ is an SI-almost L (resp. R)-ideal.

Proof: Since f_S is an SI-almost L-ideal by assumption and $f_S \cong f_S \tilde{\cup} h_S$, $f_S \tilde{\cup} h_S$ is an SI-almost L-ideal by Theorem 3.8.

Corollary 3.10. The finite union of SI-almost L (resp. R)-ideals is an SI-almost L (resp. R)-ideal.

Corollary 3.11. Let f_S or h_S be SI-almost L (resp. R)-ideal. Then, $f_S \tilde{\cup} h_S$ is an SI-almost L (resp. R) ideal.

Here note that if f_S and h_S are SI-almost L (resp. R)-ideals, then $f_S \tilde{\cap} h_S$ needs not to be an SI-almost L (resp. R)-ideal.

Example 3.12. Consider the SI-almost L (resp. R)-ideals f_S and h_S in Example 3.4. Since,

$$f_S \tilde{\cap} h_S = \{(\ell, \emptyset), (\varnothing, \emptyset), (n, \emptyset)\} = \emptyset_S$$

$f_S \tilde{\cap} h_S$ is not an SI-almost L (resp. R)-ideal.

Now, we give the relationship between almost L (resp. R)-ideal and SI-almost L (resp. R)-ideal of S . But first of all, we give the following lemma to use it in Theorem 3.14.

Lemma 3.13. Let $x \in S$ and Y be nonempty subset of S . Then, $S_x \circ S_Y = S_{xY}$.

Proof: Let $s \in S$ such that $s \in xY$. Then, $s = xn$ for some $n \in Y$ and $x \in S$. Thus,

$$\begin{aligned} (S_x \circ S_Y)(s) &= \bigcup_{s=xq} \{S_x(x) \cap S_Y(q)\} \\ &\supseteq S_x(x) \cap S_Y(n) \\ &= U \cap U \\ &= U \end{aligned}$$

so $(S_x \circ S_Y)(s) = U$. Since $s = xn \in xY$, it follows that $S_{xY}(s) = U$. Hence, $S_x \circ S_Y = S_{xY}$.

In another case, let $s \in S$ such that $s \notin xY$. Then, if $s = mn$ for some $m, n \in S$, we have that $m \neq x$ or $n \notin Y$.

Consider the following equations:

$$(S_x \circ S_Y)(s) = \bigcup_{s=mn} \{S_x(m) \cap S_Y(n)\};$$

Case 1: Let $m \neq x$ and $n \in Y$. Then,

$$\bigcup_{s=mn} \{S_x(m) \cap S_Y(n)\} = \bigcup_{s=mn} \{\emptyset \cap U\} = \emptyset$$

Case 2: Let $m = x$ and $n \notin Y$. Then,

$$\bigcup_{s=mn} \{S_x(m) \cap S_Y(n)\} = \bigcup_{s=xn} \{U \cap \emptyset\} = \emptyset$$

Case 3: Let $m \neq x$ and $n \notin Y$, Then,

$$\bigcup_{s=mn} \{S_x(m) \cap S_Y(n)\} = \bigcup_{s=mn} \{\emptyset \cap \emptyset\} = \emptyset.$$

In all cases, $(S_x \circ S_Y)(s) = \emptyset$ when $s \notin xY$. Since $s \notin xY$, it follows that $S_{xY}(s) = \emptyset$. Hence $S_x \circ S_Y = S_{xY}$.

When X is a nonempty subset of S and $y \in S$, then it is obvious that $S_X \circ S_y = S_{Xy}$.

Theorem 3.14. Let A be a subset of S . Then, A is an almost L (resp. R)-ideal if and only if S_A , the soft characteristic function of A , is an SI-almost L (resp. R)-ideal, where $\emptyset \neq A \subseteq S$.

Proof: Assume that $\emptyset \neq A$ is an almost L-ideal. Then, $xA \cap A \neq \emptyset$ for all $x \in S$, and so there exist $k \in S$ such that $k \in xA \cap A$. Since,

$$((S_x \circ S_A) \tilde{\cap} S_A)(k) = (S_{xA} \tilde{\cap} S_A)(k) = (S_{xA \cap A})(k) = U \neq \emptyset$$

it follows that $(S_x \circ S_A) \tilde{\cap} S_A \neq \emptyset_S$. Thus, S_A is an SI-almost L-ideal.

Conversely assume that S_A is an SI-almost L-ideal. Hence, we have $(S_x \circ S_A) \tilde{\cap} S_A \neq \emptyset_S$ for all $x \in S$. To show that A is an almost L-ideal, we should prove that $A \neq \emptyset$ and $xA \cap A \neq \emptyset$ for all $x \in S$. $A \neq \emptyset$ is obvious from assumption. Now,

$$\begin{aligned} \emptyset_S \neq (S_x \circ S_A) \tilde{\cap} S_A &\Rightarrow \exists k \in S; ((S_x \circ S_A) \tilde{\cap} S_A)(k) \neq \emptyset \\ &\Rightarrow \exists k \in S; (S_{xA} \tilde{\cap} S_A)(k) \neq \emptyset \\ &\Rightarrow \exists k \in S; (S_{xA \cap A})(k) \neq \emptyset \\ &\Rightarrow \exists k \in S; (S_{xA \cap A})(k) = U \\ &\Rightarrow k \in xA \cap A \end{aligned}$$

Hence, $xA \cap A \neq \emptyset$. Consequently, A is an almost L-ideal.

Lemma 3.15. Let f_S be a soft set over U . Then, $f_S \tilde{\subseteq} S_{supp(f_S)}$ [49].

Theorem 3.16. If f_S is an SI-almost L (resp. R)-ideal, then $supp(f_S)$ is an almost L (resp. R)-ideal.

Proof: Assume that f_S is an SI-almost L-ideal. Thus, $(S_x \circ f_S) \tilde{\cap} f_S \neq \emptyset_S$ for all $x \in S$. To show that $supp(f_S)$ is an almost L-ideal, by Theorem 3.14, it is enough to show that $S_{supp(f_S)}$ is an SI-almost L-ideal. By Lemma 3.15,

$$(S_x \circ f_S) \tilde{\cap} f_S \tilde{\subseteq} (S_x \circ S_{supp(f_S)}) \tilde{\cap} S_{supp(f_S)}$$

and $(S_x \circ f_S) \tilde{\cap} f_S \neq \emptyset_S$, it implies that $(S_x \circ S_{supp(f_S)}) \tilde{\cap} S_{supp(f_S)} \neq \emptyset_S$. Consequently, $S_{supp(f_S)}$ is an SI-almost L-ideal and by Theorem 3.14, $supp(f_S)$ is an almost L-ideal.

Here note that the converse of Theorem 3.16 is not true in general as shown in the following example.

Example 3.17. We know that g_S is not an SI-almost L-ideal in Example 3.4. and it is obvious that $supp(g_S) = \{\ell, g, n\} = S$. Since,

$$[\{\ell\}supp(g_S)] \cap supp(g_S) = \{\ell\}\{\ell, g, n\} \cap \{\ell, g, n\} = \{\ell, g, n\} \neq \emptyset$$

$$[\{g\}supp(g_S)] \cap supp(g_S) = \{g\}\{\ell, g, n\} \cap \{\ell, g, n\} = \{\ell, g, n\} \neq \emptyset$$

$$[\{n\}supp(g_S)] \cap supp(g_S) = \{n\}\{\ell, g, n\} \cap \{\ell, g, n\} = \{\ell, g, n\} \neq \emptyset.$$

It is seen that $[\{x\}supp(g_S)] \cap supp(g_S) \neq \emptyset$ for all $x \in S$. That is to say, $supp(g_S)$ is an almost L-ideal; although g_S is not an SI-almost L-ideal.

Definition 3.18. Let f_S and h_S be SI-almost L (resp. R)-ideals such that $h_S \cong f_S$. If $supp(h_S) = supp(f_S)$, then f_S is called a minimal SI-almost L (resp. R)-ideal.

Theorem 3.19. A is a minimal almost L (resp. R)-ideal if and only if S_A , the soft characteristic function of A , is a minimal SI-almost L (resp. R)-ideal, where $\emptyset \neq A \subseteq S$.

Proof: Assume that A is a minimal almost L-ideal. Thus, A is an almost L-ideal, and so S_A is an SI-almost L-ideal by Theorem 3.14. Let f_S be an SI-almost L-ideal such that $f_S \cong S_A$. By Theorem 3.15, $supp(f_S)$ is an almost L-ideal, and by Note 2.6 and Corollary 2.14,

$$supp(f_S) \subseteq supp(S_A) = A.$$

Since A is a minimal almost L-ideal, $supp(f_S) = supp(S_A) = A$. Thus, S_A is a minimal SI-almost L-ideal by Definition 3.18.

Conversely, let S_A be a minimal SI-almost L-ideal. Thus, S_A is an SI-almost L-ideal, and A is an almost L-ideal by Theorem 3.14. Let B be an almost L-ideal such that $B \subseteq A$. By Theorem 3.14, S_B is an SI-almost L-ideal, and by Theorem 2.15 (i), $S_B \cong S_A$. Since S_A is a minimal SI-almost L-ideal,

$$B = supp(S_B) = supp(S_A) = A$$

by Corollary 2.14. Thus, A is a minimal almost L-ideal.

Definition 3.20. Let f_S, g_S and h_S be any SI-almost L (resp. R)-ideals. If $h_S \circ g_S \cong f_S$ implies that $h_S \cong f_S$ or $g_S \cong f_S$, then f_S is called an SI-prime almost L (resp. R)-ideal.

Definition 3.21. Let f_S and h_S be any SI-almost L (resp. R)-ideals. If $h_S \circ h_S \cong f_S$ implies that $h_S \cong f_S$, then f_S is called an SI-semiprime almost L (resp. R)-ideal.

Definition 3.22. Let f_S, g_S , and h_S be any SI-almost L (resp. R)-ideals. If $(h_S \circ g_S) \tilde{\cap} (g_S \circ h_S) \cong f_S$ implies that $h_S \cong f_S$ or $g_S \cong f_S$, then f_S is called an SI-strongly prime almost L (resp. R)-ideal.

It is obvious that every SI-strongly prime almost L (resp. R)-ideal is an SI-prime almost L (resp. R)-ideal and every SI-prime almost L (resp. R)-ideal is an SI-semiprime almost L (resp. R)-ideal.

Theorem 3.23. If S_P , the soft characteristic function of P , is an SI-prime almost L (resp. R)-ideal, then P is a prime almost L (resp. R)-ideal, where $\emptyset \neq P \subseteq S$.

Proof: Assume that S_P is an SI-prime almost L-ideal. Thus, S_P is an SI-almost L-ideal and thus, P is an almost L-ideal by Theorem 3.14. Let A and B be almost L-ideals such that $AB \subseteq P$. Thus, by Theorem 3.14, S_A and S_B are SI-almost L-ideals, and by Theorem 2.15 (i) and (iii), $S_A \circ S_B = S_{AB} \cong S_P$. Since S_P is an SI-prime almost L-ideal and $S_A \circ S_B \cong S_P$, it follows that $S_A \cong S_P$ or $S_B \cong S_P$. Therefore, by Theorem 2.15 (i), $A \subseteq P$ or $B \subseteq P$. Consequently, P is a prime almost L-ideal.

Theorem 3.24. If S_P , the soft characteristic function of P , is an SI-semiprime almost L (resp. R)-ideal, then P is a semiprime almost L (resp. R)-ideal, where $\emptyset \neq P \subseteq S$.

Proof: Assume that S_P is an SI-semiprime almost L-ideal. Thus, S_P is an SI-almost L-ideal and thus, P is an almost L-ideal by Theorem 3.14. Let A be an almost L-ideal such that $AA \subseteq P$. Thus, by Theorem 3.14, S_A is an SI-almost L-ideal, and by Theorem 2.15 (i) and (iii), $S_A \circ S_A = S_{AA} \cong S_P$. Since S_P is an SI-semiprime almost L-ideal and $S_A \circ S_A \cong S_P$, it follows that $S_A \cong S_P$. Therefore, by Theorem 2.15 (i), $A \subseteq P$. Consequently, P is a semiprime almost L-ideal.

Theorem 3.25. If S_P , the soft characteristic function of P , is an SI-strongly prime almost L (resp. R)-ideal, then P is a strongly prime almost L (resp. R)-ideal, where $\emptyset \neq P \subseteq S$.

Proof: Assume that S_P is an SI-strongly prime almost L-ideal. Thus, S_P is an SI-almost L-ideal and thus, P is an almost L-ideal by Theorem 3.14. Let A and B be almost L-ideals such that $AB \cap BA \subseteq P$. Thus, by Theorem 3.14, S_A and S_B are SI-almost L-ideal, and by Theorem 2.15, $(S_A \circ S_B) \tilde{\cap} (S_B \circ S_A) = S_{AB} \tilde{\cap} S_{BA} = S_{AB \cap BA} \cong S_P$. Since S_P is an SI-strongly prime almost L-ideal and $(S_A \circ S_B) \tilde{\cap} (S_B \circ S_A) \cong S_P$, it follows that $S_A \cong S_P$ or $S_B \cong S_P$. Thus, by Theorem 2.15 (i), $A \subseteq P$ or $B \subseteq P$. Therefore, P is a strongly prime almost L-ideal.

IV. CONCLUSIONS

In this study, as a generalization of the nonnull soft intersection left (resp. right) ideal of a semigroup, we introduced the idea of the soft intersection almost left (resp. right) ideal of a semigroup. We showed that every idempotent soft intersection almost (left/right) ideal of a semigroup is a soft intersection almost subsemigroup. We obtained that a semigroup can be constructed under the binary operation of union, but not under the binary of operation intersection for soft sets, given the collection of almost (left/right) ideals of a semigroup. Moreover, we showed the relation between soft intersection almost left (resp. right) ideals of a semigroup and almost left (resp. right) ideals of a semigroup in accordance with minimality, primeness, semiprimeness, and strongly primeness. In future studies, many types of soft intersection almost ideals, including quasi-ideal, interior ideal, bi-ideal, bi-interior ideal, bi-quasi-ideal, quasi-interior ideal, and bi-quasi-interior ideal of semigroups can be examined.

ACKNOWLEDGMENT

This paper is a part of the second author's MSc. Thesis at Amasya University, Amasya, Türkiye.

REFERENCES

1. Grosek O, Satko L (1980) A new notion in the theory of semigroup. *Semigroup Forum* 20: 233–240.
2. Bogdanovic S (1981) Semigroups in which some bi-ideal is a group. *Univ u Novom Sadu Zb Rad Prirod Mat Fak Ser Mat* 11:261–266.
3. Wattanatripop K, Chinram R, Changphas T (2018) Quasi-A-ideals and fuzzy A-ideals in semigroups. *J Discrete Math Sci Cryptogr* 21:1131–1138.
4. Kaopusek N, Kaewnoi T, Chinram R (2020) On almost interior ideals and weakly almost interior ideals of semigroups. *J Discrete Math Sci Cryptogr* 23:773–778.
5. Iampan A, Chinram R, Petchkaew P (2021) A note on almost subsemigroups of semigroups. *Int J Math Comput Sci* 16 (4):1623–1629.

6. Chinram R, Nakkhasen W (2022) Almost bi-quasi-interior ideals and fuzzy almost bi-quasi-interior ideals of semigroups. *J Math Comput Sci* 26:128–136.
7. Gaketem T (2021) Almost bi-interior ideal in semigroups and their fuzzifications. *Eur J Pure Appl Math* 15 (1):281-289.
8. Wattanatripop K, Chinram R, Changphas T (2018) Fuzzy almost bi-ideals in semigroups. *Int J Math Comput Sci* 13:51–58.
9. Krailoet W, Simuen A, Chinram R, Petchkaew P (2021) A note on fuzzy almost interior ideals in semigroups. *Int J Math Comput Sci* 16:803–808.
10. Molodtsov D (1999) Soft set theory-first results. *Comput Math Appl* 37(1):19-31.
11. Maji PK, Biswas R, Roy AR (2003) Soft set theory. *Comput Math Appl* 45(1):555-562.
12. Pei D, Miao D (2005) From soft sets to information systems. In: *Proceedings of Granular Computing*. IEEE 2:617-621.
13. Ali MI, Feng F, Liu X, Min WK, Shabir M (2009) On some new operations in soft set theory. *Comput Math Appl* 57(9):1547-1553.
14. Sezgin A, Atagün AO (2011) On operations of soft sets. *Comput Math App* 161(5):1457-1467.
15. Feng F, Jun YB, Zhao X (2008) Soft semirings. *Comput Math Appl* 56(10):2621-2628.
16. Ali MI, Shabir M, Naz M (2011) Algebraic structures of soft sets associated with new operations. *Comput Math Appl* 6:2647–2654.
17. Sezgin A, Shahzad A, Mehmood A (2019) New operation on soft sets: Extended difference of soft sets. *J New Theory* 27:33-42.
18. Stojanovic NS (2021) A new operation on soft sets: Extended symmetric difference of soft sets. *Military Technical Courier* 69(4):779-791.
19. Sezgin A, Atagün AO (2023) New soft set operation: Complementary soft binary piecewise plus operation. *Matrix Science Mathematic* 7(2):125-142.
20. Sezgin A, Aybek FN (2023) New soft set operation: Complementary soft binary piecewise gamma operation. *Matrix Science Mathematic* 7(1):27-45.
21. Sezgin A, Aybek FN, Atagün AO (2023) New soft set operation: Complementary soft binary piecewise intersection operation. *BSJ Eng Sci* 6(4):330-346.
22. Sezgin A, Aybek FN, Güngör NB (2023) New soft set operation: Complementary soft binary piecewise union operation. *Acta Informatica Malaysia* 7(1): 38-53.
23. Sezgin A, Demirci AM (2023) New soft set operation: Complementary soft binary piecewise star operation. *Ikonion Journal of Mathematics* 5(2):24-52.
24. Sezgin A, Yavuz E (2023) New soft set operation: Complementary Soft Binary Piecewise Lambda Operation. *Sinop University Journal of Natural Sciences* 8(2):101-133.
25. Sezgin A, Yavuz E (2023) A new soft set operation: Soft binary piecewise symmetric difference operation. *Necmettin Erbakan University Journal of Science and Engineering* 5(2):189-208.
26. Sezgin A, Çağman N (2024) New soft set operation: Complementary soft binary piecewise difference operation. *Osmaniye Korkut Ata Üniv Fen Biliml Derg* 7(1):58-94.
27. Çağman N, Enginoğlu S (2010) Soft set theory and uni-int decision making. *Eur J Oper Res* 7(2):848-855.
28. Çağman N, Çitak F, Aktaş H (2012) Soft int-group and its applications to group theory. *Neural Comput Appl* 2:151–158.
29. Sezer AS, Çağman N, Atagün AO, Ali MI, Türkmen E (2015) Soft intersection semigroups, ideals and bi-ideals; a new application on semigroup theory I. *Filomat* 29(5):917-946.
30. Sezer AS, Çağman N, Atagün AO (2014) Soft intersection interior ideals, quasi-ideals and generalized bi-ideals; a new approach to semigroup theory II. *J Mult.-Valued Log. Soft Comput* 23(1-2): 161-207.
31. Sezgin A, Orbay M (2022) Analysis of semigroups with soft intersection ideals. *Acta Univ Sapientiae Math* 14(1):166-210.
32. Mahmood T, Rehman ZU, Sezgin A (2018) Lattice ordered soft near rings. *Korean J Math* 26(3):503-517.
33. Jana C, Pal M, Karaaslan F, Sezgin A (2019) (α, β) -soft intersectional rings and ideals with their applications. *New Math Nat Comput* 15(2):333–350.
34. Muştuoğlu E, Sezgin A, Türk ZK (2016) Some characterizations on soft uni-groups and normal soft uni-groups. *Int J Comput Appl* 155(10):1-8.
35. Sezer AS, Çağman N, Atagün AO (2015) Uni-soft substructures of groups. *Ann Fuzzy Math Inform* 9(2):235–246.
36. Sezer AS (2014) Certain Characterizations of LA-semigroups by soft sets. *J Intell Fuzzy Syst* 27(2):1035-1046.
37. Özlü Ş, Sezgin A (2020) Soft covered ideals in semigroups. *Acta Univ Sapientiae Math* 12(2):317-346.
38. Atagün AO, Sezgin A (2018) Soft subnear-rings, soft ideals and soft n-subgroups of near-rings. *Math Sci Letters* 7(1):37-42.

39. Sezgin A (2018) A new view on AG-groupoid theory via soft sets for uncertainty modeling. *Filomat* 32(8):2995–3030.
40. Sezgin A, Çağman N, Atagün AO (2017) A completely new view to soft intersection rings via soft uni-int product. *Appl Soft Comput* 54:366-392.
41. Sezgin A, Atagün AO, Çağman N, Demir H (2022) On near-rings with soft union ideals and applications. *New Math Nat Comput* 18(2):495-511.
42. Sezgin A, Çalışıcı H (2024) A comprehensive study on soft binary piecewise difference operation. *Eskişehir Teknik Üniversitesi Bilim ve Teknoloji Dergisi B - Teorik Bilimler* 12(1):32-54.
43. Sezgin A, Dagtoros K (2023) Complementary soft binary piecewise symmetric difference operation: A novel soft set operation. *Scientific Journal of Mehmet Akif Ersoy University* 6(2):31-45.
44. Rao MMK (2018) Bi-interior ideals of semigroups. *Discuss Mat Gen Algebra Appls* 38:69–78.
45. Rao MMK (2018) A study of a generalization of bi-ideal, quasi ideal and interior ideal of semigroup. *Mathematica Moravica* 22:103–115.
46. Rao MMK (2020) Left bi-quasi ideals of semigroups. *Southeast Asian Bull Mat* 44:369–376.
47. Rao MMK (2020) Quasi-interior ideals and weak-interior ideals. *Asia Pac Journal Mat* 7(21):1-20.
48. Baupradist S, Chemat B, Palanivel K, Chinram R (2021) Essential ideals and essential fuzzy ideals in semigroups. *J. Discrete Math. Sci. Cryptogr* 24(1):223-233.
49. Sezgin A, İlgin A (2024) Soft intersection almost subsemigroups of semigroups, *Int. J. Math. Phys.* 15(1):13-20. <https://doi.org/10.26577/ijmph.2024v15i1a2>
50. Pant S, Dagtoros K, Kholil MI, Vivas A (2024) Matrices: Peculiar determinant property. *OPS Journal* 1:1–7.



Araştırma Makalesi

Journal of Innovative Engineering
and Natural Science

(Yenilikçi Mühendislik ve Doğa Bilimleri Dergisi)

<https://dergipark.org.tr/en/pub/jieng>

İskandinav ülkelerinin dijital toplum seviyelerinin yeni bir TOPSIS uzantısı ile karşılaştırılması

Furkan Göktaş^{a,*}^aİşletme Bölümü, İşletme Fakültesi, Karabük Üniversitesi, Karabük, 78050, Türkiye.

MAKALE BİLGİSİ

Makale Geçmişi:

Geliş 30 Mart 2024

Düzeltilme 6 Mayıs 2024

Kabul 20 Mayıs 2024

Çevrimiçi mevcut

Anahtar Kelimeler:

Çok kriterli karar verme

Dijitalleşme

Dijital toplum

Konveks optimizasyon

TOPSIS

ÖZET

Dijitalleşme, ülkelerin geleceğini belirleyen unsurlardan biridir. Bu nedenle ülkelerin dijitalleşme düzeylerinin karşılaştırılması önemli çok kriterli karar verme (ÇKKV) problemidir. Bu çalışmanın amacı, İskandinav ülkelerinin dijital toplum seviyelerinin objektif bir bakış açısı ile karşılaştırılmasıdır. Bu çalışmanın temel motivasyonu kriter ağırlıklarını içsel olarak belirleyen bir TOPSIS uzantısı ile bu amaca ulaşmaktır. Bu nedenle norm minimizasyonuna dayalı bir TOPSIS uzantısı (NM-TOPSIS) bu çalışmada önerilmiştir. NM-TOPSIS kriterlerin ağırlık vektörünü, alternatiflerin negatif ideal çözüme olan Öklid uzaklıklarının kareleri toplamını minimize edecek şekilde belirler. Başka bir deyişle alternatifleri en kötü durum senaryosu altında karşılaştırır. NM-TOPSIS alternatiflerin öncelik vektörünü, pozitif ideal çözüme uzaklığı minimum yapan ağırlık vektörü olarak belirler. NM-TOPSIS iki farklı konveks kuadratik optimizasyon problemine dayanır. Başka bir deyişle kriterlerin ağırlık vektörü ve alternatiflerin öncelik vektörü belirli bir şart altında tek olarak bulunur. NM-TOPSIS ve güncel OECD verileri kullanılarak yapılan uygulamada, Norveç'in dijital toplum seviyesinin en yüksek olduğu görülmüştür. Aynı kriter ağırlıkları kullanıldığında, TOPSIS sonuçları ve NM-TOPSIS sonuçları arasında yüksek düzeyde pozitif yönlü ilişki olduğu görülmüştür. Öte yandan kriter ağırlıklarındaki değişime bağlı olarak TOPSIS sonuçlarında önemli değişimler vardır.

The comparison of Scandinavian countries' digital society levels with a novel TOPSIS extension

ARTICLE INFO

Article history:

Received 30 March 2024

Received in revised form 6 May 2024

Accepted 20 May 2024

Available online

Keywords:

Multi-criteria decision-making

Digitalization

Digital society

Convex optimization

TOPSIS

ABSTRACT

Digitalization is one of the factors that determine the future of countries. Therefore, comparing the digitalization levels of countries is an important multi-criteria decision-making (MCDM) problem. This study aims to compare the digital society levels of Scandinavian countries from an objective perspective. The main motivation of this study is to achieve this aim with a TOPSIS extension that determines criteria weights internally. Thus, a TOPSIS extension based on norm minimization (NM-TOPSIS) is proposed in this study. NM-TOPSIS determines the criteria weight vector in a way that minimizes the sum of squares of the Euclidean distances of alternatives to the negative ideal solution. In other words, it compares alternatives under the worst-case scenario. NM-TOPSIS determines the alternatives' priority vector as the weight vector that minimizes the distance to the positive ideal solution. NM-TOPSIS depends on two different convex quadratic optimization problems. In other words, the criteria weight vector and the alternatives' priority vector are uniquely found under a certain condition. In the application made using NM-TOPSIS and current OECD data, we see that Norway's digital society level is the highest. When the same criteria weights are used, we observe that there is a high level of positive relationship between TOPSIS results and NM-TOPSIS results. On the other hand, there are significant changes in TOPSIS results depending on the change in criteria weights.

I. GİRİŞ

Dijital teknolojilerin yaygınlaşmasıyla birlikte dijitalleşme kavramı giderek daha fazla önem kazanmaktadır. Dijitalleşme süreci, bireylerden başlayarak toplumları, işletmeleri ve ülkeleri etkilemektedir. Örneğin, bireylerin iletişim ve öğrenme olanakları gelişirken, sosyal yapılar dönüşmektedir. Ayrıca rekabetin artmasıyla ekonomik büyüme ivme kazanmaktadır. OECD'ye göre dijitalleşme; dijital teknolojilerin kullanıldığı yeni faaliyetlerin türemesini veya mevcut faaliyetlerde değişiklik meydana gelmesini ifade etmektedir. Yani dijitalleşme süreci dönüştürücü bir etkiye sahiptir. Dijitalleşmenin ekonomik ve sosyal etkileri ise dijital dönüşüm kavramıyla ifade edilmektedir [1, 2].

OECD'ye göre dijitalleşmenin yedi boyutu vardır. Bu çalışma bu boyutlardan biri olan toplum boyutu üzerinedir. Dijital teknolojiler; bireylerin, şirketlerin ve hükümetlerin birbirleriyle etkileşim kurma yollarını önemli ölçüde değiştirdiğinden, dijital dönüşüm toplumu ve kültürü etkilemektedir. Dijital dönüşümün toplumsal etkileri karmaşıktır. Çünkü genel etkiler genellikle net değildir ve ülkelere göre değişiklik gösterebilmektedir. Dijital dönüşümün büyüme ve refah sağlaması için pozitif ve kapsayıcı bir dijital toplumun desteklenmesi şarttır. Dijital toplumun OECD tarafından belirlenen altı kriteri; 55-74 yaş arası bireyler içinde internet kullanıcılarının oranı (K1), gelir olarak en düşük %20'lik dilimde olan bireyler içinde internet kullanıcılarının oranı (K2), fen, matematik ve okuma alanlarında en iyi performansı gösteren 15-16 yaş arası öğrencilerin oranı (K3), 16-24 yaş arasındaki kadınlar içinde programlama bilenlerin oranı (K4), kadın ve erkek arasında internet kullanımında eşitsizlik (K5) ve OECD Dijital Devlet Endeksi (K6) şeklindedir [1, 2].

Dijitalleşme, ülkelerin geleceğini belirleyen unsurlardan biridir. Bu nedenle ülkelerin dijitalleşme düzeylerinin karşılaştırılması önemli bir ÇKKV problemidir. Bu kapsamda TOPSIS'in kullanıldığı son dönemdeki çalışmalar şu şekilde özetlenebilir. Avrupa ülkelerinin dijital ekonomi ve toplum seviyeleri karşılaştırılmıştır ve İsviçre birinci sırada bulunmuştur [3]. Avrupa Birliği (AB) üyesi ülkelerin inovasyon kapasitesine ve dijitalleşme seviyesine dayalı rekabetçiliği karşılaştırılmıştır ve İsveç birinci sırada bulunmuştur [4]. AB üyesi ülkelerdeki şirketlerin dijitalleşme ve otomasyon seviyeleri karşılaştırılmıştır ve Finlandiya birinci sırada bulunmuştur [5]. Avrupa ülkelerinin dijital rekabetçiliği karşılaştırılmıştır ve Finlandiya birinci sırada bulunmuştur [6]. Merkez ve Doğu Avrupa ülkelerindeki şirketlerin dijitalleşme seviyeleri karşılaştırılmıştır ve Slovenya birinci sırada bulunmuştur [7]. AB üyesi ülkelerdeki internet kullanımı karşılaştırılmıştır ve İsveç birinci sırada bulunmuştur [8]. AB üyesi ülkelerinin dijital dönüşümleri karşılaştırılmıştır ve Danimarka birinci sırada bulunmuştur [9]. Avrupa ülkelerinin dijital ekonomi ve toplum seviyelerinin karşılaştırılmasında kullanılan TOPSIS ile elde edilen sonuçların, seçilen normalizasyon yöntemine ve belirlenen kriter ağırlıklarına hassaslığı incelenmiştir [10]. TOPSIS'ten farklı yöntemleri kullanarak ülkelerin dijitalleşme düzeylerini karşılaştıran çalışmalar da vardır [11-19]. Ülkelerin dijitalleşme düzeylerini karşılaştıran [3-19] çalışmaları içinde, bu çalışma kapsamındaki beş İskandinav ülkesini de inceleyen tek çalışma ise [3] çalışmasıdır.

TOPSIS, yaygın kullanılan çok kriterli karar verme (ÇKKV) yöntemidir. Çünkü TOPSIS; basit, anlaşılabilir ve matematiksel altyapısı güçlü bir yöntemdir [20, 21]. Buna karşın kriter ağırlıklarının belirlenmesi konusu TOPSIS için de bir eleştiri konusudur. Çünkü TOPSIS ile elde edilen sonuçlar önemli oranda kriter ağırlıklarına bağlıdır [20]. Bu sorunun çözümü için kriter ağırlıklarının belirsiz olduğu durumlarda kullanılan bir TOPSIS uzantısı (UW-TOPSIS) önerilmiştir [22]. Öte yandan UW-TOPSIS ile bulunan kriter ağırlıkları, alternatiften

alternatife değişmektedir ve bu durum UW-TOPSIS için önemli bir sınırlılık oluşturmaktadır [23]. Bu nedenle kriter ağırlıklarını içsel olarak belirleyen bir TOPSIS uzantısına ihtiyaç duyulmaktadır.

Bu çalışmanın amacı, İskandinav ülkelerinin dijital toplum seviyelerinin objektif bir bakış açısı ile karşılaştırılmasıdır. Bu çalışmanın temel motivasyonu kriter ağırlıklarını içsel olarak belirleyen bir TOPSIS uzantısı ile bu amaca ulaşmaktır. Bu nedenle norm minimizasyonuna dayalı bir TOPSIS uzantısı (NM-TOPSIS) bu çalışmada önerilmiştir. Bu çalışmanın özgünlüğü, alternatiflerin önceliklerini ve kriter ağırlıklarını belirli bir şart altında tek olarak belirleyen ilk TOPSIS uzantısının bu çalışmada önerilmesinden kaynaklanmaktadır. Ayrıca dijitalleşmede öncü olan İskandinav ülkelerini aynı anda karşılaştıran sınırlı sayıda çalışma olduğundan, bu çalışmanın söz konusu literatüre katkı sağlaması beklenmektedir.

NM-TOPSIS kriterlerin ağırlık vektörünü en kötü durum senaryosunu baz alarak belirlediğinden kriter ağırlıklandırma tartışmasına çözüm bulur. NM-TOPSIS alternatiflerin öncelik vektörünü bir konveks kuadratik minimizasyon probleminin sonucu olarak belirler. Buradaki Hesse (H) matrisi pozitif tanımlı iken NM-TOPSIS tek sonuç verir. Eğer H matrisi pozitif tanımlı değilse, NM-TOPSIS ile elde edilen öncelik vektörü tek olmayabilir. Öte yandan tanımı gereği tek sonuç veren Tikhonov'un düzenlenmiş probleminin yardımıyla, orijine en yakın olan öncelik vektörü yaklaşık olarak bulunabilir. NM-TOPSIS, TOPSIS'e oranla daha fazla bilgi taşıdığı için alternatiflerin sıralanmasından farklı amaçlar için kullanılabilir ve daha objektif sonuçlar verir. Buna karşın TOPSIS, NM-TOPSIS'e oranla daha pratik ve esnek bir yöntemdir.

Bu çalışmanın devamı şu şekilde organize edilmiştir. Bölüm 2.1'de TOPSIS ana hatlarıyla açıklanmıştır. Bölüm 2.2'de NM-TOPSIS tanıtılmıştır. Bölüm 3'te OECD'nin dijital toplum için belirlediği altı kriter için güncel tüm verileri OECD'nin resmi web sitesinde bulunan beş İskandinav ülkesinin dijital toplum seviyeleri, TOPSIS ve NM-TOPSIS kullanılarak karşılaştırılmıştır [24]. Bölüm 4 ile çalışma sonuçlandırılmıştır.

II. TEORİK METOD

2.1 TOPSIS

Farklı normalizasyon yöntemleri, TOPSIS için kullanılabilir [10, 25]. Bu çalışmada Weitendorf'un doğrusal normalizasyonu kullanılmıştır. Buna göre TOPSIS'in adımları aşağıdaki gibidir [20, 22, 25].

Adım 1: Karar matrisi $A_{n \times m}=(a_{ij})$ oluşturulur. Burada n adet alternatif, m adet kriter vardır ve i. alternatifin j. kriter için performans değeri a_{ij} ile gösterilmiştir.

Adım 2: Eş. 1'de verilen Weitendorf'un doğrusal normalizasyonu kullanılarak normalize edilmiş karar matrisi $B=(b_{ij})$ oluşturulur. Burada fayda (maliyet) yönlü kriter için α_j , A matrisinin j. sütununun en düşük (yüksek) değeridir. β_j için bunun tersi geçerlidir. Buna göre her bir alternatif için normalize edilmiş değerlerin değişim aralığı $[0,1]$ kapalı aralıktır [26].

$$b_{ij} = \frac{|a_{ij} - \alpha_j|}{|\beta_j - \alpha_j|}, \text{ her } i, j \text{ için} \quad (1)$$

Adım 3: Kriterlerin ağırlık vektörü $w=(w_j)$ herhangi bir yöntemle belirlenir. Bunun elemanları nonnegatiftir ve Eş. 2'deki koşulu sağlar.

$$\sum_{j=1}^m w_j = 1 \quad (2)$$

Adım 4: Ağırlıklandırılmış normalize edilmiş karar matrisi $C=(C_{ij})$ Eş. 3 ile oluşturulur.

$$c_{ij} = w_j b_{ij}, \text{ her } i, j \text{ için} \quad (3)$$

Adım 5: Kriterler için alternatiflerin en kötü performans değerini gösteren negatif ideal çözüm tüm elemanları 0 olan vektör olarak bulunur. Kriterler için alternatiflerin en iyi performans değerini gösteren pozitif ideal çözüm kriterlerin ağırlık vektörüne (w) eşit olarak bulunur. i . alternatifin ideal çözüme benzerlik indeksi (s_i) Eş. 4 ile hesaplanır. Benzerlik indeksi $[0,1]$ kapalı aralığında değer alır. Benzerlik indeksi 1'e eşit ise ilgili alternatif ve pozitif ideal çözüm özdeşdir. Benzerlik indeksi 0'a eşit ise ilgili alternatif ve negatif ideal çözüm özdeşdir.

$$s_i = \frac{\sqrt{\sum_{j=1}^m c_{ij}^2}}{\sqrt{\sum_{j=1}^m c_{ij}^2 + \sum_{j=1}^m (w_j - c_{ij})^2}}, \text{ her } i \text{ için} \quad (4)$$

Uyarı: Eş. 4'ün pay ifadesi, i . alternatifin negatif ideal çözüme Öklid uzaklığıdır. Eş. 4'ün payda ifadesi, i . alternatifin negatif ideal çözüme Öklid uzaklığı ve i . alternatifin pozitif ideal çözüme Öklid uzaklığının toplamıdır.

Adım 6: İdeal çözüme benzerlik indeksleri ile alternatifler büyükten küçüğe sıralanır.

2.2 NM-TOPSIS

NM-TOPSIS, iki farklı konveks kuadratik minimizasyon probleminin sonucuna dayanır. Bunlardan ilki, kriter ağırlıklarının bulunması içindir. NM-TOPSIS kriterlerin ağırlık vektörünü, alternatiflerin negatif ideal çözüme olan Öklid uzaklıklarının kareleri toplamını minimize edecek şekilde belirler. Başka bir deyişle kriterlerin ağırlık vektörü Eş. 5'in tek optimal sonucudur.

$$\begin{aligned} \min \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^m w_j^2 b_{ij}^2 \\ k.a. \sum_{j=1}^m w_j = 1 \end{aligned} \quad (5)$$

Toplam sembolünün özellikleri nedeniyle Eş. 5'teki amaç fonksiyonu Eş. 6'daki gibi yazılabilir. Burada d_j ifadesi B matrisinin j. sütunundaki elemanların kareleri toplamıdır.

$$d_j := \sum_{i=1}^n b_{ij}^2 \rightarrow \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^m w_j^2 b_{ij}^2 = \sum_{j=1}^m \sum_{i=1}^n w_j^2 b_{ij}^2 = \sum_{j=1}^m \left(w_j^2 \left(\sum_{i=1}^n b_{ij}^2 \right) \right) = \sum_{j=1}^m d_j w_j^2 \quad (6)$$

Eş. 6'daki bilgi doğrultusunda Eş. 5, Eş. 7'deki gibi yeniden yazılmıştır.

$$\begin{aligned} \min \sum_{j=1}^m d_j w_j^2 \\ k.a. 1 - \sum_{j=1}^m w_j = 0 \end{aligned} \quad (7)$$

Eş. 7'nin çözümü, Lagrange çarpanları yöntemiyle bulunabilir. Eş. 7 için Lagrange fonksiyonu Eş. 8'deki gibidir. Burada λ , Eş. 7'nin kısıdı ile ilişkili olan dual optimaldir ve Lagrange çarpanı olarak adlandırılır.

$$L(w, \lambda) := \sum_{j=1}^m d_j w_j^2 + \lambda \left(1 - \sum_{j=1}^m w_j \right) \quad (8)$$

Eş. 8'in λ 'ya göre kısmi türevi alınıp 0'a eşitlendiğinde Eş. 7'nin tek kısıdı elde edilir. Eş. 8'in w_j 'ye göre kısmi türevi alınıp 0'a eşitlendiğinde Eş. 9'daki optimal çözüm elde edilir. Kriter ağırlıklarının toplamı 1 olduğundan ve d_j değerleri pozitif olduğundan λ değerinin de pozitif olduğu açıktır.

$$w_j^* = \frac{\lambda}{2d_j}, \text{ her } j \text{ için} \quad (9)$$

Buna göre alternatiflerin negatif ideal çözüme olan Öklid uzaklıklarının kareleri toplamını minimize eden kriter ağırlıkları Eş. 10'daki gibi tek olarak bulunur.

$$d_j := \sum_{i=1}^n b_{ij}^2 \rightarrow w_j^* = \frac{1/d_j}{\sum_{j=1}^m 1/d_j}, \text{ her } j \text{ için} \quad (10)$$

Eş. 10'da verilen kriter ağırlıklarını kullandığından, NM-TOPSIS en kötü durum senaryosu altında alternatifleri karşılaştırır. Kriter ağırlıklarının yansız bir şekilde belirlenebilmesi için kriterler bazında normalize edilmiş değerlerin değişim aralığının aynı olması gerekir. Bu nedenle Weitendorf'un doğrusal normalizasyonu, NM-TOPSIS için tercih edilmiştir. NM-TOPSIS'in ilk iki adımı, TOPSIS'in ilk iki adımı ile aynıdır. NM-TOPSIS'in diğer adımları aşağıdaki gibidir.

Adım 3: Kriterlerin ağırlık vektörü (w) Eş. 10 ile belirlenir.

Adım 4: Ağırlıklandırılmış normalize edilmiş karar matrisi $C=(C_{ij})$ Eş. 3 ile oluşturulur.

v_i değeri i . alternatifin ağırlığı olmak üzere $v=(v_i)$ vektörü için kriter bazında performans vektörü, ağırlıklı toplam ifadesine karşı gelen $C^T v$ vektörüne eşittir. (Burada C^T ifadesi ile C matrisinin transpozu gösterilmiştir.) Pozitif ideal çözüm (w) ve $C^T v$ vektörü arasındaki Öklid uzaklığını minimize eden v^* vektörü alternatiflerin optimal ağırlık vektörüdür ve öncelik vektörü olarak adlandırılmıştır. Bu da $(w-C^T v)$ vektörünün 2-normunun¹ minimize edilmesi demektir [27]. Başka bir deyişle Eş. 11'deki norm minimizasyonu problemi çözümlenmelidir.

$$\begin{aligned} \min & \|w - C^T v\|_2 \\ \text{k.a.} & \sum_{i=1}^n v_i = 1 \\ & v_i \geq 0, \forall i \end{aligned} \quad (11)$$

Eş. 11 konveks optimizasyon problemi olduğundan bir MATLAB yazılımı olan CVX kullanılarak çözülebilir [28]. Eş. 11 için CVX kodu, Eş. 12'deki gibidir.

```
cvx_solver mosek
cvx_begin
variables v(n);
minimize (norm(w - transpose(C)*v));
subject to
    ones(1,n)*v == 1;
    v >= zeros(n,1);
cvx_end
```

(12)

Eş. 11'in amaç fonksiyonunun karesi, $v^T(CC^T)v - 2(Cw)^T v + w^T w$ şeklinde yazılabilir. $w^T w$ ifadesi sabit bir değer olduğundan dikkate alınmasın. Ayrıca $H:=2CC^T$ ve $b:=2Cw$ olarak atansın. Buna göre Eş. 11, Eş. 13'teki

¹ w vektörünün 2-normu, bu vektörün orijine olan Öklid uzaklığı olarak tanımlanır ve $(w^T w)^{0.5}$ ifadesine eşittir [27].

konveks kuadratik minimizasyon problemi ile özdeşdir. C matrisinin rankı² alternatif sayısına (n) eşitse H matrisi pozitif tanımlıdır³ [27]. Bu durumda Eş. 13, kesin konveks minimizasyon problemidir ve bunun çözümü tektir⁴ [29]. Eş. 13'ün tek çözümü MATLAB paket programında quadprog() fonksiyonu ile bulunabilir.

$$\begin{aligned} \min & \frac{1}{2} v^T H v - b^T v \\ k.a. & \sum_{i=1}^n v_i = 1 \\ & v_i \geq 0, \forall i \end{aligned} \quad (13)$$

Adım 5: C matrisinin rankı n iken Eşitlik 11, Eşitlik 12'de verilen CVX kodu ile ya da başka bir şekilde çözülerek alternatiflerin öncelik vektörü (v^*) tek olarak bulunur. i. alternatifin önceliği bu vektörün i. elemanıdır.

Adım 6: Öncelik değerleri ile alternatifler büyükten küçüğe sıralanır. Bunlar alternatiflere kaynak dağıtımında da kullanılabilir. Ayrıca öncelik değeri pozitif olan alternatifler görece yeterli alternatifler olarak, öncelik değeri sıfır olan alternatifler görece yetersiz alternatifler olarak gruplandırılır.

III. BULGULAR VE TARTIŞMA

Bu bölümde OECD'nin dijital toplum için belirlediği altı kriter için güncel tüm verileri OECD'nin resmi web sitesinde bulunan beş İskandinav ülkesinin (alternatiflerin) dijital toplum seviyeleri TOPSIS ve NM-TOPSIS kullanılarak karşılaştırılmıştır. Söz konusu kriterler; K1, K2, K3, K4, K5 ve K6 şeklinde kodlanmış olup Giriş bölümünde açıklanmıştır. Her bir kriter için her bir ülkenin 100 üzerinden skor değeri kullanılmıştır ve bu değer arttıkça ülkenin ilgili kriter bazındaki performansı artmaktadır. NM-TOPSIS'in uygulama adımları aşağıdaki gibidir.

Adım 1: Karar matrisi (A) Tablo 1'deki gibi oluşturulmuştur.

Tablo 1. Karar matrisi

	K1	K2	K3	K4	K5	K6
Danimarka	96,043	94,220	42,892	82,569	96,895	87,792
Finlandiya	93,335	96,812	60,175	45,088	95,848	47,909
İzlanda	84,560	99,676	49,453	26,475	96,613	71,925
Norveç	100,000	100,000	46,387	63,674	97,007	74,067
İsveç	94,420	94,847	57,211	43,095	95,485	34,588

² C matrisinin lineer bağımsız satır sayısıdır ve MATLAB paket programında rank(C) fonksiyonu ile bulunur [27].

³ Tüm özdeğerleri pozitif olan simetrik matrisler, pozitif tanımlı matris olarak adlandırılır [27].

⁴ H matrisi pozitif tanımlı değilse Eş. 13'ün optimal çözümü tek olmayabilir. Bu durumda ϵ , 0'a oldukça yakın bir sayı ve I uygun boyutta birim matris olmak üzere Eş. 13'te H yerine H+ ϵ I kullanılarak Eş. 13'ün tüm optimal çözümlerinin içinde 2-normu en düşük olan optimal çözüm yaklaşık olarak bulunur. Tek çözüm veren bu yeni probleme Tikhonov'un düzenlenmiş problemi denir [29].

Adım 2: Eş. 1 kullanılarak, normalize edilmiş karar matrisi (B) Tablo 2'deki gibi oluşturulmuştur.

Tablo 2. Normalize edilmiş karar matrisi

	K1	K2	K3	K4	K5	K6
Danimarka	0,7437	0,0000	0,0000	1,0000	0,9266	1,0000
Finlandiya	0,5683	0,4484	1,0000	0,3318	0,2390	0,2504
İzlanda	0,0000	0,9440	0,3796	0,0000	0,7411	0,7018
Norveç	1,0000	1,0000	0,2022	0,6631	1,0000	0,7420
İsveç	0,6386	0,1083	0,8285	0,2963	0,0000	0,0000

Adım 3: Eş. 10 kullanılarak; K1'in ağırlığı 0,1490, K2'nin ağırlığı 0,1617, K3'ün ağırlığı 0,1818, K4'ün ağırlığı 0,2078, K5'in ağırlığı 0,1381 ve K6'nın ağırlığı 0,1616 olarak yani $w=(0,1490, 0,1617, 0,1818, 0,2078, 0,1381, 0,1616)^T$ olarak bulunmuştur. En kötü durum senaryosu altında alternatifleri karşılaştırdığından, NM-TOPSIS'te bunlardan farklı kriter ağırlıkları kullanılamaz.

Adım 4: Eş. 3 kullanılarak, ağırlıklandırılmış normalize edilmiş karar matrisi (C) Tablo 3'teki gibi oluşturulmuştur.

Tablo 3. Ağırlıklandırılmış normalize edilmiş karar matrisi

	K1	K2	K3	K4	K5	K6
Danimarka	0,1108	0,0000	0,0000	0,2078	0,1279	0,1616
Finlandiya	0,0847	0,0725	0,1818	0,0689	0,0330	0,0405
İzlanda	0,0000	0,1527	0,0690	0,0000	0,1023	0,1134
Norveç	0,1490	0,1617	0,0368	0,1378	0,1381	0,1199
İsveç	0,0951	0,0175	0,1506	0,0616	0,0000	0,0000

Adım 5: C matrisinin rankı, alternatif sayısına (5'e) eşittir. Başka bir deyişle $H=2CC^T$ matrisi pozitif tanımlıdır. Eş. 12 kullanılarak Eş. 11'in tek çözümü Tablo 4'teki gibi bulunmuştur ve alternatiflerin öncelik vektörü (v^*) olarak atanmıştır. (Adım 3'te verilen kriter ağırlıkları kullanılarak TOPSIS yöntemi de uygulanmıştır. Buna göre TOPSIS'in ilk dört adımı ile NM-TOPSIS'in ilk dört adımı özdeştir. TOPSIS'in son adımındaki ideal çözüme benzerlik indeksleri ise Eş. 4 ile hesaplanmıştır. Bu değerler de Tablo 4'te sunulmuştur)

Tablo 4. TOPSIS sonuçları ve NM-TOPSIS sonuçlarının karşılaştırılması

	TOPSIS		NM-TOPSIS	
	Benzerlik İndeksi	Sıra	Öncelik Vektörü	Sıra
Danimarka	0,5593	2	0,0072	3
Finlandiya	0,4907	3	0,2332	2
İzlanda	0,4422	4	0,0000	4,5
Norveç	0,6576	1	0,7596	1
İsveç	0,3853	5	0,0000	4,5

Adım 6: Tablo 4'teki öncelik değerleri ile ülkeler sıralandığında Norveç'in 0,7596 öncelik değeri ile birinci sırada olduğu, Finlandiya'nın 0,2332 öncelik değeri ile ikinci sırada olduğu, Danimarka'nın 0,0072 öncelik değeri ile üçüncü sırada olduğu görülmüştür. Söz konusu üç ülke dijital toplum karşılaştırmasında görece yeterli ülke olarak belirlenmiştir. Öncelik değeri 0 olarak bulunan İsveç ve İzlanda, bu karşılaştırmada görece yetersiz ülke olarak belirlenmiştir ve son sıradadır.

Spearman'ın sıra korelasyonu, sıralamalar için bulunan lineer korelasyon katsayısına eşittir [30]. TOPSIS sonuçları ve NM-TOPSIS sonuçları arasındaki Spearman'ın sıra korelasyonu 0,8721 olarak bulunmuştur. Bu değer 0,71-0,90 arasında olduğundan bu sonuçlar arasında yüksek düzeyde pozitif yönlü ilişki vardır [31]. Öte yandan TOPSIS sonuçları, kriter ağırlıklarına bağlı olarak değişmektedir. SX, X. kriterin ağırlığının 0,5 olduğu diğer kriter ağırlıklarının ise 0,1'e eşit olduğu kriter ağırlıkları senaryosu olsun. S7 kriter ağırlıklarının eşit olduğu senaryo ve BS kriter ağırlıklarının NM-TOPSIS ile bulunduğu baz senaryo olsun. Farklı kriter ağırlıkları senaryoları için TOPSIS ile bulunan sıralamalar Tablo 5'te ve Tablo 6'da sırasıyla sunulmuştur.

Tablo 5. TOPSIS için duyarlılık analizi I

	S1		S2		S3		S4	
	Benzerlik İndeksi	Sıra	Benzerlik İndeksi	Sıra	Benzerlik İndeksi	Sıra	Benzerlik İndeksi	Sıra
Danimarka	0.6814	2	0.2657	4	0.2657	5	0.7844	1
Finlandiya	0.5464	4	0.4558	3	0.7788	1	0.3696	3
İzlanda	0.2186	5	0.7495	2	0.4067	3	0.2186	5
Norveç	0.8542	1	0.8542	1	0.3582	4	0.6700	2
İsveç	0.5636	3	0.2038	5	0.6734	2	0.3169	4

Tablo 6. TOPSIS için duyarlılık analizi II

	S5		S6		S7		Baz Senaryo (BS)	
	Benzerlik İndeksi	Sıra	Benzerlik İndeksi	Sıra	Benzerlik İndeksi	Sıra	Benzerlik İndeksi	Sıra
Danimarka	0.7677	2	0.7844	1	0.5621	2	0.5593	2
Finlandiya	0.3066	4	0.3139	4	0.4788	3	0.4907	3
İzlanda	0.6571	3	0.6328	3	0.4747	4	0.4422	4
Norveç	0.8542	1	0.7277	2	0.6896	1	0.6576	1
İsveç	0.1726	5	0.1726	5	0.3704	5	0.3853	5

Tablo 5 ve Tablo 6'daki sonuçlar için bulunan Spearman'ın sıra korelasyonu matrisi Tablo 7'de sunulmuştur. Bu matrisin negatif elemanları, negatif yönlü ilişkiye karşı gelmektedir. Bu matrisin 0,71'den büyük elemanları, yüksek düzeyde veya çok güçlü pozitif yönlü ilişkiye karşı gelmektedir. Bu matrisin 0,71'den büyük olmayan pozitif elemanları, ilişkisiz duruma, küçük veya orta düzeyde pozitif yönlü ilişkiye karşı gelmektedir [31]. Buna göre TOPSIS için farklı kriter ağırlıkları kullanıldığında, birbirlerinden çok farklı sonuçlar elde edilebilmektedir.

Tablo 7. Spearman'ın sıra korelasyonu matrisi

	S1	S2	S3	S4	S5	S6	S7	BS
S1	1	0.1000	-0.6000	0.8000	0.6000	0.5000	0.7000	0.7000
S2	0.1000	1	-0.2000	0.0000	0.7000	0.4000	0.6000	0.6000
S3	-0.6000	-0.2000	1	-0.6000	-0.8000	-0.9000	-0.6000	-0.6000
S4	0.8000	0.0000	-0.6000	1	0.6000	0.7000	0.8000	0.8000
S5	0.6000	0.7000	-0.8000	0.6000	1	0.9000	0.9000	0.9000
S6	0.5000	0.4000	-0.9000	0.7000	0.9000	1	0.8000	0.8000
S7	0.7000	0.6000	-0.6000	0.8000	0.9000	0.8000	1	1
BS	0.7000	0.6000	-0.6000	0.8000	0.9000	0.8000	1	1

Çalışma kapsamındaki beş İskandinav ülkesini de karşılaştıran [3] çalışmada elde edilen sıralama; İsveç, İzlanda, Finlandiya, Danimarka ve Norveç şeklindedir. Bu çalışmada NM-TOPSIS ile elde edilen sıralama ile bu sıralama arasındaki korelasyon katsayısı -0,8721 olarak bulunmuştur. İzlanda dışındaki dört İskandinav ülkesini de karşılaştıran [6] çalışmada elde edilen sıralama; Finlandiya, Danimarka, İsveç ve Norveç şeklindedir. Bu çalışmada NM-TOPSIS ile elde edilen sıralama ile bu sıralama arasındaki korelasyon katsayısı -0,2000 olarak bulunmuştur. İzlanda dışındaki dört İskandinav ülkesini de karşılaştıran [15] çalışmada elde edilen sıralama; Finlandiya, Danimarka, Norveç ve İsveç şeklindedir. Bu çalışmada NM-TOPSIS ile elde edilen sıralama ile bu sıralama arasındaki korelasyon katsayısı 0,4000 olarak bulunmuştur. İzlanda dışındaki dört İskandinav ülkesini de karşılaştıran [17] çalışmada elde edilen sıralama; Norveç, İsveç, Finlandiya ve Danimarka şeklindedir. Bu çalışmada NM-TOPSIS ile elde edilen sıralama ile bu sıralama arasındaki korelasyon katsayısı 0,4000 olarak

bulunmuştur. Başka bir deyişle [3, 6, 15, 17] çalışmalarının bulguları, bu çalışmanın bulguları için destekleyici özellikte değildir. Bu durumun nedeni, kullanılan veri veya yöntemin farklı olması olabilir. [19] çalışmasında söz konusu dört ülkenin veri zarflama yöntemi ile bulunan etkinlik skorları 1 olarak bulunmuştur. Başka bir deyişle söz konusu ülkelerin tümü ilk sıradadır ve etkin ülkedir. Bu çalışmada ise Norveç, Finlandiya ve Danimarka'nın aksine İzlanda ve İsveç görece yetersiz ülke olarak bulunmuştur.

IV. SONUÇLAR

Dijitalleşme kavramı ve ülkelerin bu kapsamda karşılaştırılması gün geçtikçe önem kazanmaktadır. ÇKKV yöntemlerinin farklı kriter ağırlıkları için farklı sonuçlar vermesi yapılan karşılaştırmaların yeterince objektif olmamasına neden olmaktadır. Bu nedenle kriter ağırlıklarını içsel olarak belirleyen NM-TOPSIS, bu çalışmada önerilmiştir. TOPSIS'in norm minimizasyonuna dayalı bir uzantısı olan NM-TOPSIS, İskandinav ülkelerinin dijital toplum seviyelerinin karşılaştırılmasında kullanılmıştır. Yapılan karşılaştırma sonucunda sırasıyla Norveç, Finlandiya ve Danimarka görece yeterli ülke olarak bulunmuştur. İzlanda ve İsveç görece yetersiz ülke olarak bulunmuştur. NM-TOPSIS ile elde edilen kriter ağırlıkları TOPSIS için de kullanıldığında; Norveç, Danimarka, Finlandiya, İzlanda ve İsveç sıralaması elde edilmiştir. Öte yandan söz konusu sıralama farklı kriter ağırlıkları kullanıldığında önemli oranda değişebilmektedir. Bu çalışmada dijitalleşmenin toplum boyutuna odaklanılmıştır. Bu nedenle OECD'ye göre dijitalleşmenin diğer boyutları (kullanım, erişim, piyasaların açıklığı, güven ve işler) çalışmada incelenmemiştir. Çalışmanın en önemli sınırlılığı budur.

NM-TOPSIS, kriter ağırlıklarını belirlemede en kötü durum senaryosunu baz aldığından kriter ağırlıklandırma tartışmasına çözüm bulur. NM-TOPSIS alternatifleri sıralar, gruplandırır ve alternatiflere kaynak dağıtımında kullanılabilir. Öte yandan ağırlıklandırılmış normalize edilmiş karar matrisinin (C) rankı alternatif sayısına (n) eşit değil iken alternatiflerin öncelikleri tek olarak belirlenemeyebilir. Bu tür durumlarda, 2-normu minimum olan tek optimal çözümü yaklaşık olarak bulmak için Tikhonov'un düzenlenmiş problemi kullanılabilir. Bazı durumlarda yaklaşık çözüm bulunması, NM-TOPSIS'in en önemli sınırlılığıdır. Bununla birlikte NM-TOPSIS kriter ağırlıklarının esnek bir şekilde belirlenmesine imkan vermez. Bu nedenle objektiflik yerine esnekliğin istendiği durumda tercih edilmemelidir. Ayrıca TOPSIS'in uygulanması daha kolaydır. Çalışmada diğer ÇKKV yöntemleri kullanılmadığından, sadece TOPSIS ve NM-TOPSIS'in birbirlerine karşı görece üstünlükleri analiz edilmiştir. İlerideki çalışmalarda portföy seçimi gibi farklı ÇKKV problemlerinin çözümünde NM-TOPSIS kullanılabilir. Ayrıca grup karar verme problemleri için NM-TOPSIS geliştirilebilir.

KAYNAKLAR

1. OECD (2019) Going digital: Shaping policies, improving lives. OECD Publishing. <https://doi.org/10.1787/9789264312012-en>
2. OECD (2020) OECD digital economy outlook 2020. OECD Publishing. <https://doi.org/10.1787/bb167041-en>
3. Zerhouni MN, Özarı Ç (2022) Assessment of international digital economy and society index using entropy based TOPSIS methods. Int J Rec Res Commerce Economics Manag 9(2):70-77. <https://doi.org/10.5281/zenodo.6579884>
4. Marti L, Puertas R (2023) Analysis of European competitiveness based on its innovative capacity and digitalization level. Technol Soc 72:102206. <https://doi.org/10.1016/j.techsoc.2023.102206>
5. Brodny J, Tutak M (2021) Assessing the level of digitalization and robotization in the enterprises of the

- European Union member states. *PLoS One* 16(7):e0254993. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0254993>
6. Stankovic JJ, Marjanovic I, Drezgic S, Popovic Z (2021) The digital competitiveness of European countries: A multiple-criteria approach. *J Compet* 13(2):117-134. <https://doi.org/10.7441/joc.2021.02.07>
 7. Brodny J, Tutak M (2022) The level of digitization of small, medium and large enterprises in the Central and Eastern European countries and its relationship with economic parameters. *J Open Innov: Technol Mark Complex* 8(3):113. <https://doi.org/10.3390/joitmc8030113>
 8. Oesterreich M (2020) Dynamics of changes in the level of propensity to use the internet in European Union countries in 2010-2019. *Prace Naukowe Uniwersytetu Ekonomicznego we Wrocławiu* 64(7):102-117. <http://dx.doi.org/10.15611/pn.2020.7.08>
 9. Małkowska A, Urbaniec M, Kosała M (2021) The impact of digital transformation on European countries: Insights from a comparative analysis. *Equilib, Q J Econ Econ Policy* 16(2):325-355. <http://dx.doi.org/10.24136/eq.2021.012>
 10. Banhidı Z, Dobos I (2024) Sensitivity of TOPSIS ranks to data normalization and objective weights on the example of digital development. *Cent Eur J Oper Res* 32(1):29-44. <https://doi.org/10.1007/s10100-023-00876-y>
 11. Banhidı Z, Dobos I (2023) A Data Envelopment Analysis model for ranking digital development in the countries of the European Union without explicit inputs and common weights analysis. *Decis Anal J* 6:100167. <https://doi.org/10.1016/j.dajour.2023.100167>
 12. Banhidı Z, Dobos I (2023) Measurement of digital development with partial orders, Tiered DEA, and cluster analysis for the European Union. *Int Rev Appl Sci Eng* 14(3):392-401. <https://doi.org/10.1556/1848.2023.00612>
 13. Georgescu MR, Lungu AE, Bogoslov IA, Stoica EA (2023) European efficiency or inefficiency in economic growth through digital transformation. *Sci Ann Econ Bus* 70(SI):19-31. <https://doi.org/10.47743/saeb-2023-0010>
 14. Kiselakova D, Sofrankova B, Sira E, Fedoreikova R (2022) Assessment of the digital economy's level among the EU countries-an empirical study. *Pol J Manag Stud* 26(1):107-123. <https://doi.org/10.17512/pjms.2022.26.1.07>
 15. Balkan D, Akyüz GA (2023) Technological maturity of the OECD countries: A multi-criteria decision-making approach using PROMETHEE. *Cogent Eng* 10(1):2219097. <https://doi.org/10.1080/23311916.2023.2219097>
 16. Brodny J, Tutak M (2024) Assessing the level of innovativeness and digitalization of enterprises in the European Union States. *J Open Innov: Technol Mark Complex* 10(1):100210. <https://doi.org/10.1016/j.joitmc.2024.100210>
 17. Pakhnenko O, Rubanov P, Hacıar D, Yatsenko V, Vida I (2021) Digitalization of financial services in European countries: Evaluation and comparative analysis. *J Int Stud* 14(2):267-282. <https://doi.org/10.14254/2071-8330.2021/14-2/17>
 18. Brodny J, Tutak M (2022) Analyzing the level of digitalization among the enterprises of the European Union member states and their impact on economic growth. *J Open Innov: Technol Mark Complex* 8(2):70. <https://doi.org/10.3390/joitmc8020070>
 19. Keles EU, Alptekin GI (2023) Evaluation of the digitalization efficiency of countries using Data Envelopment Analysis. In *2023 Smart City Symposium Prague (SCSP)*. IEEE. <https://doi.org/10.1109/SCSP58044.2023.10146126>
 20. Bouslah K, Liern V, Ouenniche J, Pérez-Gladish B (2023) Ranking firms based on their financial and diversity performance using multiple-stage unweighted TOPSIS. *Int Trans Oper Res* 30(5):2485-2505. <https://doi.org/10.1111/itor.13143>
 21. Yıldırım Z, Sakar FM (2023) Çok kriterli karar verme yöntemlerinden TOPSIS yöntemi ile fakültelerin akademik performanslarının analizi. *Dicle Üniversitesi İktisadi ve İdari Bilimler Fakültesi Dergisi* 13(25):98-116. <https://doi.org/10.53092/duiibfd.1228552>
 22. Liern V, Pérez-Gladish B (2022) Multiple criteria ranking method based on functional proximity index: Un-weighted TOPSIS. *Ann Oper Res* 311(2):1099-1121. <https://doi.org/10.1007/s10479-020-03718-1>
 23. López-García A, Liern V, Pérez-Gladish B (2023) Determining the underlying role of corporate sustainability criteria in a ranking problem using UW-TOPSIS. *Ann Oper Res* 1-24. <https://doi.org/10.1007/s10479-023-05543-8>
 24. OECD (2024) Going digital toolkit. <https://goingdigital.oecd.org/> adresinden erişildi. Erişim 15 Şubat 2024
 25. Acuña-Soto C, Liern V, Pérez-Gladish B (2021) Normalization in TOPSIS-based approaches with data of different nature: Application to the ranking of mathematical videos. *Ann Oper Res* 296(1):541-569. <https://doi.org/10.1007/s10479-018-2945-5>
 26. Liern V, Pérez-Gladish B, Rubiera-Morollón F, M'Zali B (2021) Residential choice from a multiple criteria sustainable perspective. *Ann Oper Res* 1-12. <https://doi.org/10.1007/s10479-021-04480-8>
 27. Trefethen LN, Bau D (1997) Numerical linear algebra. Siam.

28. Grant MC, Boyd SP (2008) Graph implementations for nonsmooth convex programs. In Recent Advances in Learning and Control. Springer. https://doi.org/10.1007/978-1-84800-155-8_7
29. Boyd SP, Vandenberghe L (2004) Convex optimization. Cambridge University Press.
30. Li H, Cao Y, Su L (2022) Pythagorean fuzzy multi-criteria decision-making approach based on Spearman rank correlation coefficient. Soft Comput 26(6):3001-3012. <https://doi.org/10.1007/s00500-021-06615-2>
31. Hair JF, Money AH, Samouel P, Page M (2007) Research methods for business. Education+Training 49(4): 336-337. <https://doi.org/10.1108/et.2007.49.4.336.2>



Original Paper

**Journal of Innovative Engineering
and Natural Science**

(Yenilikçi Mühendislik ve Doğa Bilimleri Dergisi)

<https://dergipark.org.tr/en/pub/jiens>

A comparative assessment of artificial neural network and regression models to predict mechanical properties of continuously cooled low carbon steels: an external data analysis approach

Emre Alan^{a,c*}, İ. İrfan Ayhan^a, Bilgehan Ögel^b and Deniz Uzunsöy^c^aÇEMTAŞ Çelik Mak. San. Tic. A. Ş., R&D Center, Bursa, 16140, Turkey.^bMiddle East Technical University, Dept. of Metallurgical and Materials Eng., Ankara, 06800, Turkey.^cBursa Technical University, Dept. of Metallurgical and Materials Eng., Bursa, 16310, Turkey.

ARTICLE INFO

Article history:

Received 1 March 2024

Received in revised form 14 May 2024

Accepted 23 June 2024

Available online

Keywords:

Artificial neural network

Multiple linear regression

Continuous cooling

Low carbon steel

Mechanical properties

ABSTRACT

In this study, mechanical properties of continuously cooled low carbon steels were predicted via Artificial Neural Network (ANN) and Multiple Linear Regression (MLR) models. Unlike the previous studies, laboratory scaled self-generated data that consists of chemical compositions and cooling rates were used as input while yield strength (YS), ultimate tensile strength (UTS) and total elongation (TE) were served as target data. The prediction performances of the models were compared by applying new data set extracted from external sources like previously studied research papers, thesis or dissertations. A better agreement between predicted and actual data was achieved with ANN model. Additionally, the response of ANN model to new external data resulted in lower prediction errors even the data has one or more input value that is not included in the range of training data set. Unlike ANN model, MLR model shows a significant decrease in prediction accuracy when input data has non-uniform distribution or target data takes place in relatively narrow range. In general, it was shown that ANN model trained with self-generated data can be used as an efficient tool to estimate mechanical properties of continuously cooled low carbon steels that are produced with various conditions, even for the phenomena between input and output is complex and data distribution is non-uniform.

I. INTRODUCTION

Over the last several decades, many attempts have been made in automotive industry to develop new Advanced High Strength Steel (AHSS) grades to meet the rising demands of both increasing passenger safety and decreasing fuel consumption by reducing vehicle's weight. Previous works showed the successful applications of low carbon AHSS grades to satisfy these needs with their combination of high strength and toughness properties [1-3]. Recently, in addition to new material developments studies, steel producers deal with reducing carbon emissions arising from production steps to cope with climate changes. Continuous cooling process is one of the promising candidates to reduce carbon emissions with eliminating the need of additional heat treatments [4-6]. Therefore, research and development studies in steelmaking field focus on developing alternative new continuously cooled low carbon AHSS grades in order to fulfill these tasks in common.

Chemical composition and heat treatment conditions are the main parameters that effect mechanical properties of steel through arranging its microstructure. It is possible to obtain various strength and toughness values for the same steel by applying combinations of different alloy designs and heat treatment routes. Generally, laboratory scaled productions are performed for determining optimum parameters before scaling up to industrial productions. However, a large number of trials usually needs to be done to obtain satisfying results. Even for the laboratory

*Corresponding author. Tel.: +90-555-508-0700; e-mail: ealan@cemtas.com.tr

scaled productions, this requirement brings along time consuming and high cost operations. On the other hand, increasing the number of trials provides the researchers generating a database consists of varying production parameters and test results. In such a case, statistical, mathematical or computational modelling comprise effective solutions on deciding the best option available before physical trials.

Multiple Linear Regression (MLR) is one of the simplest and the most frequently used statistical-based models to predict the changes of a dependent outcome in accordance with at least two independent variables. It is being extensively applied to find the relationships between the properties of steel material and its mechanical performance in service conditions. Estimating the strength or hardness of steel based on its chemical composition is the most studied case on this subject [7-9]. In addition to chemical composition, the process parameters of hot rolling and heat treatment have also been used in some other MLR based studies as predictor variables [10, 11].

In general, traditional statistical regression models have some limitations when calculated phenomena is complex and non-linear [12, 13]. In such cases, Artificial Neural Network (ANN) is a quite useful approach for solving non-linear problems and has a wide usage in steelmaking processes such as estimating the properties of liquid steel and slag [14], optimizing continuous casting [15] and rolling process parameters [16]. ANN is also an effective technique for predicting material properties like critical transformation temperatures [17], continuous cooling transformation (CCT) diagrams [18] and microstructural classifications [19].

The successful applications of ANN for estimating mechanical properties of steel via using various material properties as input data have also been reported in previous studies. Lee et al. [20] designed an ANN model to predict tensile properties of steels based on the fraction of microstructural constituents such as polygonal ferrite, granular bainite, and bainitic ferrite. Yemelyanov et al. [21] developed an ANN model with multi-layered structure to determine mechanical properties of steel. The neurons of input layer were consisted of the amount of different non-metallic inclusions in addition to phase fractions. High performance of model was confirmed with calculated low error values. Saravanakumar et al. [22] proposed an ANN-based model to predict mechanical properties of IS1079 grade low carbon steel by applying hot rolling process parameters and model results were found to be almost same as the measured values. Somkuvar [23] developed an ANN that effectively predicts the hardness of low carbon steel by introducing austenitization temperature and holding time. Fujita et al. [24] used chemical compositions and forging process parameters for training an ANN model in order to estimate hardness distributions and results were compared with finite element method (FEM) calculations. They have reported that ANN approach is more suitable in situations where several phenomena such as metallurgical ones are involved.

In neither of these cases discussed above, the prediction model was developed by using self-generated data nor the performance of models were analyzed by using external data which were extracted from other sources like experimental studies in previous works, data provided from another facilities, etc. Unlike the previous studies related with estimation of mechanical properties of steels, in this study, the self-generated data derived from laboratory scaled productions were used. These data were collected from several R&D projects related with development of continuously cooled low carbon AHSS grades conducted in a steelmaking company. Firstly, MLR model proposed to predict mechanical properties of steels depending on the changes in chemical composition and cooling rates. It is found that MLR method provides faster and accurate solutions when the relationships between predictor and response variables are linear and distribution of data is uniform. However, MLR model falls short of desired performance when the phenomena is complex and needs to be evaluated by taking into consideration of

all dependent parameters. Then, the studies were carried out with ANN based model approach by using the same variables and it is seen that a better correlation can be obtained between predicted and actual values, even the distribution of data is non-uniform and there are non-linear relations between the predictor variables. Moreover, a comparative assessment of MLR and ANN models with external data set has been performed. Performance results showed that the response of ANN model to new external data have a better agreement with actual values compared to MLR model. It is accepted as a common knowledge that a small sized data set in training stage of ANN model results in a poor approximation (14, 25). In this study, it is shown that compared to MLR model, ANN model has not only better performance on predicting mechanical properties of continuously cooled low carbon steels but also its prediction accuracy can be enhanced by increasing the number of data with introducing external data set. It is thought that improved prediction capabilities offers a good opportunity for reducing the production costs and the required time by minimizing the need of plant trials for new material development studies.

II. MATERIALS AND METHODS

2.1 Experimental Alloys

Laboratory scaled vacuum induction melting unit was used for producing experimental heats with various chemical compositions. Industrially produced special steel products were used as raw material for laboratory scaled melting process. Since the raw materials used in this study have already been produced by degassing while their industrial production, the purpose of using vacuum cabinet in laboratory scaled productions was to ensure prevention of re-oxidation during re-melting and casting stages. Therefore, all the melting and casting processes were performed under a vacuum pressure of 20 mbar. Together with the steel raw material, required amount of ferro additions were added to meet the desired chemical compositions. Sectional dimensions of 80x80 mm ingots were cast and homogenization heat treatment was applied at 1200 °C for 2 h. The chemical compositions of steel ingots were analyzed via optical emission spectroscopy (OES) method. The ingots were re-heated at 1150 °C for 45 mins., and then hot deformed into 45x45 mm by using 120-ton capacity hydraulic press. The deformation process consisted of sequenced three steps and 32% of reduction ratio was applied within each step. The final temperature of deformed samples was measured between 914 – 920 °C. After deformation stage, the deformed samples were continuously cooled to room temperature. In order to obtain various cooling rates, fan controlled air cooling unit was used with applying different cooling fan speeds. Cooling regime of each sample was measured and recorded by using a K-type thermocouple with data logger. The production route for this study is shown in Figure 1.

Mechanical properties of continuously cooled productions were obtained via uniaxial tensile test. Yield strength (YS), ultimate tensile strength (UTS) and total elongation (TE) of each specimen were evaluated according to tensile test results. Optical microscopy (OM), scanning electron microscopy (SEM) and transmission electron microscopy (TEM) techniques were applied in order to investigate the microstructural properties of selected specimens. Metallographic sample preparation procedure that covers grinding, polishing and etching steps were carried out for OM and SEM examinations. After grinding by using water-cooled silicon carbide papers with different grit-sizes, 9 µm and 1 µm diamond pastes were used for coarse and fine polishing. Then samples were etched with 4% Nital solution. For TEM examinations, continuously cooled samples were cut into small pieces, then grinding was performed until achieving a thickness about 100 µm. Then, jet polishing technique was applied by using a solution consists of 2% picric acid, 5% hydrochloric acid and ethanol. Additionally, extraction

replication, which is a commonly used sample preparation technique for TEM examinations that provides an opportunity to characterize nano-sized particles, was performed to analyze possible carbide precipitations in samples containing 1,4% silicon [26-28]. X-ray diffraction (XRD) technique was also applied to high silicon contented samples in order to verify the carbide-free structure. XRD samples were prepared as following the same metallographic sample preparation procedure applied to OM and SEM samples. XRD analyses were performed with Cu-K α radiation at a scan rate of 1 °C/min.

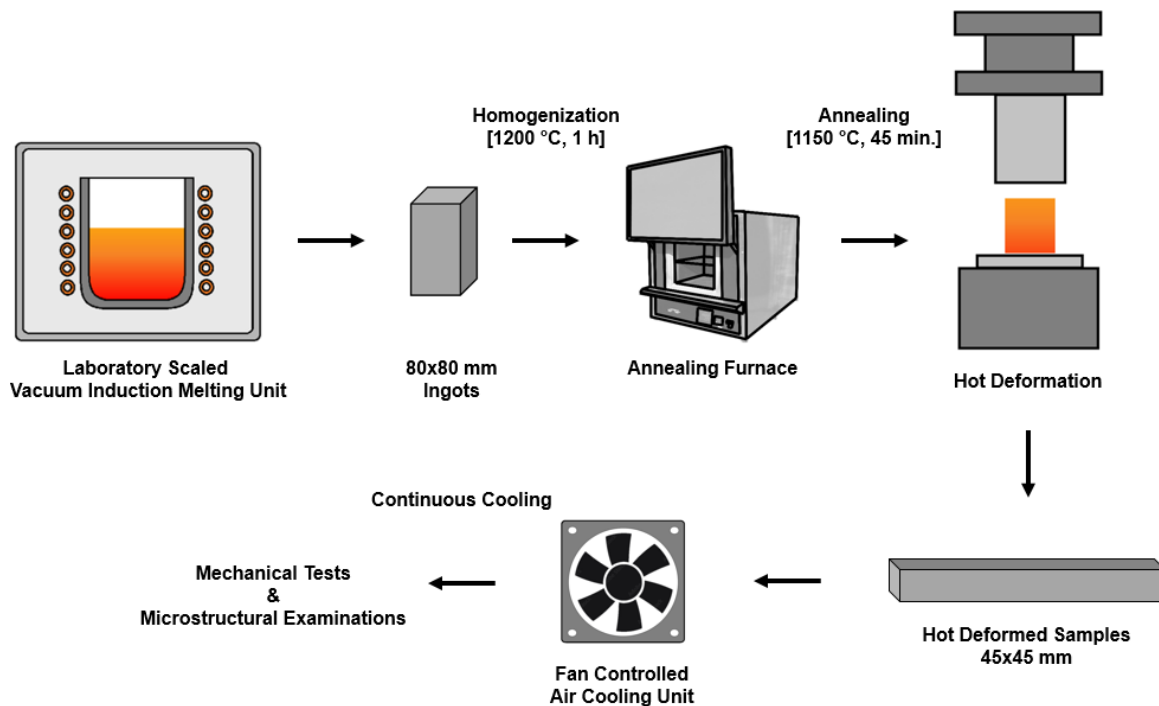


Figure 1. Production route of laboratory scaled experimental heats

2.2 Artificial Neural Network [ANN] Model

2.2.1. Network selection

MATLAB r2020b software was used for the construction and calculation of ANN model. The effectiveness of network-based prediction models relies on its network architecture and selected parameters. A Multi-Layer Perceptron (MLP) based feed forwarded ANN structure was proposed for the estimation of mechanical properties in this study. The MLP is one of the most common type of ANN and its topology consists of one or more hidden layer between input and output layers. The signals are received by input layer is transferred in forward direction to the nodes in hidden layers. Then each nodes performs a computation on received signal by using an activation function, and produces an output signal [29]. The purpose of using more than one hidden layer is generally related with decreasing the need of total number of nodes [30]. Depending on input parameters and complexity of the problem, it was decided that one hidden layer is a suitable selection for this study. The number of nodes in the hidden layer has a great influence on accuracy of training. It is known that, choosing too many nodes may cause an overfitting that means even a high performance acquired in training, insufficient response of network might be

observed in testing stage. On the contrary, if the hidden node number is selected fewer than the necessary, the training of network might be insufficient for learning. Although, there is no generalized approach or rule of thumb for selecting the number of hidden nodes, some suggestions were made in previous studies [31, 32]. These suggestions cover different calculation criteria such as “(n + o)/2”, “2n” or “2n + 1” where “n” and “o” are the size of input and output variables, respectively. In this study, optimum hidden node number was determined by comparing results of trials in the range of “1” to “2n + 1”.

Performance of each training, validation and test stages were calculated with Mean Squared Error (MSE) and Correlation Coefficient (R) according to Eq. 1 and Eq. 2, respectively;

$$MSE = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (f(x_i) - y_i)^2 \tag{1}$$

$$R = \frac{\sum_{i=1}^n (f(x_i) - \bar{f}(x))(y_i - \bar{y})}{\sqrt{\sum_{i=1}^n (f(x_i) - \bar{f}(x))^2} \sqrt{\sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y})^2}} \tag{2}$$

where n, y_i and f(x_i) are the total number of data, corresponding output and predicted data, respectively. A total number of 10 tests were performed with each hidden neuron trials and average performance results were compared.

2.2.2. Data selection and pre-processing of data

The chemical compositions and cooling rates (CR) of each experimental conditions were served as input data while YS, UTS and TE were used as output data. A total of 174 sets of data were collected under varying conditions. The ranges of the data are given in Table 1.

Table 1. The variables in input and output data sets

Variable Description	Unit	Mean	Std. Dev.	Min.	Max.
Input					
Carbon (C)	w%	0,2150	0,0382	0,1300	0,3304
Silicon (Si)	w%	0,6320	0,4407	0,2223	1,5650
Manganese (Mn)	w%	1,6987	0,2612	0,5680	2,2552
Chromium (Cr)	w%	1,0640	0,2121	0,2603	1,8986
Molybdenum (Mo)	w%	0,1418	0,0745	0,0100	0,3094
Vanadium (V)	w%	0,0121	0,0098	0,0019	0,0960
Titanium (Ti)	w%	0,0158	0,0095	0,0002	0,0572
Niobium (Nb)	w%	0,0126	0,0148	0,0038	0,0510
Nitrogen (N)	w%	0,0083	0,0016	0,0038	0,0129
Boron (B)	w%	0,0018	0,0011	0,0001	0,0038
Cooling Rate (CR)	°C·s ⁻¹	1,18	2,68	0,74	4,11
Output					
Yield Strength (YS)	MPa	678	79	344	959
Tensile Strength (UTS)	MPa	1080	124	611	1386
Elongation (TE)	%	13,9	1,9	10,1	25,5

Randomly selected 70% of input data set were used for training the network while other pair of 15% were used for validation and test stages. Generally, slower learning rate and weak convergence are observed when processing

data have more than one dimension and if the size ranges of variables are different. As shown in Table 1, the input and output data have variables with different size ranges. For example, the average content of Mn (1,6987%) is approximately one thousand times larger than the average content of B (0,0018%) in steel compositions. Likewise, there is a large numerical difference between strength and elongation values in the output variables. In order to reducing the impact of difference in magnitudes and improving the training stability, the used data were normalized within the range of 0 and 1 by using Eq. 3;

$$x_n = \frac{x - x_{min}}{x_{max} - x_{min}} \tag{3}$$

where x_n is the normalized value of the corresponding x ; x_{max} and x_{min} are the maximum and minimum values of processing data, respectively.

2.2.3. Training and testing of network

The network was trained with Bayesian regularization backpropagation algorithm. The backpropagation performs an adjustment in model parameters after each forward pass by minimizing error of the network. Even though backpropagation is an effective method on minimizing of error, it may suffer from overfitting problem as explained before. In such a case, regularization can help to overcome this issue by decreasing or removing the requirement of extensive cross-validation [33]. As one of the most common regularization algorithm, Bayesian regularization enables to avoid overfitting and improves the generalization of back-propagated network structure [34]. A schematic view of network structure is given in Figure 2.

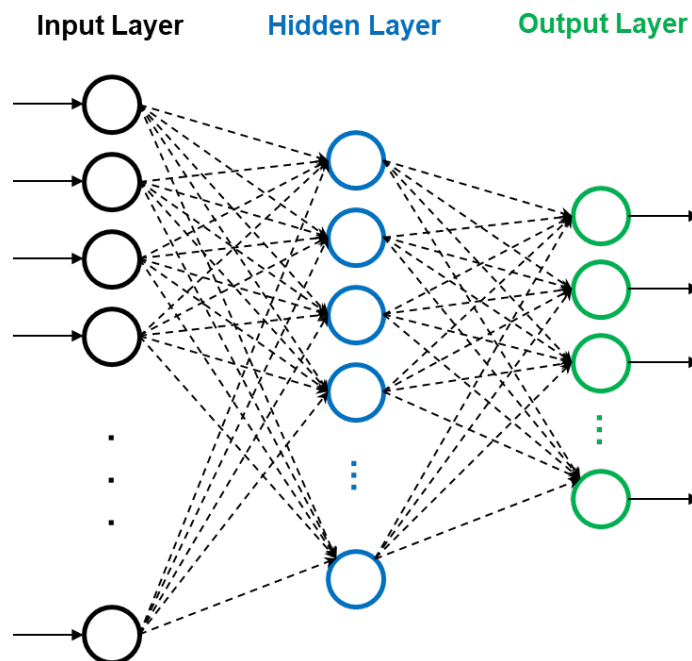


Figure 2. A schematic example of multi layered feed forwarded ANN

2.3 Multiple Linear Regression [MLR] Model

The input data used in training stage of ANN model was also selected for regression model calculations as the independent predictors for estimating mechanical test results. The predicted values of YS, UTS and TE were calculated separately for each dependent outcome and results were given in an equation format as shown Eq. 4;

$$Y = a_0 + a_1x_1 + a_2x_2 + a_3x_3 \dots + a_nx_n \tag{4}$$

where Y is the predicted or expected value of the dependent variable, x_i is the independent variable or predictor and a_i is the calculated regression coefficient for each variable. Data normalization was also applied to MLR model to have comparable regression coefficients for each independent predictor.

2.4 Validating ANN and MLR Model with External Data Set

In order to verify the accuracy of the developed ANN and MLR model, a new data set consisting of chemical composition of low carbon steel and corresponding cooling rates extracted from experimental results of previous studies [35-37] and served to each model as input or independent predictor. The predicted results were compared with mechanical test results shared by authors in their research papers. Input and target variables of 27 new external data set are given in Table 2.

Table 2. The variables in input and target of external data sets

Variable Description	Unit	Mean	Std. Dev.	Min.	Max.
Input					
Carbon (C)	w%	0,2266	0,0254	0,1900	0,2800
Silicon (Si)	w%	1,3471	0,1941	1,1100	1,8310
Manganese (Mn)	w%	1,8331	0,3111	1,4800	2,4800
Chromium (Cr)	w%	0,6486	0,3791	0,0100	1,2000
Molybdenum (Mo)	w%	0,1096	0,0765	0,0060	0,2500
Vanadium (V)	w%	0,0084	0,0085	0,0030	0,0500
Titanium (Ti)	w%	0,0237	0,0095	0,0010	0,0330
Niobium (Nb)	w%	0,0250	0,0148	0,0021	0,0500
Nitrogen (N)	w%	0,0057	0,0020	0,0012	0,0080
Boron (B)	w%	0,0022	0,0011	0,0001	0,0033
Cooling Rate (CR)	°C·s ⁻¹	1,90	1,81	0,50	12,5
Output					
Yield Strength (YS)	MPa	906	129	662	1089
Tensile Strength (UTS)	MPa	1321	125	1054	1552
Elongation (TE)	%	10,9	3,3	5,0	16,2

III. RESULTS AND DISCUSSION

The ANN performances of various hidden neuron numbers are compared in Figure 3. It was seen that R results show a rising trend depending on the increment in the number of hidden nodes for the first eight trials, however all the correlation coefficients were resulted below 0,95 in this region. Even though relatively low significant differences were calculated, the overall performances became stable in trials with the number of hidden nodes nine and above. Based on the lowest MSE and the highest R results, eighteen hidden node was found as the best option

available as the overall performances compared. Therefore, a [11-1-3] network architecture with eighteen nodes in the hidden layer was purposed for the further study.

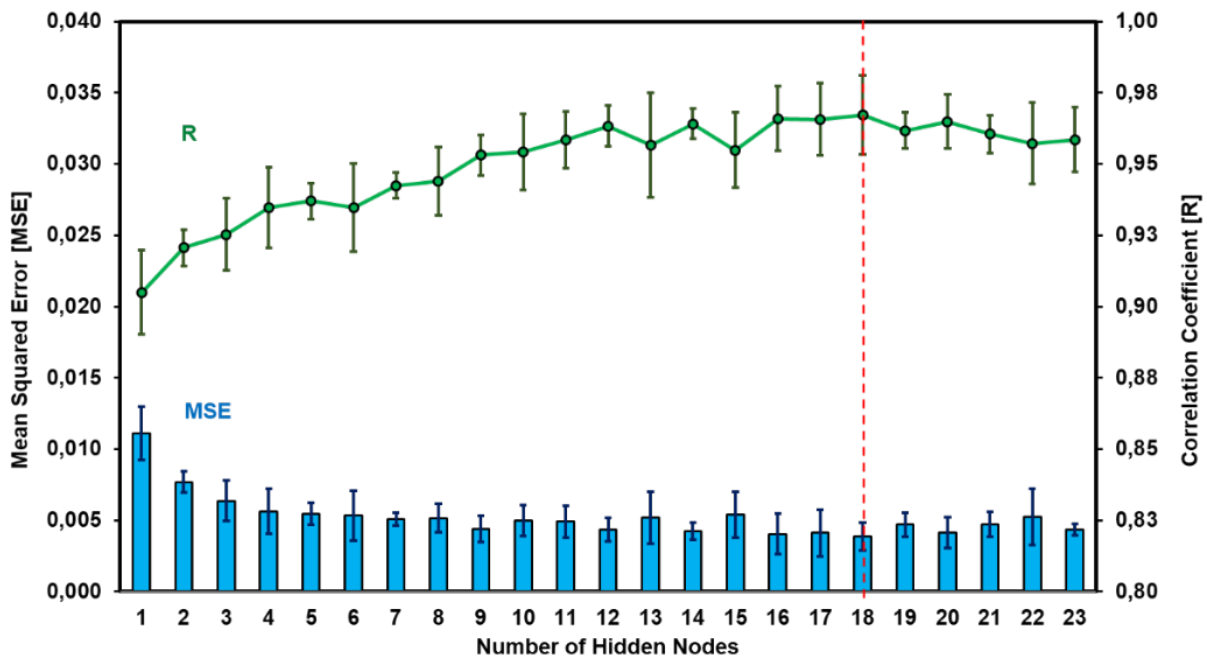


Figure 3. Performance results of ANN with various hidden nodes

The MLR analysis of the same selected variables used in the ANN model for YS, UTS and TE were resulted as follows;

$$YS = -0,584 + 0,334[C] + 0,018[Si] + 0,640[Mn] + 0,748[Cr] + 0,061[Mo] + 0,131[V] + 0,215[Ti] - 0,107[N] + 0,064[Nb] - 0,012[B] + 0,321[CR] \tag{5}$$

$$UTS = -0,644 + 0,376[C] + 0,011[Si] + 0,714[Mn] + 0,777[Cr] + 0,109[Mo] + 0,124[V] + 0,259[Ti] - 0,150[N] + 0,080[Nb] - 0,06[B] + 0,208[CR] \tag{6}$$

$$TE = 1,11 - 0,215[C] + 0,003[Si] - 0,539[Mn] - 0,643[Cr] + 0,110[Mo] - 0,208[V] - 0,293[Ti] + 0,142[N] - 0,187[Nb] + 0,127[B] - 0,273[CR] \tag{7}$$

C is the main alloying element in steel and generally with the increasing C content; the hardness and the strength proportionally increase while the toughness decreases [38]. The correlation coefficient of C calculated positive for YS and UTS while negative for TE as its expected contribution explained above. Mn and Cr are commonly added to low carbon steel in order to retrieve the reduced strength due to lack of C content without compromising the

toughness. Additionally, the microstructural contribution of Mn and Cr in continuously cooled low carbon steels is to improve mechanical properties by promoting transformation of bainitic microstructure, which is relatively harder than ferrite and pearlite [39, 40]. The microstructural changes depending on the amount of Mn and Cr in the composition of laboratory scaled productions are shown in Figure 4. The increase of these elements provides a bainite dominant microstructure by suppressing ferrite and pearlite transformations as the steel cooled down from high temperature austenite region to room temperature, and helps to improve YS and UTS. This mechanism confirms the correlation coefficient calculation results of Mn and Cr for MLR model as the most effective input parameters enhancing YS and UTS.

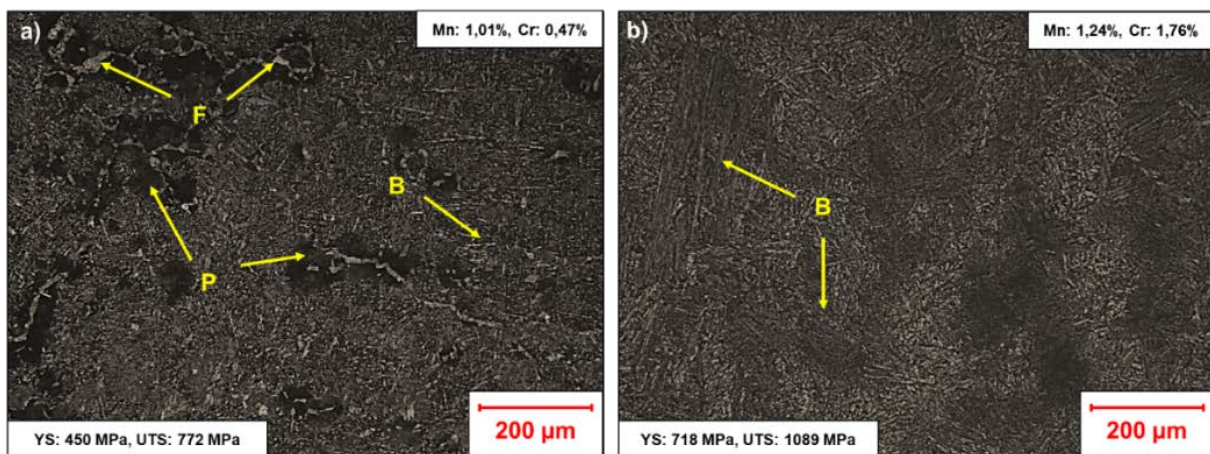


Figure 4. Optical microscope (OM) images of continuously cooled low carbon steel samples (a) lower Mn+Cr content (b) higher Mn+Cr content (F: ferrite, P: pearlite and B: bainite)

The major purpose of the addition of Si into continuously cooled steels is to retard the precipitation of carbides and provide a carbide-free microstructure, which is beneficial for mechanical properties of steel. The previous studies showed that carbide-free microstructure obtained with high Si addition helps to improve both strength and elongation properties of steel (41-43). TEM images of samples that have over 1,40% of Si confirm the absence of any carbide formations as shown in Figure 5. The dark field TEM image points out the presence of retained austenite on the edges of bainite plate while there is no sign of cementite or any other carbide formation around the bainitic microstructure. Additionally, X-ray diffraction (XRD) patterns shown in Figure 6 further confirm that only body-centered cubic (α) and face-centered cubic (γ) structured phases are present, without diffraction peaks of carbides detectable. According to MLR results, Si addition has a positive effect on both YS, UTS and TE, which supports the phenomena explained above. However, the magnitudes of the correlation coefficients of Si are calculated lower than its expected microstructural contribution. The bimodal shaped distribution of Si in data set is thought as to be the main reason for the lower correlation coefficients as shown in Figure 7.

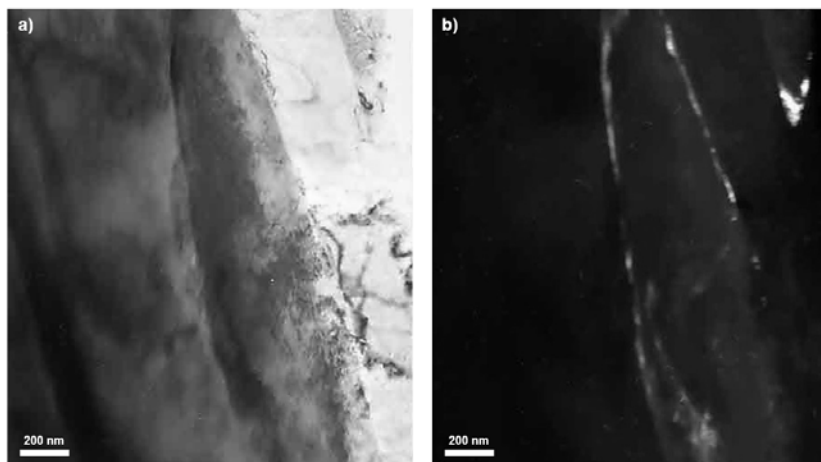


Figure 5. TEM images of sample with 1.44% silicon content (a) bright field image (b) dark field image

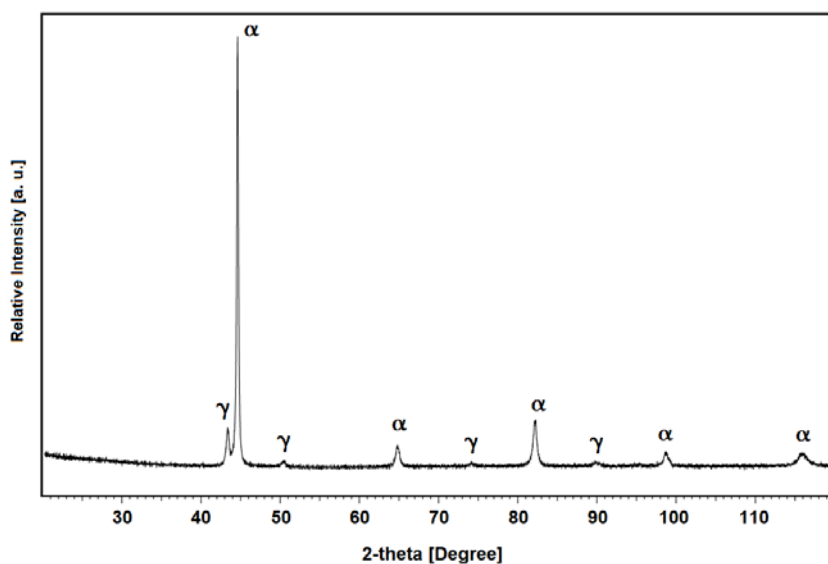


Figure 6. XRD patterns of sample with 1.44% silicon content

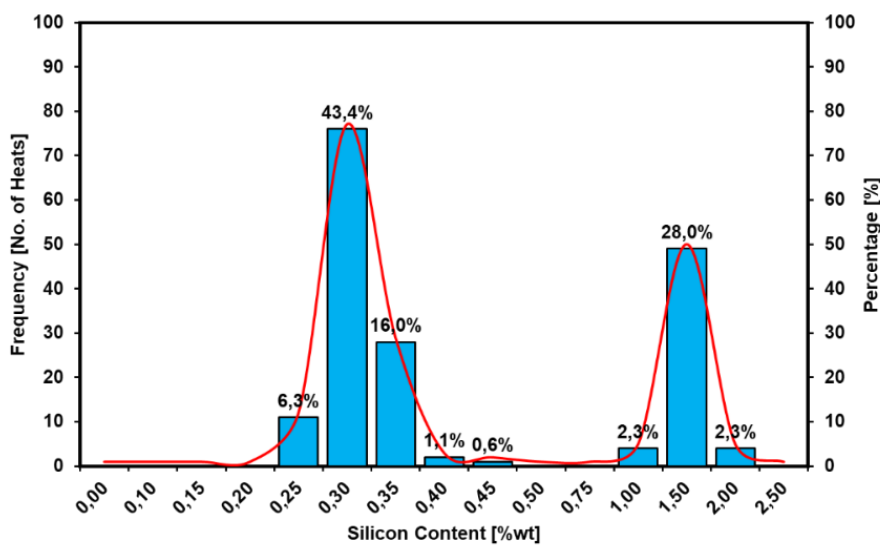


Figure 7. The bimodal distribution of Si contents of experimental heats

Similar to Si, MLR results showed that Mo addition also helps to improve both YS, UTS and TE. Previous studies indicated that a proper amount of Mo addition in continuously cooled low carbon steels provides an enhancement in strength by changing the microstructure from granular bainite to lath like upper bainite. Moreover, it was also reported that martensite/austenite (M/A) islands becomes finer with the addition of Mo which assists to improve elongation [44]. The effect of Mo to bainite morphology is confirmed with the SEM images as shown in Figure 8.

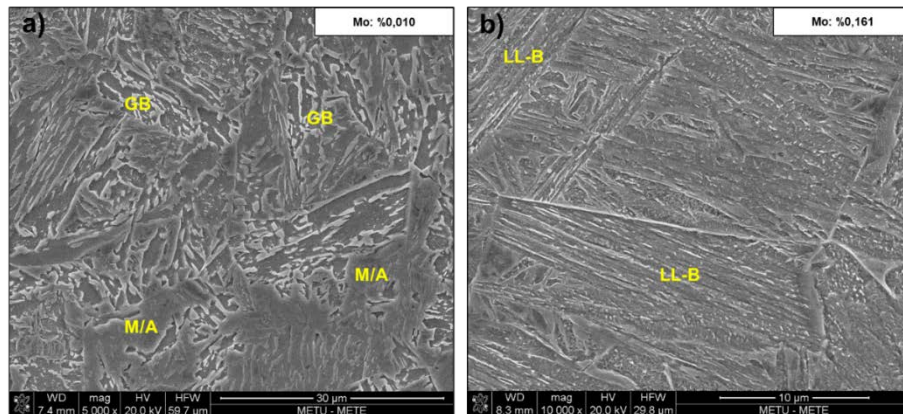


Figure 8. SEM images of continuously cooled low carbon steel (a) without Mo addition (b) with Mo addition (GB: granular bainite, LL-B: lath like bainite, M/A: martensite/austenite)

The significant positive contributions of micro-alloying elements such as Ti, Nb and V were also observed in MLR results. These elements are strong carbide, nitride and/or carbo-nitride formers and their influence on mechanical properties of continuously cooled low carbon steels by precipitation hardening and grain size refinement mechanism have been reported [45]. The prior austenite grain boundary (PAGB) sizes of trial heats with same cooling regime and chemical composition except Nb addition are compared in Figure 9. It is seen that the average grain size is decreased from 32,2 μm to 13,4 μm by adding 447 ppm Nb while YS and UTS increase 31,2% and 15,0%, respectively. As shown in Figure 10, Energy Dispersive Spectroscopy (EDX-SEM) results also confirmed the effective role of Nb precipitates in pinning mechanism of austenite grain boundaries and inhibiting the grain growth.

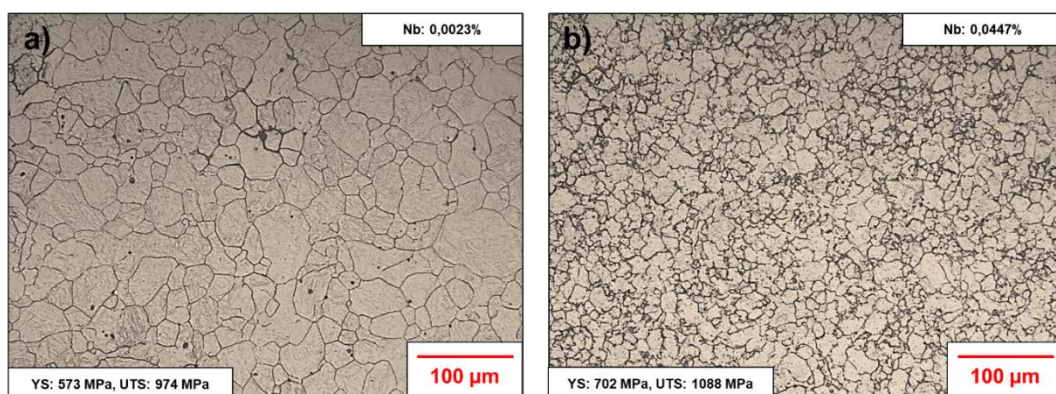


Figure 9. The comparison of PAGB sizes (a) without Nb addition (b) with Nb addition

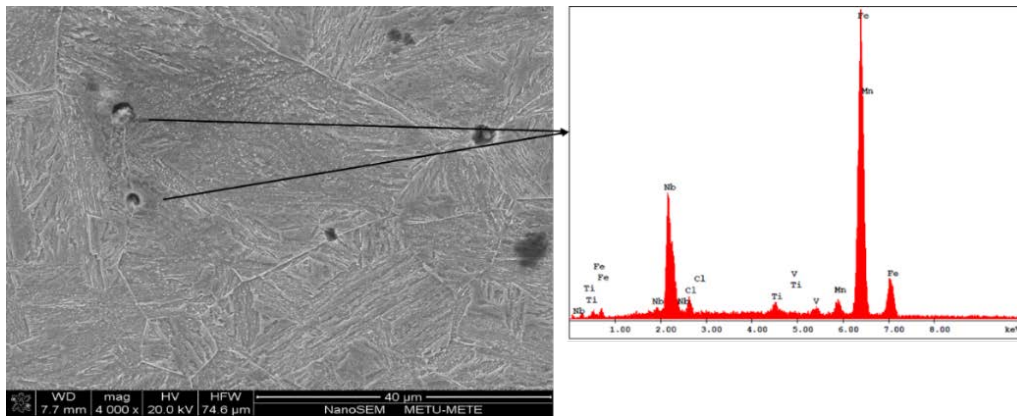


Figure 10. EDX-SEM results of Nb precipitates found in continuously cooled low carbon steel with 447 ppm Nb addition

The cooling rate (CR) has a strong effect on the transformation of austenite to different microstructural constituents resulting with the changes in mechanical properties [46]. It is possible to generate martensitic and/or bainitic microstructure instead of polygonal ferrite and pearlite by accelerating the CR which provides higher YS and UTS. Figure 11 shows the effect of CR on the microstructural changes for continuously cooled low carbon steel. It is seen that accelerating the CR from 0,74 °C/s to 2,40 °C/s enables bainite dominant microstructure by suppressing ferrite and pearlite for the same steel. The microstructural changes contribute an increment in both YS and UTS while TE decreases from 18,9% to 13,6%. The MLR result confirms the expected contribution of CR for both YS, UTS and TE.

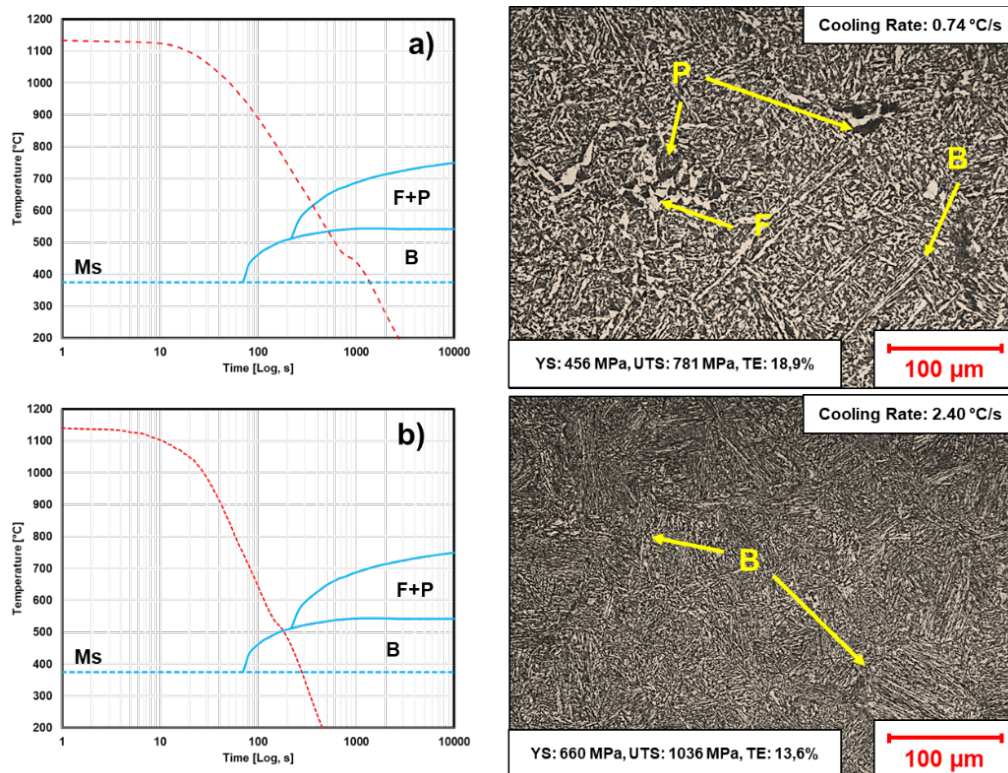


Figure 11. The microstructures of continuously cooled low carbon steel (a) lower cooling rate (b) higher cooling rate

In continuously cooled low carbon steels, the hardenability is increased by suppressing the nucleation of ferrite with even small amounts of B addition [47]. However, in order to benefit from its advantages on mechanical properties, B should be available as soluble atoms instead of precipitates at the grain boundaries [48]. For this purpose, a proper amount of Ti is generally added to molten steel in order to stabilize N and prevent B to precipitate as BN. Moreover, Mo and Nb additions are preferred to avoid grain boundary segregations of B element [49]. Nevertheless, in contrast to the explained phenomena, the correlation coefficient of B is calculated as negative for both YS and UTS while positive for TE in MLR model predictions.

In general, MLR performs a good correlation with expected microstructural effects on mechanical properties in case of significant differences for predominant predictors such as C, Mn, Cr and CR. However, when the phenomena is complex and needs to be evaluated by taking into consideration of all dependent parameters, as in the example of the effect of B addition in continuously cooled low carbon steels, MLR falls short of desired performance. Additionally, the individual indicators of each predictor strongly depends on the distribution of data, therefore any disordered shapes except uniform distribution as in the example of Si in this study might conduct to a misleading result.

Table 3. MSE and R performance results of ANN and MLR models

Performance Indicator	ANN Model [Overall]	ANN Model			MLR Model [Overall]	MLR Model		
		YS	UTS	TE		YS	UTS	TE
MSE	0,0030	0,0027	0,0027	0,0037	0,0090	0,0071	0,0062	0,0138
R	0,974	0,951	0,967	0,935	0,921	0,865	0,920	0,728

The overall MSE and R performance results of each output variable for the developed ANN and MLR models are given in Table 3. The ANN model shows a better prediction accuracy with lower MSE and higher R results compared to MLR model. The performance difference is more significant in TE prediction in which MLR model has the lowest R-value. Figure 11 also indicates a comparison of the data fitting both models to predict YS, UTS and TE. A better correlation was found between predicted and actual values for the ANN model compared to MLR model.

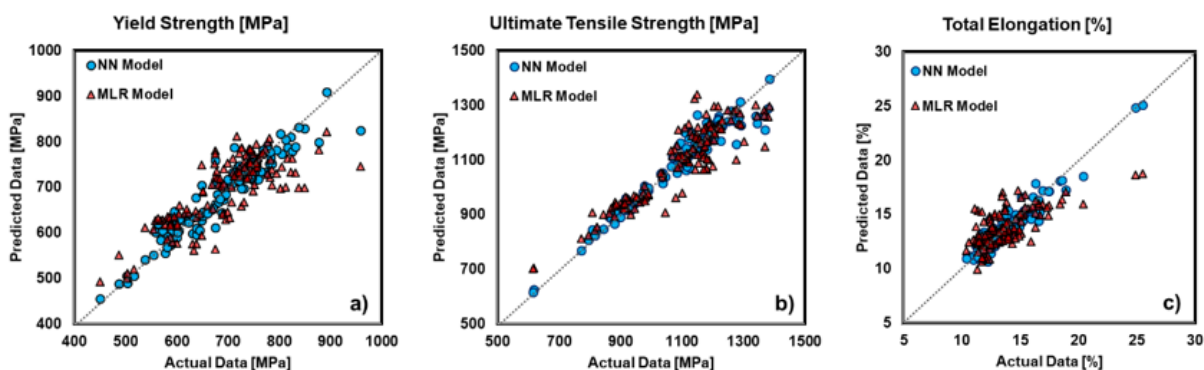


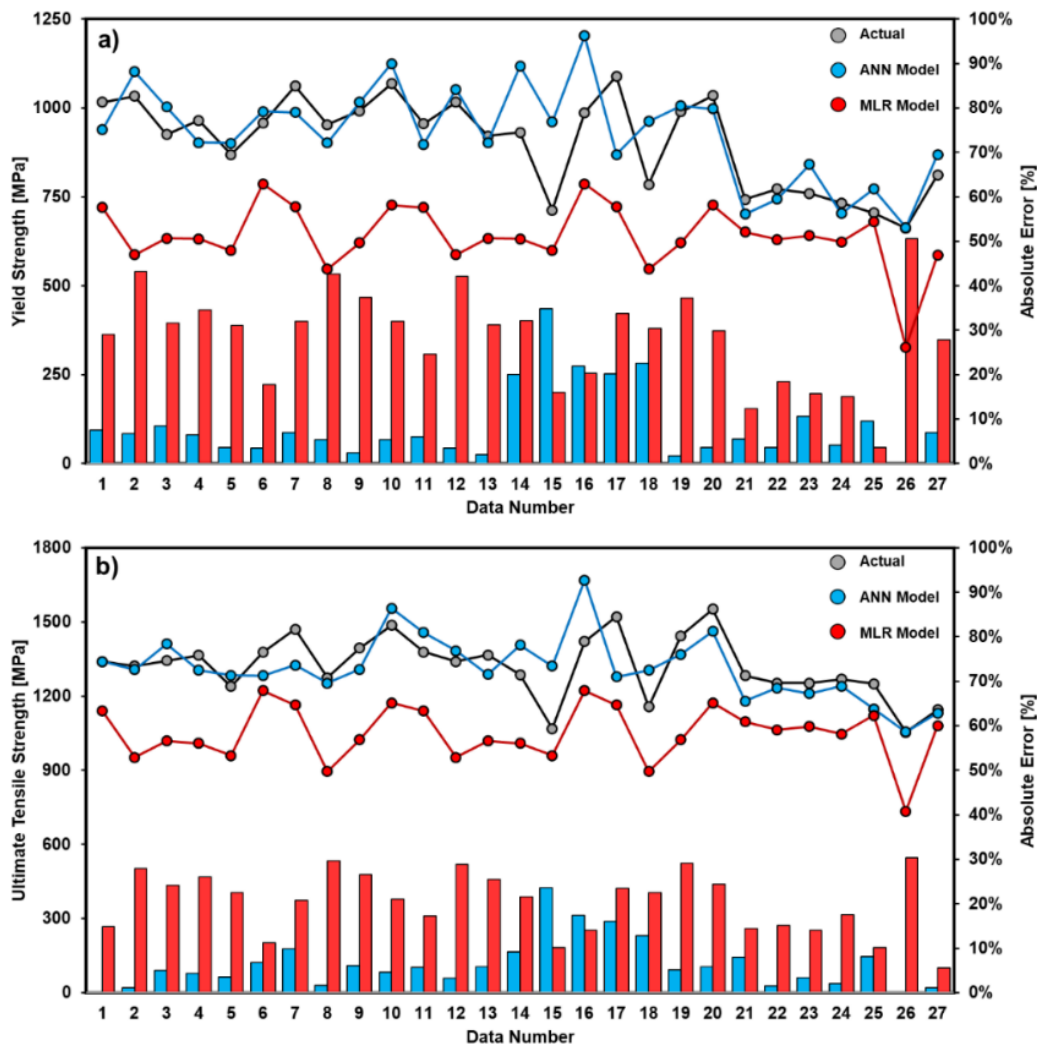
Figure 11. The prediction performance comparison of ANN and MLR models via data fitting (a) YS (b) UTS and (c) TE

The accuracy of the developed ANN and MLR models were also tested with 27 external data set extracted from previous studies. In order to compare the individual performance of each new data, Absolute Errors (AE) of each output and Mean Absolute Percentage Error (MAPE) of overall data were also calculated according to Eq. 8 and Eq. 9.

$$AE = \left| \frac{A_i - P_i}{A_i} \right| \tag{8}$$

$$MAPE = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \left| \frac{A_i - P_i}{A_i} \right| \tag{9}$$

where n is the number of total data set, A and P values are the actual and predicted results, respectively. The predicted YS, UTS and TE values of ANN and MLR models with AE results for each new data set are given in Figure 12.



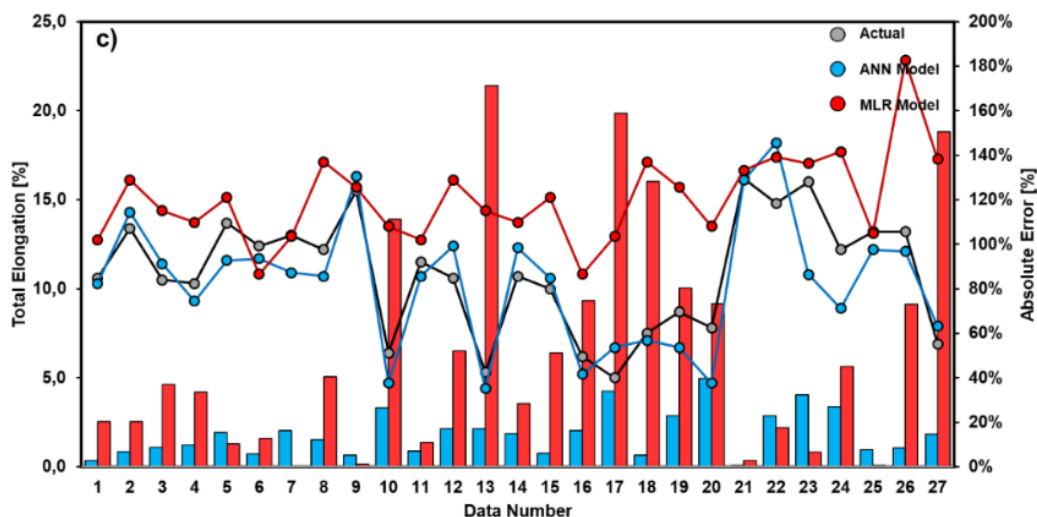


Figure 12. AE Performance results of ANN and MLR models with external data set (a) YS (b) UTS and (c) TE

The MAPE results of the models are given in Table 4. According to AE and MAPE results, better prediction accuracy with lower errors were calculated for YS and UTS compared to TE in both models. The possible reason behind of the poor prediction performance of TE for external new data is contributed with the limited distribution of values in a narrow range. Additionally, the chemical composition and cooling rates of new data set have some incompatible values with the input of experimental data set used in the developed ANN and MLR models. For example, Si and Mn contents of some new data are slightly higher than maximum value of experimental data while there are some other data that have lower Cr, Mo and CR than of those used for developing the models. Therefore, it is thought that the lower prediction capabilities might be arise from out-of-range data in the new data set. This assumption is also confirmed with the previous studies [50, 51] that report the outliers in test data may cause a significant decrease in prediction accuracy as the percentage and magnitude of the differences increase.

Table 4. MAPE results of ANN and MLR models with external data set

Performance Indicator	ANN Model			MLR Model		
	YS	UTS	TE	YS	UTS	TE
MAPE	8,6%	6,4%	14,9%	28,6%	20,3%	52,3%

In order to evaluate the prediction performance of models in detail, the external data was divided into two sub-groups. The first group was composed by selecting data that are completely included in experimental data set. The other group was consists of “unseen” data which have one or more out-of-range input value compared to data used for the training section. The newly categorized data sets are given in Table 5.

Table 5. The input and output variables of divided new data sets

Variable Description	Unit	Experimental Data		In-range Data		Out-of-range Data	
		Min.	Max.	Min.	Max.	Min.	Max.
Input							
Carbon	w%	0,1300	0,3300	0,2000	0,2600	0,1900	0,2800
Silicon	w%	0,2223	1,5650	1,1800	1,5400	1,1100	1,8310
Manganese	w%	0,5680	2,2552	1,4900	2,0200	1,4800	2,4800
Chromium	w%	0,2600	1,8986	0,3000	1,2000	0,0100	1,0020
Molybdenum	w%	0,0100	0,3094	0,0710	0,2500	0,0020	0,2290
Vanadium	w%	0,0019	0,0960	0,0048	0,0080	0,0010	0,0500
Titanium	w%	0,0002	0,0571	0,0100	0,0330	0,0010	0,0330
Niobium	w%	0,0038	0,0910	0,0150	0,0500	0,0010	0,0350
Nitrogen	w%	0,0037	0,0110	0,0059	0,0080	0,0012	0,0080
Boron	w%	0,0001	0,0038	0,0010	0,0033	0,0001	0,0033
Cooling Rate	°C.s ⁻¹	0,74	4,09	0,89	4,00	0,50	12,50

The MAPE results of new sub-divided data are shown in Table 6. Although a remarkably decrease especially in TE output was calculated, the MAPE results of MLR are still higher than of those error results of the developed ANN model. The MAPE results also indicate that the respond of the ANN model to new external test data remains stable even so the presented data includes one or more values that do not take part in the range of training data.

Table 6. MAPE results of ANN and MLR models with divided new data set

Model	All New Data Set [27 Data]			In-range Data Set [11 Data]			Out-of-range Data Set [16 Data]		
	YS	UTS	TE	YS	UTS	TE	YS	UTS	TE
	ANN [MAPE]	8,6%	6,4%	14,9%	7,9%	7,2%	14,3%	9,2%	5,9%
MLR [MAPE]	28,6%	20,3%	52,3%	22,0%	17,7%	32,9%	33,2%	22,2%	65,7%

IV. CONCLUSIONS

Based on the investigations of the present study, the following conclusions can be drawn;

- Depending on the magnitude and direction of the correlation coefficients, MLR model successfully predicted the effects of major predictor inputs such as C, Mn, Cr, Mo and CR on mechanical properties of steel in accordance with metallurgical aspects. However, the correlation coefficients of Si and B was calculated in conflict with their expected impacts by means of their microstructural contributions. This result indicates that the prediction capability of MLR model has a high dependency on uniform distribution of data. Furthermore, MLR model has a relatively low precision ratio when phenomena is complex and needs to be considered with more than one independent predictor.
- The MAPE results showed that the response of ANN model to new external data was found in better agreement with actual values compared to MLR model. In particular, the calculated errors in MLR model distinctively rises if the predicted data takes place in a narrow range.
- It was seen that even though the performance of MLR can be increased significantly by excluding out-of-range data from input predictors, the prediction accuracy remains lower than the developed ANN model results. However, the performance of ANN model resulted in a better accuracy with considerable stability even the newly tested input values are not included in training data set.
- In general, compared to MLR model, ANN model has not only better performance on predicting mechanical properties of continuously cooled low carbon steels but also its prediction accuracy can be enhanced by increasing the number of data with introducing external data set. It is thought that improved

prediction capabilities offers a good opportunity for reducing the production costs and the required time by minimizing the need of plant trials for new material development studies.

ACKNOWLEDGEMENTS

This research was supported by The Scientific and Technological Research Council of Turkey (TUBITAK) 1002-A Programme under the application number of 222M041.

REFERENCES

1. Schmitt JH, Iung T (2018) New developments of advanced high-strength steels for automotive applications. *Comptes Rendus. Physique* 19(8):641-56.
2. Lesch C, Kwiaton N, Klose FB (2017) Advanced high strength steels (AHSS) for automotive applications—tailored properties by smart microstructural adjustments. *Steel Res. Int.* 88(10):1700210.
3. Kwon O, Lee KY, Kim GS, Chin KG (2010) New trends in advanced high strength steel developments for automotive application. *Mater. Sci. Forum* 8(638):136-141).
4. Kučerová L, Jirková H, Mašek B (2016) Influence of Nb micro-alloying on TRIP steels treated by continuous cooling process. *Manuf. Technol.* 16(1):145-9.
5. Hasan SM, Ghosh M, Chakrabarti D, Singh SB (2020) Development of continuously cooled low-carbon, low-alloy, high strength carbide-free bainitic rail steels. *Mater. Sci. Eng. A* 771:138590.
6. Gomez G, Pérez T, Bhadeshia HK (2008) Strong bainitic steels by continuous cooling transformation. *New Dev. Metall. Appl. High Strength Steels* 1:571-82.
7. Gigović-Gekić A, Oruč M, Avdušinović H, Sunulahpašić R (2014) Regression analysis of the influence of a chemical composition on the mechanical properties of the steel nitronic 60. *Mater Tehnol* 48(3):433–437.
8. Chang J, Wang Z, Xiao T, Xin X (2018) Statistical Analysis of the Effects of Mn and Cr Contents on Mechanical Properties of Deformed Steel Bar. *Proceedings of the 2018 International Conference on Mathematics, Modelling, Simulation and Algorithms (MMSA 2018)*, Chengdu, China, 25-26 March 2018. pp. 418-423.
9. Tumrate CS, Chowdhury SR, Mishra D (2021) Development of Regression Model to Predicting Yield Strength for Different Steel Grades. *IOP Conf. Ser.: Earth Environ. Sci* 796(1):012033.
10. Jones DM, Watton J, Brown KJ (2005) Comparison of hot rolled steel mechanical property prediction models using linear multiple regression, non-linear multiple regression and non-linear artificial neural networks. *Ironmaking Steelmaking* 32(5):435-42.
11. Sankar IB, Rao KM, Gopalakrishna A (2010) Optimization of steel bars subjected to Tempcore process using regression analysis and harmony search algorithm. *Pak J Sci Ind Res* 69:266-270.
12. Quiza R, Figueira L, Paulo Davim J (2008) Comparing statistical models and artificial neural networks on predicting the tool wear in hard machining D2 AISI steel. *Int J Adv Manuf Technol* 37:641.
13. Mukherjee I, Ray PK (2006) A review of optimization techniques in metal cutting processes. *Comput Ind Eng* 50(1-2):15-34.
14. Derin B, Alan E, Suzuki M, Tanaka T (2016) Phosphate, phosphide, nitride and carbide capacity predictions of Molten melts by using an artificial neural network approach. *ISIJ Int* 56(2):183.
15. He F, Zhang L (2018) Mold breakout prediction in slab continuous casting based on combined method of GA-BP neural network and logic rules. *Int J Adv Manuf Technol* 95:4081.
16. Jin X, Li C, Wang Y, Li X, Xiang Y, Gu T (2020) Investigation and optimization of load distribution for tandem cold steel strip rolling process. *Metals* 10(5):677.
17. Garcia-Mateo C, Capdevila C, Caballero FG, de Andrés CG (2007) Artificial neural network modeling for the prediction of critical transformation temperatures in steels. *J Mater Sci* 42:5391.
18. Nürnberger F, Schaper M, Bach FW, Mozgova I, Kuznetsov K, Halikova A, Perederieieva O (2009) Prediction of continuous cooling diagrams for the precision forged tempering steel 50CrMo4 by means of artificial neural networks. *Adv Mater Sci Eng* 10:2009.
19. Shah M, Das SK (2018) An artificial neural network model to predict the bainite plate thickness of nanostructured bainitic steels using an efficient network-learning algorithm. *Adv Mater Sci Eng* 27:5845.
20. Lee SI, Shin SH, Hwang B (2021) Application of artificial neural network to the prediction of tensile properties in high-strength low-carbon bainitic steels. *Metals* 11(8):1314.

21. Yemelyanov V, Yemelyanova N, Safonova M, Nedelkin A (2018) The neural network to determine the mechanical properties of the steels. In AIP Conf Proc 1952(1):020032.
22. Saravanakumar P, Jothimani V, Sureshbabu L, Ayyappan S, Noorullah D, Venkatakrishnan PG (2012) Prediction of mechanical properties of low carbon steel in hot rolling process using artificial neural network model. *Procedia Eng* 38:3418.
23. Somkuwar V (2013) Use of artificial neural network for predicting the mechanical property of low carbon steel. *J Eng Comp App Sci* 2(3):43.
24. Fujita T, Ochi T, Tarui T (2007) Prediction of hardness distribution in forged steel by neural network model. *Nippon Steel Tech Rep* 96:57-61.
25. Brownlee J (2020) Impact of dataset size on deep learning model skill and performance estimates. <https://machinelearningmastery.com/impact-of-dataset-size-on-deep-learning-model-skill-and-performance-estimates/> Retrieved May 10, 2024.
26. Rolinska M, Gustavsson F, Hedström P (2022) Revisiting the applications of the extraction replica sample preparation technique for analysis of precipitates in engineering alloys. *Mater Charact* 189:111978.
27. Mukherjee T, Stumpf WE, Sellars CM (1968) Quantitative assessment of extraction replicas for particle analysis. *J Mater Sci* 3:127-135.
28. Kisakurek SE (1986) On application of the carbon extraction replica technique for the determination of second phase particles dispersed into metal matrix. *Metall* 19(1):19-25.
29. Jaiswal S (2024) Multilayer Perceptrons in Machine Learning: A Comprehensive Guide, <https://www.datacamp.com/tutorial/multilayer-perceptrons-in-machine-learning>. Retrieved May 10, 2024.
30. Stathakis D (2009) How many hidden layers and nodes?. *Int J Remote Sens* 30(8):2133.
31. Ding S, Li H, Su C, Yu J, Jin F (2013) Evolutionary artificial neural networks: a review. *Artif Intell Rev* 39(3):251.
32. Kaastra I, Boyd M (1996) Designing a neural network for forecasting financial and economic time series. *Neurocomputing* 10(3):215-236.
33. Hadzima-Nyarko M, Trinh SH (2022) Prediction of compressive strength of concrete at high heating conditions by using artificial neural network-based Bayesian regularization. *J. Sci. Transp. Eng.* 2(1):9-21.
34. Zhang X, Sun L (2021) Optimization of optical machine structure by backpropagation neural network based on particle swarm optimization and Bayesian regularization algorithms. *Materials* 14(11):2998.
35. Ackermann MA (2020) Bainitic TRIP Steels for Controlled Cooled Wire Rod, PhD Thesis. Universitätsbibliothek der RWTH, Aachen, Germany. 132 p.
36. Keskin B (2019) Bainitic transformation in low carbon micro-alloyed hot forged steels for diesel engine components, MSc Thesis, Middle East Technical University, Ankara, Türkiye. 87 p.
37. Zhou M, Xu G, Tian J, Hu H, Yuan Q (2017) Bainitic transformation and properties of low carbon carbide-free bainitic steels with Cr addition. *Metals* 7(7):263.
38. Hudok D (1990) Properties and selection: irons, steels, and high-performance alloys, *Metals handbook*, ISBN: 978-0-87170-377-4.
39. Ali M, Kaijalainen AJ, Hannula J, Porter DA, Kömi JI (2020) Influence of Chromium Content and Prior Deformation on the Continuous Cooling Transformation Diagram of Low-Carbon Bainitic Steels. *Key Eng Mater* 835:58-67.
40. Yao Z, Xu G, Hu H, Yuan Q, Tian J, Zhou M (2019) Effect of Ni and Cr addition on transformation and properties of low-carbon bainitic steels. *Trans Indian Inst Met* 72:1167.
41. Long X, Zhang F, Yang Z, Lv B. Study on microstructures and properties of carbide-free and carbide-bearing bainitic steels. *Materials Science and Engineering: A*. 2018 Feb 7;715:10-6.
42. Kumar R, Dwivedi RK, Arya RK, Sonia P, Yadav AS, Saxena KK, Khan MI, Moussa SB (2023) Current development of carbide free bainitic and retained austenite on wear resistance in high silicon steel. *J Mater Res Technol* 24:9171-9202.
43. Kaletin AY, Ryzhkov AG, Kaletina YV (2015) Enhancement of impact toughness of structural steels upon formation of carbide-free bainite. *Phys Met Metallogr* 116:109-114.
44. Hu H, Xu G, Zhou M, Yuan Q (2016) Effect of Mo content on microstructure and property of low-carbon bainitic steels. *Metals* 6(8):173.
45. Zhu M, Xu G, Zhou M, Hu H (2019) The Effects of Cooling Mode on the Properties of Ti–Nb Microalloyed High-strength Hot-rolled Steels. *J Wuhan Univ Technol Mater Sci Ed* 34(3):692.
46. Wang H, Cao L, Li Y, Schneider M, Detemple E, Eggeler G (2021) Effect of cooling rate on the microstructure and mechanical properties of a low-carbon low-alloyed steel. *J Mater Sci* 56:11098.
47. Altamirano G, Mejía I, Hernández-Expósito A, Cabrera JM (2012) Effect of boron on the continuous cooling transformation kinetics in a low carbon advanced ultra-high strength steel (A-UHSS). *MRS Online Proc Lib* 1485:83-88.

48. Ali M, Nyo T, Kaijalainen A, Javaheri V, Tervo H, Hannula J, Somani M, Kömi J (2021) Incompatible effects of B and B+ Nb additions and inclusions' characteristics on the microstructures and mechanical properties of low-carbon steels. *Mater Sci Eng A* 819:141453.
49. Da Rosa G, Maugis P, Portavoce A, Drillet J, Valle N, Lentzen E, Hoummada K (2020) Grain-boundary segregation of boron in high-strength steel studied by nano-SIMS and atom probe tomography. *Acta Mater* 182:226-234.
50. Klein BD, Rossin D (1999) Data quality in linear regression models: Effect of errors in test data and errors in training data on predictive accuracy. *Info Sci* 2:33.
51. Khamis A, Ismail Z, Haron K, Mohammed AT (2005) The effects of outliers data on neural network performance. *J Appl Sci* 5(8):1394.



Original Paper

**Journal of Innovative Engineering
and Natural Science**

(Yenilikçi Mühendislik ve Doğa Bilimleri Dergisi)

<https://dergipark.org.tr/en/pub/jiens>

Application of PID and self-tuning fuzzy PID control methods in the control of non-linear magnetic levitation system

 Yusuf Karabacak^{a*}
^aDepartment of Mechatronics Technology, Land Forces NCO Voc. Sch., National Defence University, Balıkesir 10100, Türkiye.

ARTICLE INFO

Article history:

Received 16 Jan 2024

Received in revised form 17 May 2024

Accepted 31 May 2024

Available online

Keywords:

Magnetic Levitation system

PID control

Self-tuning fuzzy PID control

ABSTRACT

Because of the Magnetic Levitation System's (MLS) low energy consumption and little friction two factors that are deemed crucial for unstable and nonlinear systems MLS research is now being conducted in the engineering area. This article discusses the comparison of the performance of control theories used by applying advanced control theories to cope with the complexity of the structure and controllability difficulties of MLS. The control methods compared are Proportional–Integral–Derivative (PID) and Self-Tuning Fuzzy PID (STFPID) methods. These methods were developed in the MATLAB environment. The MLS model created in the MATLAB environment was subjected to the suggested control methods, and the outcomes were compared. The outcomes unequivocally demonstrate that MLS location control may make use of PID and STFPID techniques. Four criteria were used to compare the developed control approaches performances. These are the criteria; rise time, settling time, percent maximum overshoot and overshoot value. It is clearly seen in the results that the STFPID control method provides control of the MLS with greater stability than the PID control method.

Nomenclature

MLS	Magnetic Levitation System
PID	Proportional–Integral–Derivative
STFPID	Self-Tuning Fuzzy PID
FLC	Fuzzy Logic Control
K _p	Proportional gain
K _i	Integral gain
K _d	Derivative gain
m	Mass of ferromagnetic ball,
g	Gravitational acceleration
L	Inductance of the coil
R	Coil resistance
C	Constant value
X ₀₁	Position of ball
X ₀₂	Velocity
X ₀₃	Current

I. INTRODUCTION

MLS has a significant advantage due to the absence of friction losses due to its non-contact working principle. It has wide application areas in transportation, aviation, healthcare sector and other industrial organizations. However, since the system is unstable in open-loop control and has a non-linear characteristic, the difficulty of system control increases, and the control algorithm must have higher requirements. Therefore, research on the control algorithm of MLS has very important theoretical value and practical importance.

*Corresponding author. Tel.: +90-266-221-2350; e-mail: ykarabacak@msu.edu.tr

In applications designed and currently used for MLS, various control methods have been suggested by many scientists in order to increase the fast dynamic response of the system, minimize the steady-state error and prevent the disruptive effects caused by external factors [1-4]. Fuzzy Logic Control (FLC) increases understandability thanks to the simplicity of the structure of the underlying rules and their linguistic expression, reduces the complexity of the algorithm design and provides the ability to produce strong and stable results. In addition, the self-adjusting fuzzy PID control structure, which is formed by combining fuzzy control and PID control, is widely used in many control systems by updating the gain coefficients online [5], which ensures that the system used operates with the same stability in variable conditions [6, 7]. In the literature [8] fuzzy PID control structure was applied for frequency control of power systems, and fuzzy control was used in online adjustment of PID control gains. When the reconstructed control system is compared with the standard PID control, it can be seen that the designed control system has a stronger anti-distortion ability. In literature [9], an adaptive PID control system is proposed for position control of MLS. In the proposed system, the parameters of the adaptive PID controller are adjusted online according to the derived adaptation laws. Literature [10] proposes fuzzy logic controller and PID control methods for position control of MLS. He interprets the performance performances of both control methods comparatively and states that the fuzzy logic controller produces better temporary and permanent state results in the results found. In literature [11], a fuzzy logic controller-based PID control method was designed and presented to effectively control MLS. In the literature [12], real-time application of the fractional order PID control system for MLS has been carried out, and the results clearly state that the developed control algorithm is applicable in MLS. In the literature [13], performance comparisons of fuzzy logic controllers and PID controllers in a test setup with feedback MLS are interpreted depending on various criteria. The results revealed that the fuzzy logic controller is more stable in the control of MLS because it has a much lower steady-state error than the PID control method for dynamically changing sine and square wave inputs. A study was carried out on the optimum control of the MLS by calculating PID parameters with a genetic algorithm [14]. It is clearly seen in the literature that various systems can be controlled using intelligent control methods [15-18]. Additionally, many systems have been developed to provide solutions to MLS's control problems [19-24].

PID control method is frequently used in control systems when it has a simple structure. The gain coefficients inherent in the PID control system are determined based on expert knowledge or using various calculation methods to ensure that the system can operate within the desired limits under certain conditions. However, in cases of unforeseen working conditions and uncertainty, it has difficulty in producing the desired results and is insufficient to compensate for the error that occurs. If these coefficients in the structure of the PID control method are changed online, the performance of the control method is increased. Various control algorithms are applied in online updating of these coefficients [25-30]. One of these control algorithms is the fuzzy logic controller. With the PID control method created using a fuzzy logic controller, PID gain coefficients are updated online, ensuring that the system operates with the same stability under variable operating conditions [31, 32].

As can be clearly seen in the literature study, MLS is one of the areas that researchers pay attention to. Therefore, every effort made to develop MLS is very valuable. Researchers who want to make significant contributions to the field of control systems are carrying out serious development work in this field.

It is known that MLS has an unstable structure and nonlinear dynamics that should be taken into consideration due to its characteristic structure. It requires position, speed, and electrical current measurements and therefore attitude

observers must be used to estimate the MLS's current control signals. In addition, complex systems must be designed to perform the control process, and some of these systems are costly. Considering the mentioned work, the development of a controller that will stabilize the MLS becomes of great importance.

In this study, a simulation study developed only in the Matlab/Simulink environment is presented, without the need for an MLS created in the real environment. Controlling MLS through simulation allows researchers to obtain faster results. This advantageous situation allows faster development of control methods. PID and STFPID control methods have been developed for position control of the ferromagnetic ball in the simulated MLS. The gain coefficients used in the PID control method are determined by the developer using various methods. However, disturbances caused by environmental factors have a negative impact on the operation of the system, and the PID control method cannot compensate for these negativities. It is possible to compensate for these negativities by updating PID earnings online. The STFPID control method developed within the scope of this study constantly changes the PID gain coefficients according to the needs of the system with FLC. With the results found, MLS can be checked more quickly and efficiently. In this way, the importance of updating PID gain coefficients online is clearly seen. It is understood that using constant gain coefficients in the PID method alone is not sufficient for the control of MLS.

This study will shed light on the selection and design of appropriate control methods for scientists who want to conduct research on MLS in the future. In this way, it contributes to scientists having an idea about what to pay attention to in the design criteria of the control methods they will use. Expressing MLS mathematically also allows researchers to carry out research and development activities on this subject without conducting experimental studies.

II. EXPERIMENTAL METHOD

The system discussed in Figure 1 represents the MLS created by suspending the ferromagnetic ball in a magnetic field with a typical voltage control. The subject addressed in this study consists of checking this MLS using mathematical equations.

The current used in the control of the electromagnet is denoted by I . The position of the ferromagnetic ball is determined by the optoelectronic sensor. The V_{sensor} signal received from the optoelectronic sensor is applied to the controller as position information. The result of the developed control system, denoted by U , serves as the reference value for the MLS's current control block. The ferromagnetic ball's weight should be equal to the electromagnetic attraction force that the electromagnet creates on it with the current I determined based on the reference U value. The ball is raised into the air in equilibrium when the buoyant force acting upon it equals its weight. Without a feedback control system, it is a highly unstable and nonlinear system. Therefore, it is very important to design an efficient control system that is stable, has low steady-state error, and has optimum performance in case the operating conditions change, in accordance with the characteristic structure of the system.

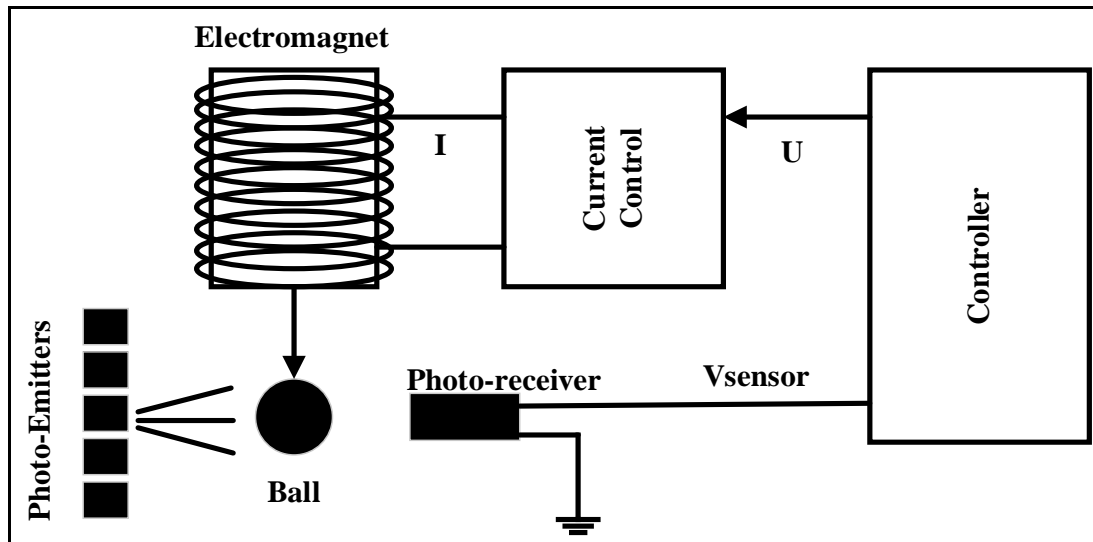


Figure 1. Block model of MLS

2.1 MLS Dynamic Equations and Modeling

In this section, the mathematical equations of the MLS mechanism examined, and the control modeling of these equations are explained. To model the motion of the MLS, the electromagnetic and mechanical system dynamic equations need to be examined. Here, the equations obtained from the mathematical modeling of this electromechanical system are used to produce a linear model.

The differential equation below can be used to express the MLS nonlinear model. Electromagnetic modeling is the foundation of this model [33].

$$V = \frac{dx}{dt} \tag{1}$$

$$m\ddot{x} = mg - C \left(\frac{i}{x}\right)^2 \tag{2}$$

$$u = iR + L \frac{di}{dt} - C \left(\frac{i}{x}\right)^2 \frac{dx}{dt} \tag{3}$$

Here V is the speed of the suspended ferromagnetic ball. U is the voltage value applied to the system. x is the position of the ferromagnetic ball, m represents the mass of the ferromagnetic ball, C is expressed as the magnetic force constant, g is expressed as the gravitational acceleration, L and R are expressed as the inductance and resistance of the coil, and i is defined as the current of the coil.

The following can be used to write Eqs. 1, 2, and 3 assuming that $x=x_1$, $v=x_2$, and $i=x_3$.

$$\begin{bmatrix} \dot{x}_1 \\ \dot{x}_2 \\ \dot{x}_3 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \frac{x_2}{m} - \frac{C}{m} \left(\frac{x_3}{x_1} \right) \\ g - \frac{C}{m} \left(\frac{x_3}{x_1} \right) \\ -\frac{R}{L} + \frac{2C}{L} \left(\frac{x_3 x_2}{x_1^2} \right) \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \\ \frac{1}{L} \end{bmatrix} \tag{4}$$

$$y = [x_1 \quad x_2 \quad x_3]^T = [1 \quad 0 \quad 0] \tag{5}$$

$$\dot{x} = f(x) + g(x)u \tag{6}$$

The state equations for a nonlinear system can be written as in Eq. 7 [34, 35].

$$\frac{dx(t)}{dt} = f[x(t), r(t)] \tag{7}$$

In this case, the state vector $x(t)$ has dimensions of $(nx1)$, and the input vector $r(t)$ has dimensions of $(px1)$. In general, $f[x(r), r(t)]$ is written as a vector function of input vectors and a $(nx1)$ dimensional state.

In a given initial state, it can be written as the nominal operating trajectory $x_0(t)$ vs the notional input $r_0(t)$. Eq. 8 with $i=0, 1, 2, \dots, n$ is obtained if the nonlinear state equation given in Eq. 7 is enlarged based on a Taylor series around $x(t)=x_0(t)$ and all higher order terms are removed.

$$\dot{x}_i(t) = f_i(x_0, r_0) + \sum_{j=1}^n \frac{\partial f_i(x, r)}{\partial x_j} \Big|_{x_0, r_0} (x_j - x_{0j}) + \sum_{j=1}^p \frac{\partial f_i(x, r)}{\partial r_j} \Big|_{x_0, r_0} (r_j - r_{0j}) \tag{8}$$

Moreover,

$$\Delta x_i = x_i - x_{0i} \tag{9}$$

and,

$$\Delta x_i = x_i - x_{0i} \tag{10}$$

If differences are detected between Eq. 9 and Eq. 10,

$$\Delta \dot{x}_i = \dot{x}_i - \dot{x}_{0i} \tag{11}$$

The relationship with the expression given in Eq. 11 is provided.

Eq. 8 can be expressed as Eq. 13 because of the expression given in Eq. 12.

$$\dot{x}_{0i} = f_i(x_0, r_0) \tag{12}$$

$$\Delta \dot{x}_i = + \sum_{j=1}^n \frac{\partial f_i(x, r)}{\partial x_j} \Big|_{x_0, r_0} \Delta x_j + \sum_{j=1}^p \frac{\partial f_i(x, r)}{\partial r_j} \Big|_{x_0, r_0} \Delta r_j \tag{13}$$

If Eq. 13 is expressed in vector-matrix form, Eq. 14 is produced.

$$\Delta \dot{x} = A^* \Delta x + B^* \Delta r \tag{14}$$

Here,

$$A^* = \begin{bmatrix} \frac{\partial f_1}{\partial x_1} & \dots & \frac{\partial f_1}{\partial x_n} \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \frac{\partial f_n}{\partial x_1} & \dots & \frac{\partial f_n}{\partial x_n} \end{bmatrix} \tag{15}$$

$$B^* = \begin{bmatrix} \frac{\partial f_1}{\partial r_1} & \dots & \frac{\partial f_1}{\partial r_p} \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \frac{\partial f_p}{\partial r_1} & \dots & \frac{\partial f_p}{\partial r_p} \end{bmatrix} \tag{16}$$

is defined as.

The following equation can be used to find the velocity and acceleration parameters that will maintain the system in balance when the MLS control problem is linearized around the $x=x_{01}$ equilibrium point.

$$x_{02}(t) = \frac{dx_{01}(t)}{dt} = 0 \tag{17}$$

$$\frac{d^2x_{01}(t)}{dt^2} = 0 \tag{18}$$

Eq. 19 can be produced by writing the expression given in Eq. 3 as the nominal value of the current value $i(t)$, which will maintain system equilibrium. This expression is given in Eq. 18.

$$x_{03} = x_{01} \sqrt{\frac{gm}{C}} \tag{19}$$

Eq. 20 represents the linearized state equations for the planned MLS.

$$\Delta \dot{x}(t) = A^* \Delta x(t) + B^* \Delta u(t) \tag{20}$$

In this instance, the linearized state equations A^* and B^* matrices are constructed in the manner shown in Eq. 21.

$$A = \begin{bmatrix} 0 & 1 & 0 \\ Cx_{03}^2 & 0 & -2 \frac{Cx_{03}}{mx_{01}^2} \\ 0 & 2 \frac{Cx_{03}}{Lx_{01}^2} & -\frac{R}{L} \end{bmatrix} \quad B = \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \\ \frac{1}{L} \end{bmatrix} \tag{21}$$

Eq. 22 provides an expression for the C matrix of the output function.

$$C = [1 \quad 0 \quad 0] \tag{22}$$

The space state equations of MLS are expressed by the equations found in Eqs. 21 and 22. The system has a transfer function according to the parameters determined for the designed system.

Table 1 lists the specifications of the MLS that has to be examined [36]. Unlike other applications in the literature, the precision of the developed controllers and the uniqueness of the study are conveyed here through the weight and position of the ferromagnetic ball.

Table 1. MLS parameters

Parameters	Unit	Value
Mass of ferromagnetic ball, m	<i>Kg</i>	0.5
Gravitational acceleration, g	<i>m/s²</i>	9.8
Inductance of the coil, L	<i>H</i>	0.01
Coil resistance, R	<i>Ohm</i>	1
Constant value, C		0.0001
Position of ball, X01	<i>m</i>	0.024
Current, X03	<i>A</i>	0.84

Eqs. 23 and 24 are produced by applying the parameters listed in Table 1 to the state space equations presented in Eqs. 21 and 22.

$$A = \begin{bmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 0.0001 & 0 & -0.5833 \\ 0 & 29.17 & -100 \end{bmatrix}, \quad B = \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \\ 100 \end{bmatrix}, \quad C = [1 \quad 0 \quad 0] \quad (23)$$

The matrices given in Equation 23 were defined in the Matlab/m-file environment and the linearized transfer function was calculated. The calculation was carried out using the 'ss2tf' and 'tf' functions in the Matlab program. Control methods were developed by transferring the found transfer function to the Matlab/Simulink environment.

$$T(s) = \frac{-58.33}{s^3 + 100s^2 + 17.01s - 0.007056} \quad (24)$$

PID and STFPID control methods were designed according to the transfer function given in Eq. 24.

2.2 Design of PID and STFPID Controllers

The PID and STFPID control methods design criteria for MLS are covered in this section. In the PID control method, three mathematical calculations are made: proportional, integral and derivative. The result expression is created by adding the values found as a result of these calculations. Since P, I and D operations do not want to affect the output expression at a constant rate, they are multiplied by K_p , K_i and K_d coefficients and collected in the output expression. Many methods have been developed to determine these coefficients. As in the Ziegler Nichols method, which is one of these methods, K_p , K_i and K_d parameters can be calculated by applying certain inputs to the system input and evaluating the information obtained from the output [37]. Eq. 25 illustrates how the transfer function in the s domain of PID control can be expressed:

$$T_{PID}(s) = \frac{K_D s^2 + K_P s + K_I}{s} \quad (25)$$

The integral gain constant is represented by the K_i value, the derivative gain constant is represented by the K_d value, and the proportional gain constant is represented by the K_p value in Eq. 25. Figure 2 shows the block diagram depiction of the PID control system's fundamental architecture.

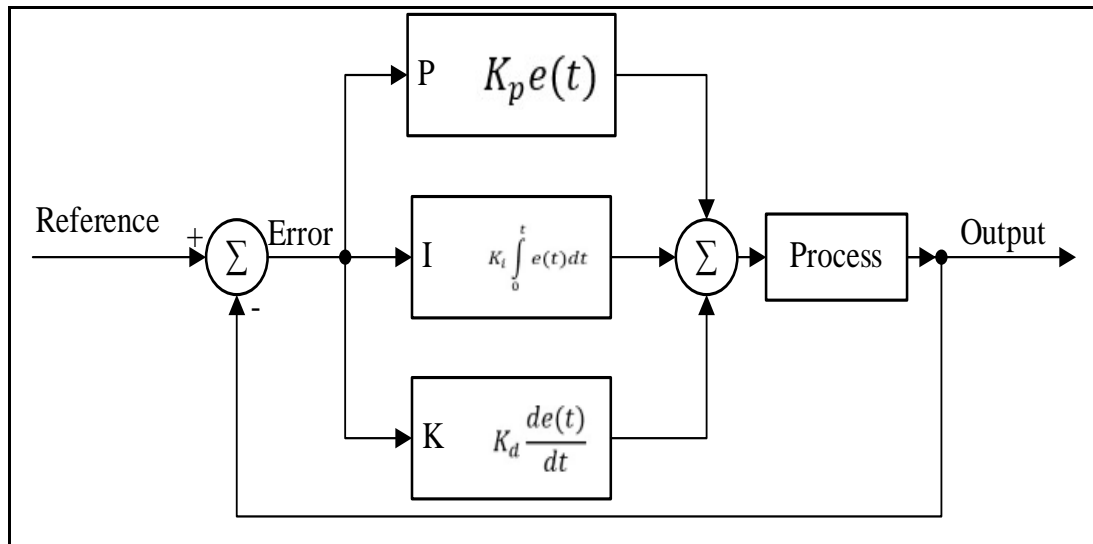


Figure 2. Basic structure of PID control system

MLS, which is designed according to the transfer function given in Eq. 24 in the Matlab/Simulink environment and has a PID control structure used in controlling the position of the ferromagnetic ball, is given in Figure 3.

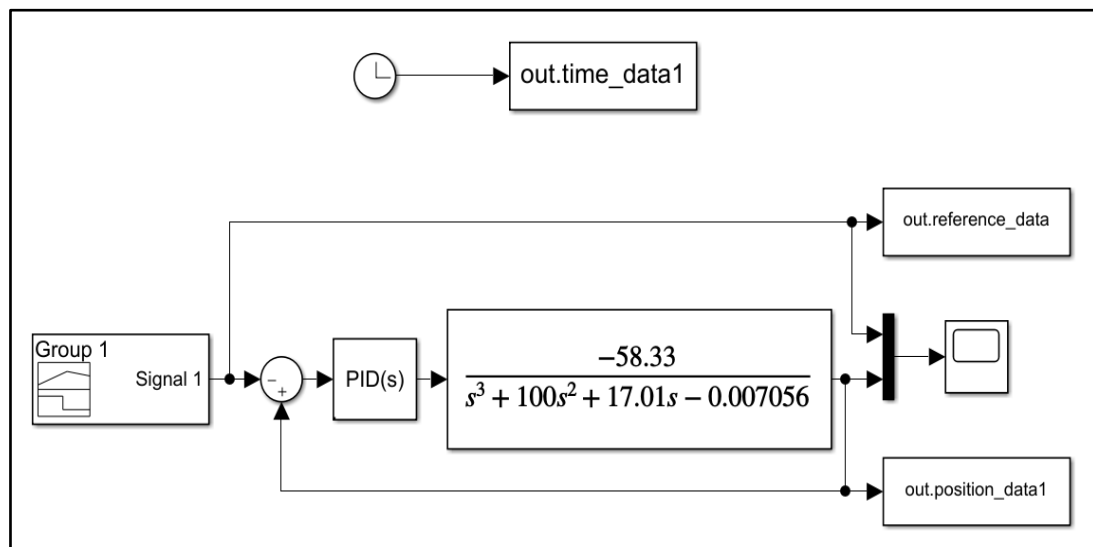


Figure 3. Matlab/Simulink structure modeled with the PID control method of MLS

Calculation of PID parameters was carried out by rearranging the results obtained with the help of Matlab/PID/Toolbox tuning feature through simulation study. As a result of the calculations, for PID gain coefficients; Values of P=11, I=0.1, D=64 was found.

In the STFPIID control method, the gain coefficients of the PID controller are constantly updated online. FLC is used to update PID controller coefficients. The general structure of the STFPIID control method is given in Figure 4.

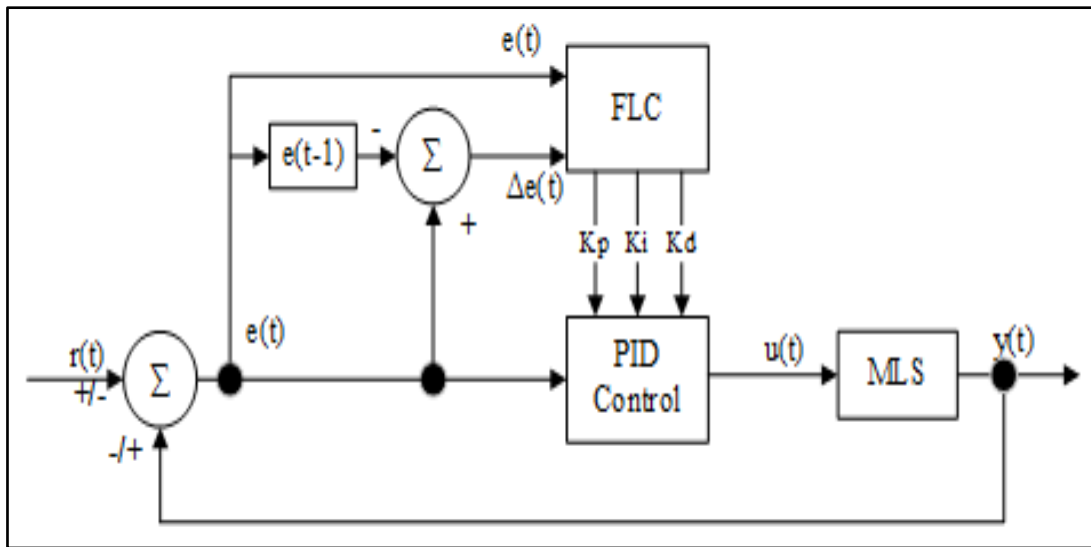


Figure 4. General structure of the STFPID control method

The inputs of FLC are the error occurring depending on the position information of the ferromagnetic ball and the change values of the error over time. The limits of the input membership functions used for FLC are given in Figure 5. The linguistic definitions expressed here are chosen as Negative Big (NB), Negative Middle (NM), Negative Small (NS), Zero (Z), Positive Small (PS), Positive Middle (PM), Positive Big (PB).

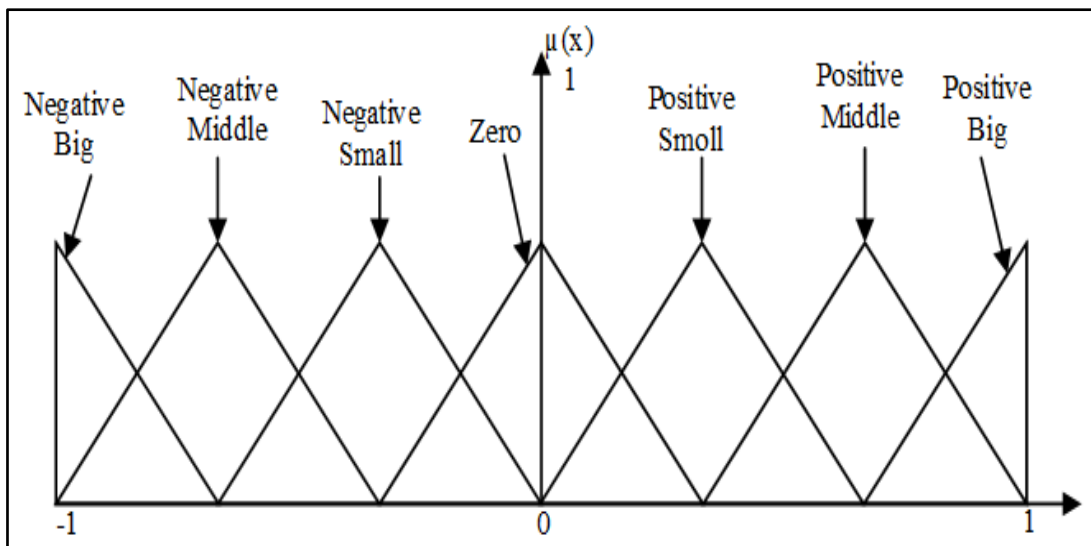


Figure 5. Input membership functions used for FLC

The output expressions of FLC are the gain coefficients of the PID controller. The limits of the output membership functions used for FLC are given in Figure 6. Membership function definitions of the outputs defined for the k_p ,

ki and kd gain coefficients of the FLC; Seven membership functions were selected: Very Very Small (VVS), Very Small (VS), Small (S), Middle (M), Big (B), Very Big (VB), Very Very Big (VVB).

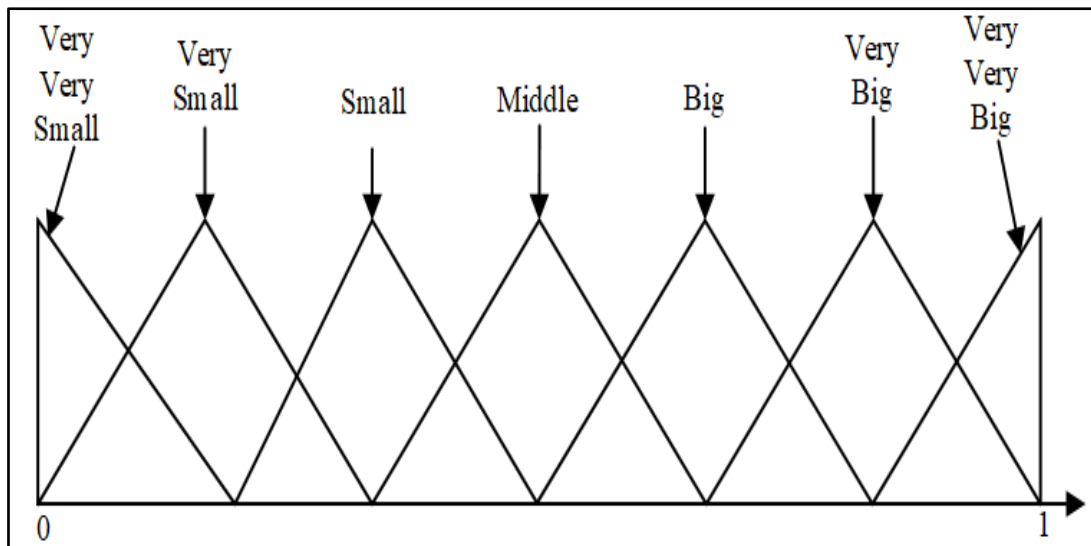


Figure 6. Output membership functions used for FLC

Using the "Fuzzy Logic Toolbox" package in the MATLAB environment, the FLC design for the STFPID control mechanism was produced. After being constructed, the model was evaluated on MLS and moved to the Simulink environment. Table 2 provides the Kp and Ki coefficients, while Table 3 provides the Kd coefficient. These tables comprise the rule foundation of the FLC created for the STFPID control mechanism. MLS with STFPID control structure, designed according to the transfer function given in Eq. 24 in the Matlab/Simulink environment and used to control the position of the ferromagnetic ball, is given in Figure 7.

Table 2. Rule table created for Kp and ki gain coefficients.

$\begin{matrix} e \\ de \end{matrix}$	NB	NO	NK	S	PK	PO	PB
NB	M	S	VS	VVS	VS	S	M
NO	B	M	S	VS	S	M	B
NK	VB	B	M	S	M	B	VB
S	VVB	VB	B	M	B	VB	VVB
PK	VB	B	M	S	M	B	VB
PO	B	M	S	VS	S	M	B
PB	M	S	VS	VVS	VS	S	M

Table 3. Rule table created for Kd gain coefficient.

$\begin{matrix} e \\ de \end{matrix}$	NB	NO	NK	S	PK	PO	PB
NB	M	B	VB	VVB	VB	B	M
NO	S	M	B	VB	B	M	S
NK	VS	S	M	B	M	S	VS
S	VVS	VS	S	M	S	VS	VVS
PK	VS	S	M	B	M	S	VS
PO	S	M	B	VB	B	M	S
PB	M	B	VB	VVB	VB	B	M

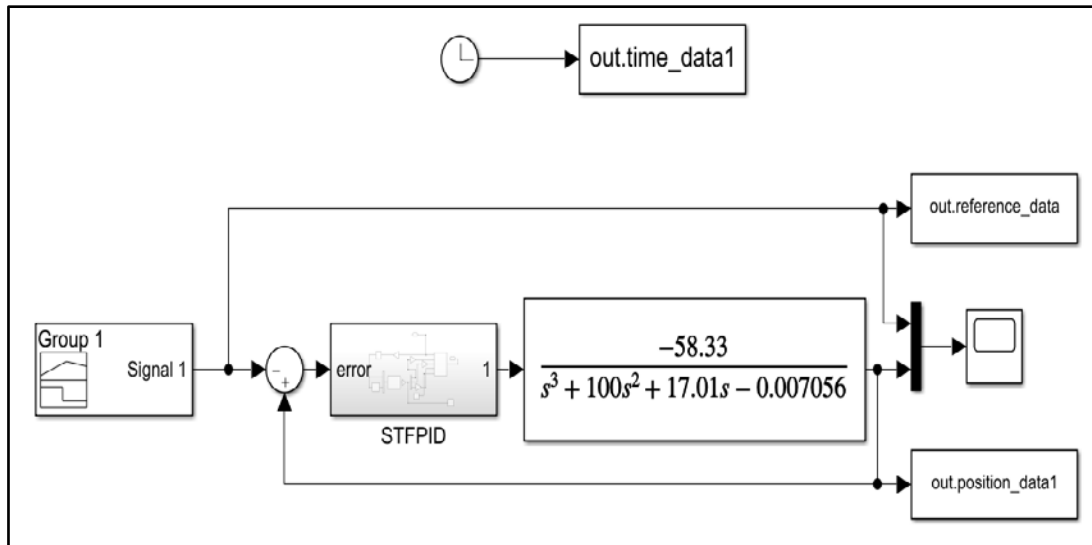


Figure 7. Matlab/Simulink structure modeled with the STFPID control method of MLS

III. RESULTS AND DISCUSSIONS

To examine and contrast the performance outcomes of the PID and STFPID control techniques established for the regulation of MLS, experimental investigations were conducted, and a simulation environment made using the Matlab/Simulink software was used. The desired height value for the ferromagnetic ball to hang without contact was applied to the controllers as a reference input value. Equitable attainment of the reference value by both controllers is the intended outcome. The trials showed that PID and STFPID controllers could successfully and evenly move the MLS to the reference position. Examined were the controllers' performances created using various tests. Reference values in the form of constant function, step function and ladder function were applied in the experiments. The constant function was applied separately for both control methods and the results are shown in Figure 8.

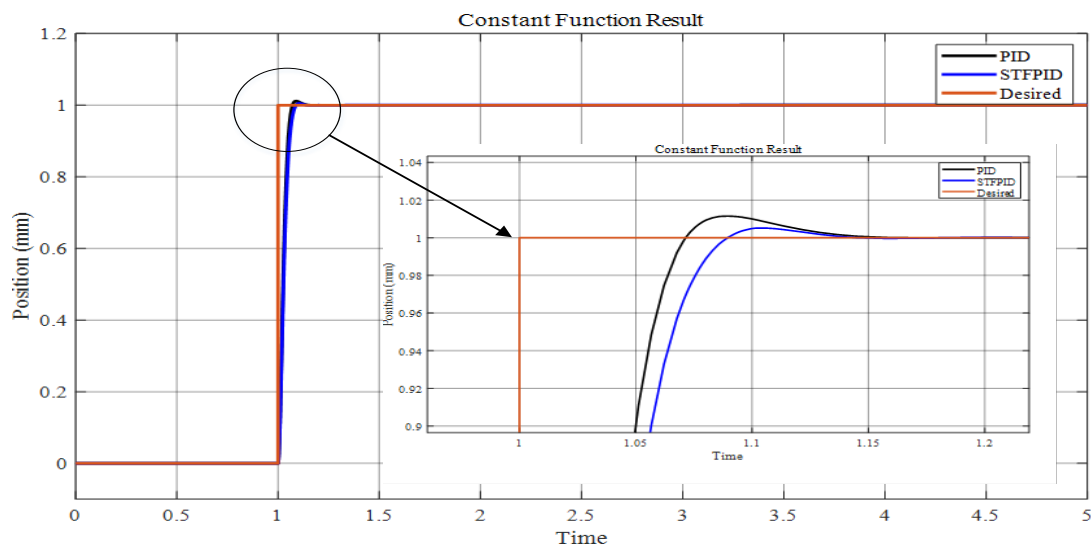


Figure 8. Results of PID and STFPID controllers for constant function.

With the results, it is clearly seen that both control methods reach the MLS to the desired reference value. However, the STFPID control method reached the reference value faster and with less overshoot than the PID control method. This result is considered as a desired result in control methods.

A step function was applied separately for both control methods and the results are shown in Figure 9.

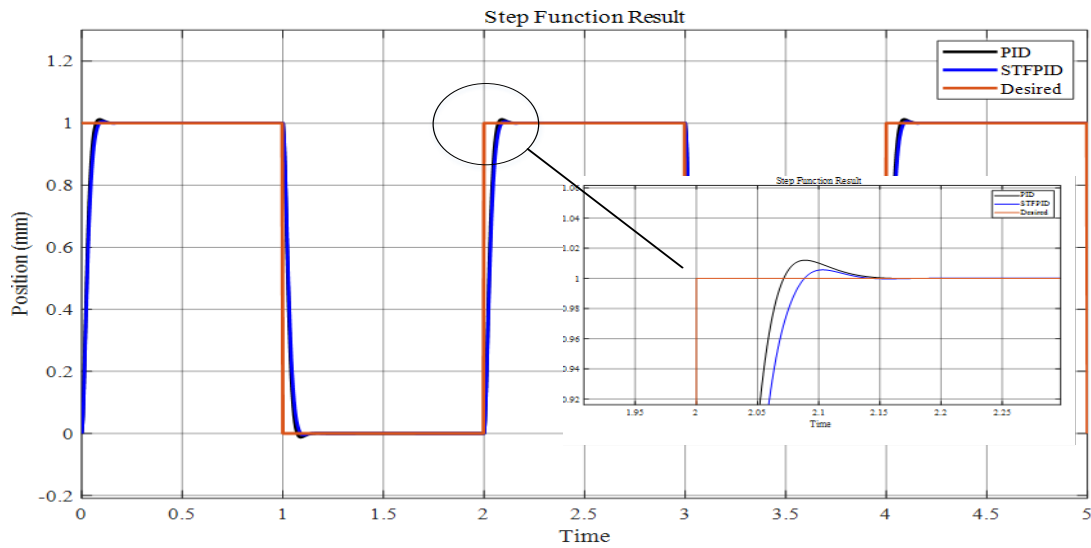


Figure 9. Results of PID and STFPID controllers for stepper function.

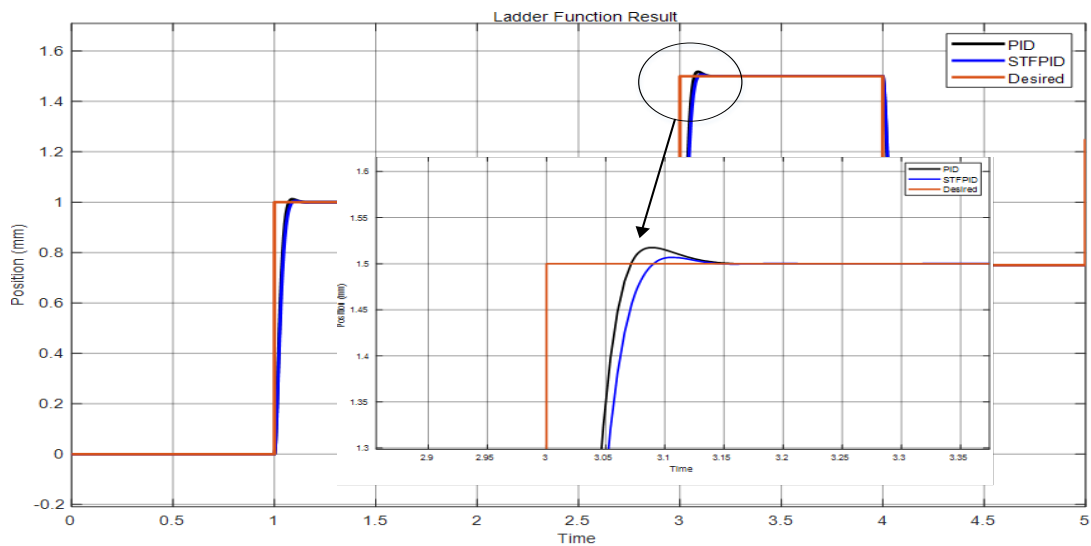


Figure 10. Results of PID and STFPID controllers for ladder function.

Table 4 displays the comparative outcomes of a performance study performed on the data collected from the tests carried out for both controllers.

Table 4. Comparison of the performances of PID and STFPID control methods

Parameters	PID	STFPID
Reference value	1	1
Rise time (sec)	0.072	0.0885
Setting time (sec)	0.1675	0.147
Maximum overshoot (%)	1.15	0.55
Overshoot (mm)	0.0115	0.0055

Table 4 shows the performance comparison of the PID and STFPID methods developed for position control of MLS for four different parameters. Comparisons were made according to rise time, settling time, maximum exceedance percentage and exceedance values. In line with these results, it was observed that the STFPID method had the lowest overshoot value and the fastest settling time. It is clearly seen in the results that the STFPID control method gives faster dynamic responses than the PID control method for position control of MLS.

IV. CONCLUSIONS

Due to developments in technology, it becomes difficult to express many systems mathematically. This situation creates systems that are difficult to control and nonlinear. In order to cope with these problems, existing control systems need to be improved and thus more successful control methods need to be created. MSLs attract the attention of researchers working on development studies in this field due to their nonlinear structure and difficulty in controlling. In this study, PID and STFPID controllers were developed for an MLS modeled in a simulation environment. The created controllers were used on MLS, and four distinct factors were evaluated between the techniques and performance outcomes. Based on the information gathered from the simulation outcomes, both approaches successfully moved the ferromagnetic ball, which started out at zero position, to the intended location in a balanced way. The PID controller simulation research demonstrates that the system surpasses the reference point and attains the intended result. In the simulation study conducted with the STFPID controller, it is clearly seen in the results obtained by exceeding the reference point less than the PID controller. The STFPID controller reaches the reference point by overshooting by 0.0055 mm. The PID controller reaches the reference point by overshooting by 0.0115 mm. The STFPID controller reaches the reference point in 0.147 seconds. The PID controller reaches the reference point in 0.1675 seconds. In line with these results, it is clearly seen in the results that the STFPID control method gives faster and more dynamic responses than the PID control method. On the other hand, in application areas where very fast responses are required, such as magnetic suspension and balancing systems, the use of the STFPID control method allows precise positioning within the desired time. Using the STFPID controller for applications that require very precise positioning, such as magnetic valves, will enable more effective and stable system operation. Consequently, using the STFPID controller is advised in order to reach the reference value in MLS and to maintain system stability precisely, in line with the results found. The overall findings make it evident that using the STFPID controller to regulate nonlinear systems would enhance control performance and boost system stability. Simulation results confirm the effectiveness of the proposed control algorithm. In future studies, the effects of the STFPID controller on the system can be examined by applying it on various nonlinear systems.

REFERENCES

1. Alkurawy L, Mohammed K (2020) Model predictive control of magnetic levitation system. *Int J Electr Comput Eng.* <http://doi.org/10.11591/ijece.v10i6.pp5802-5812>
2. Gutierrez H, Luijten H (2018) 5-DOF real-time control of active electrodynamic MAGLEV. *IEEE Trans Ind Electron.* <https://doi.org/10.1109/TIE.2018.2795520>
3. Yang B, Liu Z, Liu H, Li Y, Lin S (2020) A GPC-based multi-variable PID control algorithm and its application in anti-swing control and accurate positioning control for bridge cranes. *Int J Control Autom. Syst.* <https://doi.org/10.1007/s12555-019-0400-2>
4. Zhang C, Wu X, Xu J (2021) Particle swarm sliding mode-fuzzy PID control based on maglev system. *IEEE Access.* <https://doi.org/10.1109/ACCESS.2021.3095490>
5. Sio KC, Lee CK (1998) Stability of fuzzy PID controllers. *IEEE Trans Syst Man Cybern Part A Syst Humans.* <https://doi.org/10.1109/3468.686710>
6. Dai A, Zhou X, Liu X (2017) Design and simulation of a genetically optimized fuzzy immune PID controller for a novel grain dryer. *IEEE Access.* <https://doi.org/10.1109/ACCESS.2017.2733760>
7. Moura JP, Fonseca JV, Rego PHM (2019) A neuro-fuzzy model for online optimal tuning of PID controllers in industrial system applications to the mining sector. *IEEE Trans Fuzzy Syst.* <https://doi.org/10.1109/TFUZZ.2019.2923963>
8. Osinski C, Leandro GV, Costa Oliveira GH (2019) Fuzzy PID controller design for LFC in electric power systems. *IEEE Lat Am Trans.* <https://doi.org/10.1109/TLA.2019.8826706>
9. Lin CM, Lin MH, Chen CW (2011) SoPC-based adaptive PID control system design for magnetic levitation system. *IEEE Syst J.* <https://doi.org/10.1109/JSYST.2011.2134530>
10. Ishaque K, Saleem Y, Abdullah SS, Amjad M, Rashid M, Kazi S (2011) Modeling and control of magnetic levitation system via fuzzy logic controller. *Fourth International Conference on Modeling, Simulation and Applied Optimization, Kuala Lumpur, Malaysia, Apr. 19-21.*
11. Ahmad Z, Umar M, Shaukat S, Hassan S, Lupin S (2020) Design and performance enhancement of a single axis magnetic levitation system using fuzzy supervised PID. *IEEE NW Russia Young Researchers in Electrical and Electronic Engineering Conference, St. Petersburg and Moscow, Russia, Jan. 27-30.*
12. Swain SK, Sain D, Mishra SK, Ghosh S (2017) Real time implementation of fractional order PID controllers for a magnetic levitation plant. *AEU Int J Electron Commun.* <https://doi.org/10.1016/j.aeue.2017.05.029>
13. Wijesinghe S, Vithanawasam TMW, Priyankara H (2018) Fuzzy logic controller vs PID controller for real time magnetic levitation system. *IEEE International Conference on Information and Automation for Sustainability, Colombo, Sri Lanka, Dec. 21-22.*
14. Ahmad I, Shahzad M, Palensky P (2014) Optimal PID control of magnetic levitation system using genetic algorithm. *IEEE International Energy Conference, Cavtat, Croatia, May. 13-16.*
15. Çeven S, Albayrak A (2020) Çift ters sarkaç sisteminin kontrolü için PID ve LQR kontrolcü tasarımlarının modellenmesi. *Eur J Sci Technol.* <https://doi.org/10.31590/ejosat.780070>
16. Çeven S, Albayrak A, Bayır R (2020) Real-time range estimation in electric vehicles using fuzzy logic classifier. *Comput Electr Eng.* <https://doi.org/10.1016/j.compeleceng.2020.106577>
17. Duran F, Ceven S, Bayır R (2018) Drive mode estimation for electric vehicles via fuzzy logic. *22nd International Conference Electronics, Palanga, Lithuania, Jun. 18-20.*
18. Uysal A, Gokay S, Soylu E, Soylu T, Çaşka S (2019) Fuzzy proportional-integral speed control of switched reluctance motor with MATLAB/Simulink and programmable logic controller communication. *Meas Control.* <https://doi.org/10.1177/0020294019858188>
19. Han Y, Yao X, Yang Y (2024) Disturbance rejection tube model predictive levitation control of maglev trains. *High-speed Railway.* <https://doi.org/10.1016/j.hspr.2024.01.001>
20. Kumar B, Swain SK, Mishra SK, Singh YK, Ghosh S (2024) Radial Basis Function-based Adaptive Gain Super-Twisting Controller for Magnetic Levitation System with Time-Varying External Disturbance. *IEEE Trans Transp Electrif.* <https://doi.org/10.1109/TTE.2024.3354795>
21. Li W, Fan K, Wu Z (2024) Magnetic levitation system control research based on improved linear active disturbance rejection. *Trans Inst Meas Control.* <https://doi.org/10.1177/01423312241229838>
22. Pandey A, Adhyaru DM (2024) Robust-optimal control design for current-controlled electromagnetic levitation system with unmatched input uncertainty. *Int J Dyn Control.* <https://doi.org/10.1007/s40435-024-01412-9>
23. Xu Z, Trakarnchaiyo C, Stewart C, Khamesee MB (2024) Modular Maglev: Design and implementation of a modular magnetic levitation system to levitate a 2D Halbach array. *Mechatron.* <https://doi.org/10.1016/j.mechatronics.2024.103148>
24. Zhu Q, Wang SM, Ni YQ (2024) A Review of Levitation Control Methods for Low-and Medium-Speed Maglev Systems. *Build.* <https://doi.org/10.3390/buildings14030837>

25. Hernández-Alvarado R, García-Valdovinos LG, Salgado-Jiménez T, Gómez-Espinosa A, Fonseca-Navarro F (2016) Neural network-based self-tuning PID control for underwater vehicles. *Sens.* <https://doi.org/10.3390/s16091429>
26. Meza JL, Santibáñez V, Soto R, Llama MA (2011) Fuzzy self-tuning PID semiglobal regulator for robot manipulators. *IEEE Trans Ind Electron.* <https://doi.org/10.1109/TIE.2011.2168789>
27. Refaat A, Elbaz A, Khalifa AE, Elsakka MM, Kalas A, Elfar MH (2024) Performance evaluation of a novel self-tuning particle swarm optimization algorithm-based maximum power point tracker for porton exchange membrane fuel cells under different operating conditions. *Energy Convers Manage.* <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2023.118014>
28. Cedro L, Wieczorkowski K, Szcześniak A (2024) An Adaptive PID Control System for the Attitude and Altitude Control of a Quadcopter. *Acta Mech Auto.* <https://doi.org/10.2478/ama-2024-0004>
29. Blanck-Kahan D, Ortiz-Cervantes G, Martínez-Gama V, Cervantes-Culebro H, Chong-Quero JE, Cruz-Villar CA (2024) Neural-optimal tuning of a controller for a parallel robot. *Expert Syst Appl.* <https://doi.org/10.1016/j.eswa.2023.121184>
30. Dhundhara S, Arya Y, Bansal RC (2024) In Advanced Frequency Regulation Strategies in Renewable Dominated Power Systems. In: Priyadarshani S (ed) Design of an I+ Fuzzy based PD control strategy for damping power system oscillations in a networked environment integrated with renewable energy sources, Elsevier, United Kingdom, ss 93-121
31. Abdollahzadeh M, Pourgholi M (2024) Adaptive fuzzy sliding mode control of magnetic levitation system based on Interval Type-2 Fuzzy Neural Network Identification with an Extended Kalman–Bucy filter. *Eng Appl Artif Intell.* <https://doi.org/10.1016/j.engappai.2023.107645>
32. Dey S, Banerjee S, Dey J (2024) Optimum Tuning of 1&2-dof TID-F Controllers for a MAGLEV System with Experimental Validation. *Third International Conference on Power, Control and Computing Technologies, Raipur, India, Jan. 18-20.*
33. Liu L, Yau JD, Qin J, Urushadze S (2021) Optimal dynamic control for a maglev vehicle moving on multi-span guideway girders. *J Mech.* <https://doi.org/10.1093/jom/ufab006>
34. Kuo B. C (1987) *Automatic control systems.* Prentice Hall PTR, New Jersey
35. Isidori A (1985) *Nonlinear control systems: an introduction.* Springer, Berlin
36. Ahmad I, Javaid MA (2010) Nonlinear model & controller design for magnetic levitation system. *Recent advances in signal processing, robotics and automation, Cambridge, United Kingdom, Feb. 20-22.*
37. Ziegler JG, Nichols NB (1942) Optimum settings for automatic controllers. *ASME J Fluids Eng.* <https://doi.org/10.1115/1.4019264>



Original Paper

**Journal of Innovative Engineering
and Natural Science**

(Yenilikçi Mühendislik ve Doğa Bilimleri Dergisi)

<https://dergipark.org.tr/en/pub/jiens>

3D-printed nanocomposites filled with untreated and surface-modified PTFE powders treated by a Na-naphthalene-system

 Mustafa Çakır^a, Emre Akın^{a*}
^aMarmara University, Faculty of Technology, Metallurgical and Materials Engineering, İstanbul, Türkiye.

ARTICLE INFO

Article history:

Received 11 May 2024

Received in revised form 12 Jun 2024

Accepted 16 July 2024

Available online

Keywords:

DLP/LCD type 3D printer

Surface-modified PTFE powders

Na-naphthalenide system

Acrylate resins

DPGDA reactive diluent

ABSTRACT

This study focuses on the mechanical properties of DLP/LCD-type 3D-printed nanocomposites comprised of polyester acrylate resin with DPGDA reactive diluent filled with untreated PTFE and surface-modified PTFE powders by the Na-Naphtalenide system. To obtain the nanocomposites, untreated and surface-modified PTFE powders were incorporated into the resin systems at loading ratios ranging from 1% to 6%. The X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) data following the Na-naphthalene system treatment demonstrated the existence of functional groups such as OH, carbonyl, and C=C unsaturation groups on the surface of the untreated PTFE powders. The study showed improvements for the nanocomposites obtained through a DLP/LCD type 3D printer up to a certain ratio in terms of tensile strength, Young's modulus, Izod impact resistance, and Shore D hardness values. Evaluating the promising samples, the nanocomposites with surface-modified PTFE powders of 2% and 1% showed increases of 5.1% and 7.6% in ultimate tensile strength and Izod impact resistance compared to the unfilled polyester acrylate sample. On the other hand, the nanocomposite with untreated PTFE powders of 1% only showed increases of 2.4% and 3.2% in ultimate tensile strength and Izod impact resistance. Moreover, Young's modulus showed less decrease for surface-modified PTFE-filled nanocomposites.

I. INTRODUCTION

Recent years have seen a surge in research into new formulations as the need for high-performance composite materials in additive manufacturing grows [1-3]. With its adjustable qualities and good processing characteristics, polyester acrylate (PEA) has become a potential resin system for 3D printing when combined with dipropyl glycol diacrylate (DPGDA) reactive diluent [4]. Nonetheless, the investigation of particular additives is driven by the need for even greater improvements [5]. In this work, untreated PTFE powders and surface-modified PTFE powders modified with Na-Naphtalenide (m-PTFE) were combined with DPGDA reactive diluent to create an innovative polyester acrylate resin. The loading ratios of these powders ranged from 1% to 6%, making it possible to compare how each one affected the mechanical characteristics of the final 3D-printed composites. Untreated PTFE has been shown to improve impact resistance, wear resistance, and thermal stability when added to polymer matrices because of its unique characteristics, which include a high T_g thermoplastic structure, a low friction coefficient, and a high thermal decomposition energy of C-F bonds [6,7]. These commercially available PTFE powders were used in our earlier study to modify the Na-Naphtalenide system [7]. This allowed us to obtain significant functional groups on the surface of the pure PTFE powders, including COOH, OH, and C=C [8-10]. These functional groups were identified by XPS analysis. The surface property of these m-PTFE powders was thought to offer improved mechanical properties. This is due to the fact that our earlier research [7] shown significant gains in tensile strength, Young's modulus, and Izod impact resistance of 22%, 32%, and 95% when these treated PTFE powders were added to epoxy resin. The goal was to

*Corresponding author. Tel.: +90-216-777-3931; e-mail: emre.akin@marmara.edu.tr

increase the interfacial strength and surface energy between the fillers and matrix because of their functional groups on the PTFE powder's modified surface. Because of their large interfacial surface area, porous fillers, like fume silica particles, have been employed in literature to enhance the mechanical characteristics of UV-curable systems [8-11]. Sadej and Andrzejewska's study [12] served as a literary example. Tensile strength increased by 81% with silica/aluminum oxide hybrid fillers in their study. UV-cured urethane acrylate nanocomposites were created by Lahijania et al. [13] by combining untreated and silane-treated nanosilica fillers into the resin. For the non-treated silica filled samples, they saw an increase in the modulus of elasticity of 55%; however, for the silane-treated silica filled samples, the increase was 88%. While the untreated silica-filled samples showed an increase of 91% in hardness, the silane-treated silica-filled samples showed an increase of 200% in hardness.

In the light of this information, the present study decided to use surface-modified PTFE powders by Na-Naphtalenide system in the concentration range of 0–6% for the PEA/DPGDA resin system in order to achieve enhanced mechanical properties by the usage of a DLP/LCD type 3D printer. These results were also compared to the untreated PTFE powder-filled PEA/DPGDA-based nanocomposites produced using a 3D printer of the DLP/LCD type. This research aims to systematically evaluate the mechanical properties of these novel composite materials, shedding light on the potential advantages and limitations associated with the introduction of untreated PTFE and surface-modified PTFE powders. The outcomes of this study not only contribute to the fundamental understanding of the synergies of untreated PTFE and surface-modified PTFE filling powders and PEA/DPGDA resin systems but also provide valuable guidance for optimizing these composite materials for specific applications in industries such as coatings, adhesives, and advanced materials [14,15]. In this context, undiluted polyester acrylate resin, which has a very high viscosity value, was diluted with DPGDA reactive diluent. The polyester acrylate resin that was used in this study has good flexibility, good reactivity, and good hardness. It exhibits moderate adhesion, good chemical resistance, and excellent abrasion resistance [16]. Moreover, DPGDA, which is the other component of the prepared resin system in this study, is a difunctional reactive diluent. It is generally used for applications that require improved flexibility, adhesion, and good moisture resistance [17,18]. This prepared PEA/DPGDA resin system was filled with commercial untreated PTFE powders with a mean particle size of 24 nm and surface-modified PTFE powders. These PTFE powders were surface-modified by the Na-Naphtalenide system, as mentioned. The mechanical properties of the nanocomposites that were produced from these PTFE powder-filled PEA/DPGDA resin systems, such as their tensile strength, Shore D hardness, Young modulus, tensile strain, and notched-Izod impact resistance, were investigated. In addition, the SEM morphologies of the fracture samples were observed following the tensile test.

II. EXPERIMENTAL METHOD

2.1 Materials

The main commercial resin was EBECRYL® 884, an undiluted polyester acrylate resin. Excellent hardness, reactivity, and flexibility characterize it. It has also outstanding abrasion resistance, strong chemical resistance, and moderate stickiness. In plastics, EBECRYL® 884 is utilized. Allnex was the supplier of this primary resin. Reactive diluent, dipropylene glycol diacrylate (DPGDA), was acquired from BASF. Poly (tetrafluoroethylene) (PTFE) homopolymer powder, of which Teflon™ PTFE 7B is its trade name, was acquired from GLEMCO. 24

μm is its mean particle size (ASTM D4894). The resins were cured by using a Phrozen sonic mini resin DLP/LCD type 3D printer. The photoinitiator utilized was bis(2,4,6-trimethylbenzoyl)-phenylphosphine oxide (BAPO) (IRGACURE® 819).

2.2 Surface Modification and Functionalization of PTFE Powders

By adding metallic Na to a round-bottom flask fitted with a magnetic stirrer, naphthalene flakes were dissolved in one liter of THF at room temperature. For a while, this solution was stirred. This procedure led to the preparation of a bath for the PTFE modification. After adding the PTFE particles, this bath was mechanically stirred for five minutes while exposed to the atmosphere. Following the stirring procedure, the powders were rinsed and cleaned three times using distilled water and acetone. Following the washing procedure, the powders with surface modifications were vacuum dried for 24 hours at 80 °C. It was noted that the functionalized and surface-modified PTFE powders had a light brown color. The X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) results of untreated PTFE and the surface-modified PTFE powders are given respectively in Figure 1 and 2.

2.3 Preparation of PTFE and surface-modified PTFE powders filled polyester acrylate/DPGDA resin and curing by DLP/LCD type 3D printer

Commercial polyester acrylate (PEA) was used as the main resin. These resins were diluted by DPGDA. DPGDA decreased the viscosity of the main resins and increased the crosslinking density. Besides that, it was thought that the unique flexible structure of DPGDA would gain improved mechanical properties after the crosslinking reactions in the resin tank of the 3D printer. Each resin system was adjusted to 1/1 by weight with DPGDA. This resin system was mechanically stirred in a beaker for 10 minutes to achieve homogeneity. As filling materials, untreated commercial PTFE and surface-modified PTFE powders were used in the resin system. Surface modification of PTFE powders was carried out by the Na-naphthalenide system in our previous study. The presence of functional groups such as OH, carbonyl groups, and C=C unsaturation points on the surface of the PTFE powders was confirmed by X-ray photoelectron spectroscopy in our previous study [7], as shown in Figure 2. The concentration range of 0–6% was used to introduce these untreated PTFE and surface-modified PTFE powders into the resin systems. PEA and DPGDA were stirred at equal weight. After obtaining homogeneity, PTFE powders were added to the beaker. These powders in the resin system were stirred both mechanically and ultrasonically simultaneously for 45 minutes in a beaker. Therefore, the powders are uniformly distributed in the PEA/DPGDA resin system. Then BAPO photoinitiator at a weight concentration of 5% was added to the filled PEA/DPGDA resin system and stirred again mechanically and ultrasonically for 45 minutes. After obtaining a clear and uniform resin system, the 3D printer's resin tank was filled with this prepared resin system, and the nanocomposite products were generated by the curing of the digital light process in the 3D printer.

2.4 Characterization of Test Specimens

For every weight percentage, three samples were generated. For the results, the mean of these three values was employed. Based on the average outcomes, analyses were carried out. X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) was used to measure the binding energies of atoms in order to describe the bonds on the surface of surface-modified PTFE particles. Young's modulus, ultimate tensile strength, and elongation at break were measured using standard tensile tests in accordance with ASTM D638 to describe the mechanical properties of the samples. A deformation speed of 5 mm/min was used for the tensile testing. Zwick Z010 equipment was used for the tensile test, which was conducted at room temperature. Notched samples were used to assess the IZOD impact resistance according to ASTM D 256. With a hammer of 5.4J and a striking rate of 3.96 m/s, Zwick B5113.30 equipment was used for this test. A Carl Zeiss Ultra Plus SEM (Scanning Electron Microscope) instrument operating at an acceleration voltage of 20 kV was used to study the fracture surface morphologies following the tensile test. Prior to SEM investigations, the specimens were coated with 2-4 nm of Au/Pd using a Quorum Q150R device in an ion beam sputtering system.

III. RESULTS AND DISCUSSIONS

In this study, PTFE powders were exposed to surface modification treatments utilizing a Na-naphthalenide system. The resulting surface-modified powders were then mixed at ratios ranging from 0 weight percent to 6 weight percent with the PEA/DPGDA resin system. It was anticipated that PTFE would be included as a reinforcement component in the PEA/DPGDA resin system. These surface-modified PTFE powders' strong interactions with the PEA/DPGDA resin system would therefore make them more effective and matrix-compatible. Functional groups must be present on the surface of the surface-modified PTFE particles in order to generate strong interactions between the PEA/DPGDA matrix and the powders. XPS characterization provided the identity of these functional groups.

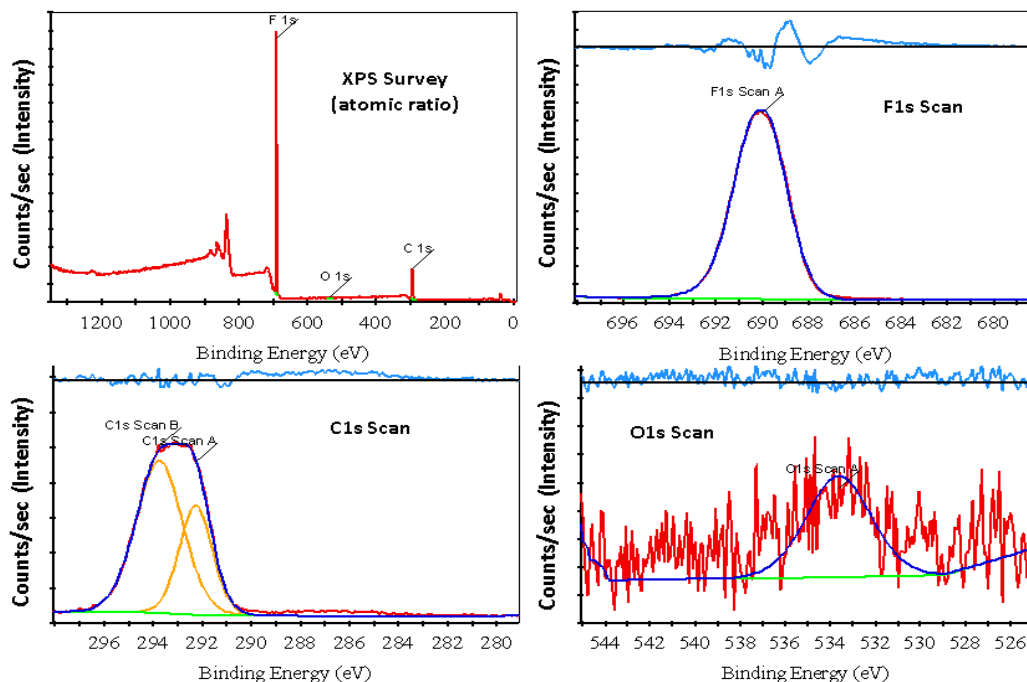


Figure 1. XPS examination of the surface of untreated PTFE powder

Considering the surface examinations of the untreated and Na-naphthalenide-etched PTFE powders as a whole, the XPS analysis substantially contributed to the determination of the functional groups on the polymer surface. These XPS peaks are shown in Figure 1 and 2. The C1s main peaks of the untreated PTFE were at 292.26 eV and 293.75 eV, which successively corresponded to $-CF_2-$ and $-CF_3-$ bonds. On the contrary, the surface-modified PTFE powders exhibited two major C1s peaks at 284.66 eV and 285.25 eV successively corresponding to sp² ($-C=C-$) and sp³ ($-C-C-$) carbons. It was thought that the lower C1s peaks at 287.55 eV and 289.59 eV could be related to $-C-CF_x-$ bonds and carbonyl groups. The F1s peak of the untreated PTFE powders was single and had a much higher intensity compared to that of the surface-modified PTFE powders. This peak was at 689.97 eV, which corresponded to $-CF_2-$ bonds. The surface-modified PTFE powders also exhibited a small peak that corresponded to $-CF-$ bonds besides $-CF_2-$ bonds. This peak was at 686 eV [5-7,8].

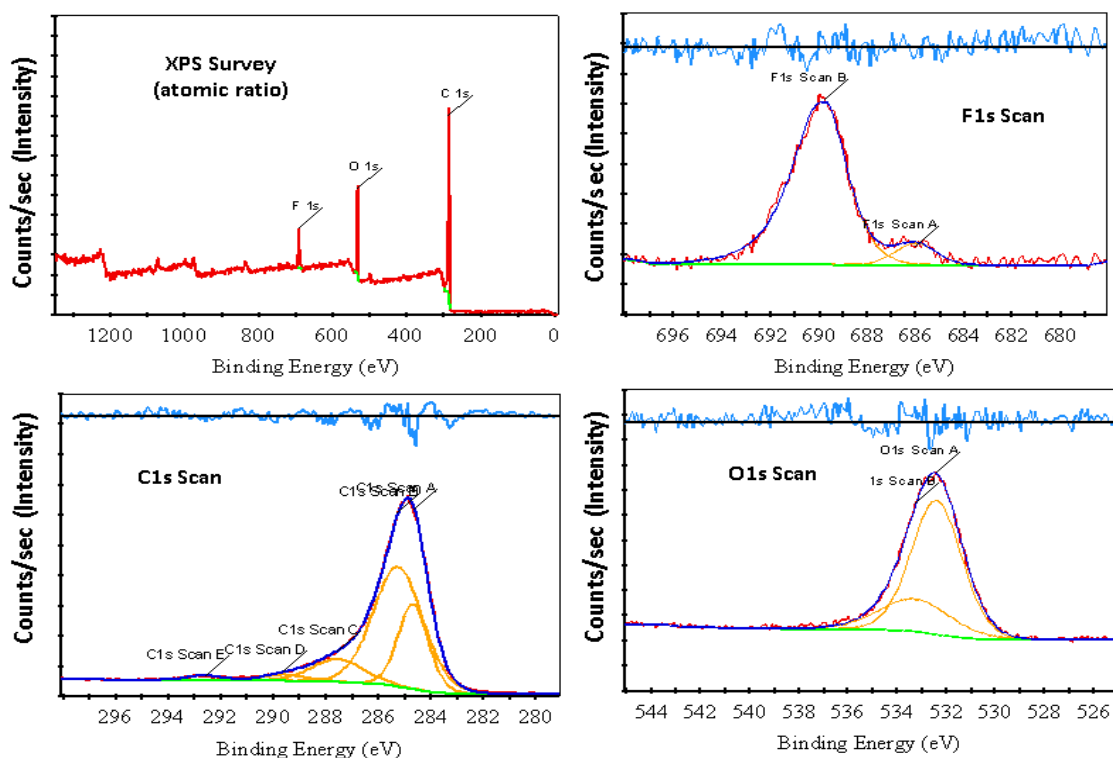


Figure 2. XPS examination of the surface of surface-modified PTFE powder

The O1s peak intensity of the untreated PTFE powders was negligibly low. It was thought that this could be due to contamination. The surface-modified PTFE powders exhibited two O1s peaks that had much higher intensities. It was thought that these peaks belonged to C-O and C=O groups that formed after the Na-naphthalenide system treatment. Moreover, the XPS curves that are given in Figures 1 and 2 provide the opportunity to compare the atomic ratios of F, C, and O between the untreated and surface-modified PTFE powders. The XPS results of the untreated PTFE powders showed fluorine and carbon atoms. Fluorine atoms had a much higher ratio than carbon, as expected. On the other hand, the XPS results of the surface-modified PTFE powders showed a much higher carbon ratio, and their fluorine ratio was substantially lower. Moreover, oxygen atoms became prominent and had a high ratio in the surface-modified PTFE powders. The order of the atomic ratios of the examined elements was as follows: $C > O_2 > F$ [7-9,10].

The low fracture toughness property of UV- or light-curable acrylated resin systems is a very significant restriction for engineering applications in industrial sectors. The desired mechanical properties of these resin systems also need to be increased to higher levels for some engineering applications such as gears, cams, wheels, impellers, brakes, clutches, conveyors, transmission belts, bushes, and bearings. Various fillers, such as oxides, nitrides, carbides, solid lubricants, and short fibers, have been used in these systems to overcome these limitations [19-21]. In addition to these fillers, elastomers and soft segments, such as liquid rubbers, have also been used. These conventional fillers have provided improvements in certain properties [7,22]. For instance, while the strength or modulus values of the manufactured composites increase, their impact resistance values substantially decrease or do not show remarkable improvement, or vice versa. Furthermore, currently, more efficient functional fillers and reinforcement materials are available for applications to enhance overall mechanical properties. For this reason, it was decided to use surface-modified PTFE powders treated with a Na-naphthalenide system as the filling material. This was because poly (tetrafluoroethylene) has excellent heat resistance and wear resistance due to the C-F bonding dissociation energy and the low friction coefficient of fluorine atoms. Besides, PTFE has excellent thermo-mechanical properties above 150 °C [23,24]. However, PTFE has very low surface tension and poor compatibility with different matrices. To increase its compatibility and achieve strong bonding with the matrix, surface modification and functionalization processes are required [15,25]. This way, it will be feasible to obtain more favorable engineering properties such as mechanical strength, wear resistance, and heat resistance with surface-modified and functionalized PTFE particles. On the other hand, it should be kept in mind that PTFE also has high density besides its low surface tension. Hence, incorporating PTFE without surface modification and functionalization into a main resin or solution via mechanical stirring is very difficult. This is because these particles tend to collapse into the matrix resin [26,27]. Therefore, the surface modification of PTFE powders is becoming popular in attempts to obtain PTFE-filled homogeneous resins easily and achieve an easier process. The surface modification of PTFE has been carried out via various methods, such as chemical treatment, plasma treatment, irradiation treatment, corona discharge, flame treatment, and ozone treatment. Clearly, these methods have their own advantages and disadvantages. For example, plasma treatment and irradiation methods usually require expensive and complex equipment, while chemical methods have potential problems in terms of environmental pollution. Among them, the sodium naphthalene solution method has more merits, such as a simple process, low costs, and a good activation effect; thus, this method is widely used [26]. In addition to these, Benderly et al. [15] reported that a Na-naphthalene solution can be stored and intermittently used without an exhaust device or inert atmosphere, and the activated sample does not need high-temperature treatment. This is an important advantage in terms of practicality. A Na-naphthalenide system is also very effective in promoting the adhesion of fluoropolymers. Mechanical properties were investigated with tensile, Izod impact, and Shore D hardness tests for all filled nanocomposites. The stress-strain curves of the nanocomposites are given in Figure 3. Moreover, the obtained tensile, impact, and hardness test values are shown in Table 1. In the examinations of the samples, the increased PTFE and surface-modified PTFE powder content increased the maximum tensile strength, Izod impact resistance, and Shore D hardness values up to certain ratios. However, the Young's modulus values decreased with increasing the content of PTFE and surface-modified PTFE powders. The comparative trend of these mechanical values for each sample is given in Figure 4. Ultimate tensile strength, elongation at ultimate tensile strength, Izod impact resistance, and Shore D hardness increased up to a certain filler ratio for both filled nanocomposites. While this value was 1% for PTFE-

filled nanocomposites, 2% was the maximum ratio for surface-modified PTFE powder-filled nanocomposites. However, Young’s modulus values showed decreases for both PTFE and surface-modified PTFE powder-filled nanocomposites. The only thing to note is that surface-modified PTFE powder-filled nanocomposites exhibited higher Young’s modulus values compared to the PTFE powder-filled nanocomposites. This could be derived from the characteristic structure of PTFE. Surface modification of PTFE did not affect the rigidity. Evaluating all mechanical results, PEA-DPGDA-1% m-PTFE, PEA-DPGDA-2% m-PTFE, and PEA-DPGDA-1% PTFE samples have come forward in terms of improved mechanical properties. The ultimate tensile strength value of PEA-DPGDA-1% m-PTFE was 11.28 MPa and showed an increase of 5.1%. Moreover, Izod impact resistance was 9.6 kJ/m² and showed an increase of 5.4%. PEA-DPGDA-2% m-PTFE showed increases of 3.5% and 7.6% in ultimate tensile strength and Izod impact resistance, respectively. However, the Young’s modulus of PEA-DPGDA-1% m-PTFE and PEA-DPGDA-2% m-PTFE showed decreases of 6.5% and 20.7%, respectively. On the other hand, the ultimate tensile strength and Izod impact resistance of PEA-DPGDA-1% PTFE showed increases of 2.4% and 3.2%, respectively. However, the Young’s modulus showed a decrease of 14.7%. The decrease in Young’s modulus was higher than PEA-DPGDA-1% m-PTFE. Besides them, the ultimate tensile strength and Izod impact resistance values of PEA-DPGDA-1% m-PTFE showed higher increases than PEA-DPGDA-1% PTFE compared to PEA-DPGDA. Moreover, PEA-DPGDA-2% m-PTFE presented the highest Izod impact resistance, and its ultimate tensile strength value was still higher than PEA-DPGDA-1% PTFE and PEA-DPGDA. Considering the nanocomposites without surface modification, except PEA-DPGDA-1% PTFE, the mechanical values of all nanocomposites were lower than the reference sample, PEA-DPGDA

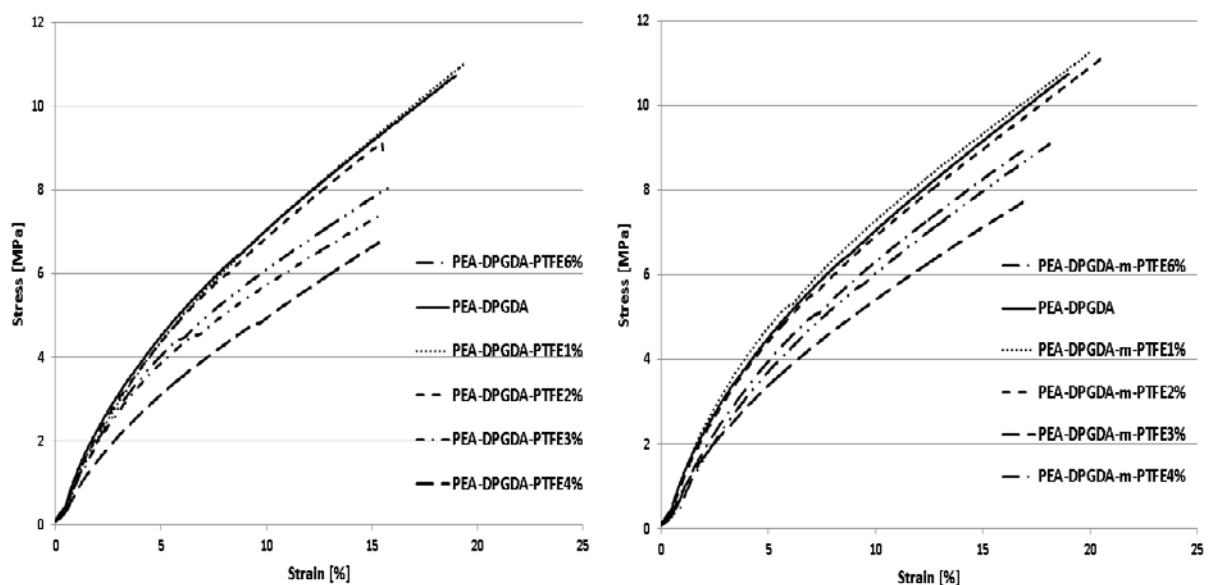


Figure 3. The average tensile stress-strain curves of the nanocomposites

Table 1. The mechanical values of the nanocomposites

Samples	Ultimate Tensile Strength (MPa)	Elongation at Ultimate Tensile Strength (%)	Young's Modulus (MPa)	Izod Impact (kJ/m ²)	Shore D Hardness
PEA-DPGDA	10.73	18.99	67.58	9.1	55
PEA-DPGDA-1%PTFE	10.99	19.33	57.59	9.4	57
PEA-DPGDA-2%PTFE	9.13	15.48	47.52	7.3	55
PEA-DPGDA-3%PTFE	7.36	15.39	45.39	6.1	54
PEA-DPGDA-4%PTFE	6.78	15.60	37.67	5.9	51
PEA-DPGDA-6%PTFE	8.06	15.87	46.45	6.5	52
PEA-DPGDA-1% m-PTFE	11.28	20.09	63.13	9.6	56
PEA-DPGDA-2% m-PTFE	11.11	20.55	53.56	9.8	56
PEA-DPGDA-3% m-PTFE	7.79	17.19	45.93	6.7	55
PEA-DPGDA-4% m-PTFE	8.98	17.04	30.98	7.5	53
PEA-DPGDA-6% m-PTFE	9.07	18.10	33.98	7.8	53

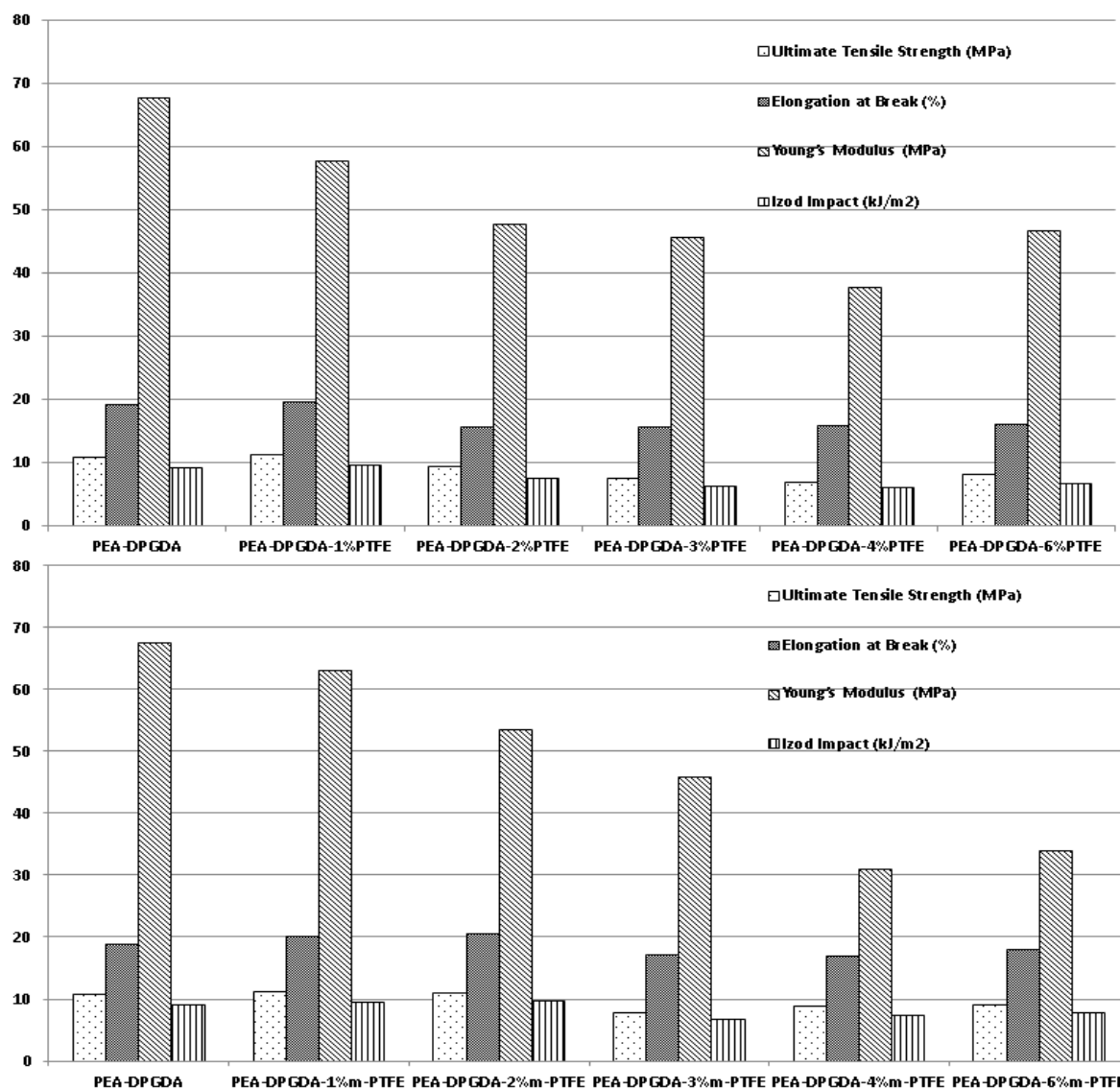


Figure 4. Comparative display of mechanical property trend of each sample

Figure 5 presents the fracture surface morphologies of the prominent filled nanocomposite samples (PEA-DPGDA-1%PTFE and PEA-DPGDA-1%m-PTFE), and the nanocomposite sample that showed the highest

decline in mechanical properties (PEA-DPGDA-4%PTFE). White particle agglomerates were attributed to the neat PTFE and surface-modified PTFE powders in the views of the filled nanocomposite samples. The PEA-DPGDA-1%PTFE and PEA-DPGDA-1%m-PTFE sample morphologies shown in Figure 5 appeared to point to a brittle fracture surface. Agglomeration was much less for PEA-DPGDA-1%m-PTFE, and these surface-modified PTFE particles also distributed more homogeneously [28, 29].

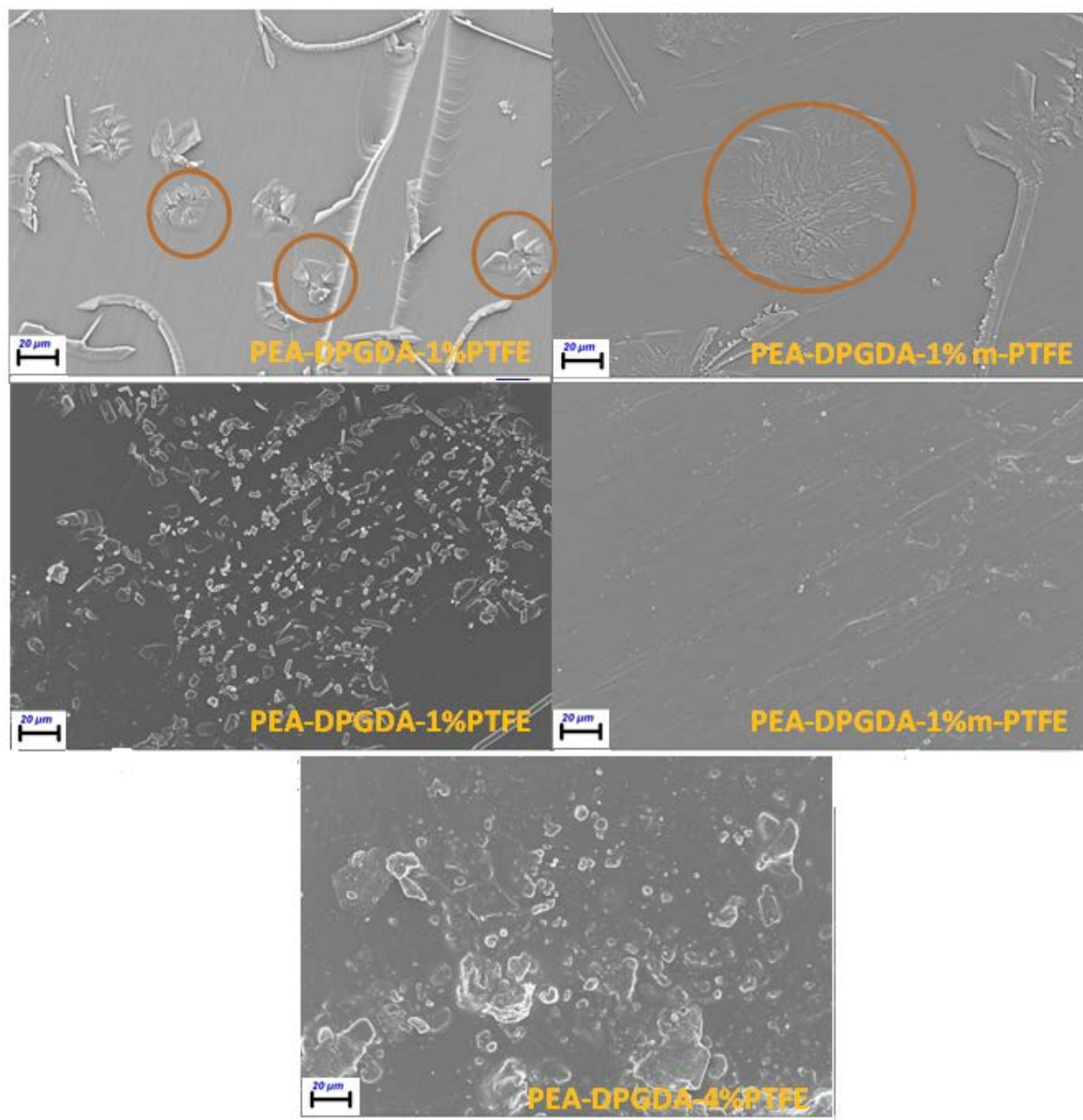


Figure 5. SEM morphologies of the prominent PTFE and surface-modified PTFE powders filled nanocomposites

Strong interfacial bonding's between the matrix and the surface-modified PTFE powders were also observed in this view, which is represented by the partially formed nodular networks of the surface-modified PTFE particles in the circular shape of Figure 5. However, as seen by the circular form in Figure 5, the PEA-DPGDA-1%PTFE sample exhibited tiny regional nodular hills that belonged to PTFE particles. While these hills had a minor

impact on the mechanical properties, the surface-modified PTFE particles' nodular networks had a more favorable effect [30,31].

IV. CONCLUSIONS

In this study, it was aimed at enhancing the mechanical properties of the PEA/DPGDA resin system (polyester acrylate resin containing DPGDA reactive diluent) with the filling of PTFE powders and surface-modified PTFE powders. This surface modification was carried out by treating the PTFE powder surface with a Na-naphthalene system. The pure PTFE and surface-modified PTFE powders were incorporated into the PEA/DPGDA resin system at various ratios of 1, 2, 3, 4, and 6%. The manufacturing of these nanocomposites was carried out by a DLP/LCD-type 3D printer. A Na-naphthalene system was used to modify the surfaces of the PTFE powders, and functional groups such as OH groups, carbonyl groups, and C=C unsaturation points that had been confirmed by XPS in our previous study were formed on the surfaces of the PTFE powders. According to the results of this study, the PEA/DPGDA samples into which PTFE powders whose surfaces were modified using a Na-naphthalene system were incorporated exhibited improved mechanical results. PEA-DPGDA-1% m-PTFE (surface-modified PTFE of 1% filled nanocomposite) and PEA-DPGDA-2% m-PTFE (surface-modified PTFE of 2% filled nanocomposite) showed the most improved properties compared to the PEA/DPGDA reference sample. The ultimate tensile values of PEA-DPGDA-1% PTFE and PEA-DPGDA-2% PTFE were 5.1% and 3.5% higher, respectively, compared to those of PEA/DPGDA. Moreover, the Izod impact resistance values of these samples showed increases at rates of 5.4% and 7.6%, respectively. However, Young's modulus values of PEA-DPGDA-1% PTFE and PEA-DPGDA-2% PTFE showed decreases at rates of 6.5% and 20.7%, respectively. The mechanical properties of the nanocomposites filled with surface-modified PTFE and the pure PTFE powders that have a higher filler ratio than 2% became poorer compared to the PEA/DPGDA sample. This situation could be derived from the additive manufacturing process in this study.

REFERENCES

1. Schittecatte L, Geertsen V, Bonamy D, Nguyen TT, Guénoun P (2023) From resin formulation and process parameters to the final mechanical properties of 3D printed acrylate materials. *MRS Commun.* <https://link.springer.com/article/10.1557/s43579-023-00352-3>
2. Cakir Yigit N, Karagoz I (2023) A review of recent advances in bio-based polymer composite filaments for 3D printing. *Polym.-Plast. Technol. Mater.* 62(9):1077-1095.
3. Karagöz İ, Bekdemir AD, Tuna Ö (2021) 3B yazıcı teknolojilerindeki kullanılan yöntemler ve gelişmeler üzerine bir derleme. *Düzce Üniversitesi Bilim ve Teknoloji Dergisi* 9(4):1186-1213.
4. Dawood A, Marti B, Sauret-Jackson V, Darwood A (2015) 3D printing in dentistry. *Br Dent J.* <https://www.nature.com/articles/sj.bdj.2015.914>
5. Gopinathan J, Noh I (2018) Recent trends in bioinks for 3D printing. *Biomater Res* 22.
6. Kim HK, Ju HT, Hong JW (2003) Characterization of UV-cured polyester acrylate films containing acrylate functional polydimethylsiloxane. *Eur Polym J* 39:2235–2241.
7. Akin E, Çakir M, Demirer H (2023) Multi-featured epoxy composites filled with surface-modified PTFE powders treated by Na-naphthalenide system. *J Appl Polym Sci* 141.
8. Ayurova OZh, Maksanova LA, Starichenko VF, Shundrin LA, Bodoev, NV, Mognonov, DM (2005) A New Agent for Modification of the Teflon Surface. *Russ J Appl Chem* 78:850–852.
9. Miller ML, Postal RH, Sawyer PN, Martin JG, Kaplit, MJ (1970) Conditioning polytetrafluoroethylene surfaces for use in vascular prostheses. *J Appl Polym Sci* 14: 257–266.
10. Jansta J, Dousek FP, Řiha J (1975) Quantitative explanation of the mechanism of corrosion of poly(tetrafluoroethylene) caused by active alkali metals. *J Appl Polym Sci*, 19:3201–3210.

11. Prasertsri S, Rattanasom N (2012) Fumed and precipitated silica reinforced natural rubber composites prepared from latex system: Mechanical and dynamic properties. *Polym Test*, 31:593–605.
12. Sadej M, Andrzejewska E (2016) Silica/aluminum oxide hybrid as a filler for photocurable composites. *Prog Org Coat*, 94:1–8.
13. ZK Lahijania Y, Mohseni M, Bastani S (2014) Characterization of mechanical behavior of UV cured urethane acrylate nanocomposite films loaded with silane treated nanosilica by the aid of nanoindentation and nanoscratch experiments. *Tribol Int*, 69:10–18.
14. Yan Y, Jia Z, Yang Y (2011) Preparation and Mechanical Properties of PTFE/Nano-EG Composites Reinforced with Nanoparticles. *Procedia Environ Sci* 10:929–935.
15. Benderly AA (1962) Treatment of teflon to promote bondability. *J Appl Polym Sci* 6:221–225.
16. Mhatre RA, Mahanwar PA, Shertukde VV, Bambole VA (2010) UV curable polyester-based polyurethane acrylate nanocoating. *Pigm Resin Technol* 39:268–276.
17. Jagtap AR, More A (2021) Developments in reactive diluents: a review. *Polym Bull* 79:5667–5708.
18. Wu G, Zang H, Zhang H (2020) Preparation and performance of UV-curable waterborne polyurethane prepared using dipentaerythritol hexaacrylate/dipropylene glycol diacrylate monomers. *J Macromol Sci Part A* 57:927–934.
19. Çakir M, Akin, E (2021) Mechanical properties of low-density heat-resistant polyimide-based advanced composite sandwich panels. *Polym Compos* 43:827–847.
20. Çakir M, Akin E, Artir R (2018) Coating properties of 1H,1H-perfluorooctylamine-terminated polyimides based on hexafluoroisopropylidene diphthalic anhydride and 1,4,5,8 naphthalenetetracarboxylic dianhydride. *J Coat Technol Res* 16: 699–710.
21. Çakir M, Akin E, Ulak P (2018) Characterization of Coating Properties of UV-curable Fluorine-Containing Coatings. *JSE* 5:836–844.
22. Walker BM (1982) Thermoplastic elastomers — overview and trends. *J Elastomers Plast* 14:139–147.
23. Dhanumalayan E, Joshi GM (2018) Performance properties and applications of polytetrafluoroethylene (PTFE)—a review. *Adv Compos Hybrid Mater* 1:247–268.
24. Biswas SK, Vijayan K (1992) Friction and wear of PTFE — a review. *Wear* 158:193–211.
25. Kang ET, Neoh KG, Tan KL, Senn BC, Pigram PJ, Liesegang J (1997) Surface modification and functionalization of polytetrafluoroethylene films via graft copolymerization. *Polym Advan Technol* 8:683–692.
26. Li X, Zhang L, Wang H, Zhao Y (2022) Effect of chemical activation on surface properties of poly(tetrafluoroethylene-co-hexafluoropropylene) film. *Polym* 14:4606.
27. Kang ET, Zhang Y (2000) Surface modification of fluoropolymers via molecular Design *Adv Mater Lett* 12:1481–1494.
28. Shen JT, Top M, Pei YT, De Hosson, JThM (2015) Wear and friction performance of PTFE filled epoxy composites with a high concentration of SiO₂ particles. *Wear*, 322–323:171–180.
29. Xian G, Walter R, Hauptert F (2006) Friction and wear of epoxy/TiO₂ nanocomposites: Influence of additional short carbon fibers, Aramid and PTFE particles. *Compos Sci Technol* 66:3199–3209.
30. Roina Y, Gonçalves A, Fregnaux M, Auber F, Herlem G (2022) Sodium naphthalenide diglyme solution for etching PTFE, characterizations and molecular modelization. *ChemistrySelect* 7.
31. S Wu (1982) Polymer interface and adhesion. CRC Press, Florida.



Keten tohumu yağından üretilen metil ve etil esterlerin harmanlanması ile edilen karışım biyodizellerin yoğunluk, kinematik viskozite ve ısıl değerlerinin karşılaştırılması

Mehmet Karaca^a, Volkan Aslan^{a,*}

^aYozgat Bozok Üniversitesi, Mühendislik-Mimarlık Fakültesi, Makine Mühendisliği Bölümü, Yozgat, 66200, Türkiye.

MAKALE BİLGİSİ

Makale Geçmişi:

Geliş

Düzeltilme

Kabul

Çevrimiçi mevcut

Anahtar Kelimeler:

Keten tohumu yağı

Transesterifikasyon

Optimizasyon

Metanol

Etanol

Yoğunluk

Kinematik viskozite

Isıl değer

ÖZET

Bu çalışmada, keten tohumu yağından NaOH'un katalizör olarak kullanıldığı transesterifikasyon prosesi ile metil ester ve etil ester üretimi ve çalışma parametreleri klasik yöntem yardımıyla optimize edilmiştir. Katalizör kütlesi (%0,4-1,0 wt. NaOH), alkol:yağ molar oranı (3:1-9:1), reaksiyon sıcaklığı (30-60°C) ve reaksiyon süresi (30-75 dakika) gibi biyodizel verimi üzerindeki değişkenlerin etkilerini belirlemek için toplam 26 deney tasarlanmıştır. Metil esterinin üretimi için optimum koşullar %0,60 NaOH wt., 6:1 metanol/yağ molar oranı, 60 °C reaksiyon sıcaklığı ve 60 dakika reaksiyon sıcaklığında %92,16 biyodizel verimi elde edilirken, etil ester üretiminde ise en yüksek verim %0,60 NaOH wt., 8:1 etanol/yağ molar oranı, 30 °C reaksiyon sıcaklığı ve 60 dakika reaksiyon sıcaklığında %89,83 biyodizel verimi ile sağlanmıştır. Optimal koşullarda üretilen metil ester ve etil ester hacim bazında kendi aralarında harmanlanmıştır. Saf biyodizeller, karışım biyodizeller ve saf dizel yakıtın yoğunluk, kinematik viskozite ve ısıl değer gibi temel yakıt özellikleri ölçülmüştür. Karışımların yoğunluk, viskozite ve ısıl değerlerini tahmin etmek için genelleştirilmiş denklemler verilmiştir. Tüm karışımlar için yoğunluk, viskozite ve ısıl değerlerin ölçülen ve tahmin edilen değerleri arasında kayda değer bir uyum olduğu bulunmuştur. Sonuçlara göre, yakıt karışımındaki metil ester konsantrasyonunun artmasıyla karışımların yoğunluğu ve viskoziteleri artmış, etil ester konsantrasyonunun artmasıyla ise karışımların ısıl değerinin artış gösterdiği tespit edilmiştir. Keten tohumu yağından optimize edilen saf biyodizeller ve biyodizel karışımların bu özellikleri ASTM D6571 ve EN 14214 biyodizel standartlarını karşılamaktadır. Bu yakıtların dizel motorlar için nitelikli bir yakıt olarak kullanılabilceği ifade edilebilir.

Comparison of density, kinematic viscosity, and heating values of blended biodiesels produced by blending methyl and ethyl esters produced from flaxseed oil

ARTICLE INFO

Article history:

Received

Received in revised form

Accepted

Available online

Keywords:

Flaxseed oil

Transesterification

Optimization

Methanol

Ethanol

Density

Kinematic viscosity

Heating value

ABSTRACT

In this study, methyl ester and ethyl ester production from flaxseed oil through the transesterification process using NaOH as a catalyst and its operating parameters were optimized with the help of the classical method. A total of 26 experiments were designed to determine the effects of variables on biodiesel yield, such as catalyst weight (0.4-1.0 wt. NaOH), alcohol:oil molar ratio (3:1-9:1), reaction temperature (30-60°C) and reaction time (30-75 min). The optimum conditions for producing methyl ester were KOH of 0.4 wt%, 6:1 methanol/oil molar ratio, 60 °C reaction temperature, and 92.16% biodiesel yield obtained at 60 min reaction temperature. In ethyl ester production, the highest yield was achieved with 0.60% NaOH wt., 8:1 ethanol/oil molar ratio, 30 °C reaction temperature, and 89.83% biodiesel yield at 60 minutes reaction temperature. Methyl ester and ethyl ester produced under optimal conditions were blended among themselves on a volume basis. Basic fuel properties of pure biodiesels, blended biodiesels and pure diesel fuel, such as density, kinematic viscosity and heating value, were measured. Generalized equations are given to predict the density, viscosity and heating values of mixtures. It was found that there was a remarkable agreement between the measured and predicted values of density, viscosity and calorific values for all mixtures. According to the results, it was determined that the density and viscosity of the mixtures increased as the methyl ester concentration in the fuel mixture increased, and the calorific value of the mixtures increased as the ethyl ester concentration increased. These properties of pure biodiesels and biodiesel blends optimized from flaxseed oil meet ASTM D6571 and EN 14214 biodiesel standards. It can be stated that these fuels can be used as a qualified fuel for diesel engines.

I. GİRİŞ

Enerji, insanların günlük faaliyetlerini sürdürebilmesini ve her ulusun sanayi, altyapı, ulaşım ve diğer temel ihtiyaçları geliştirmesi için önemli bir unsurdur. Dünyadaki enerji tüketiminin çoğu ham petrol ve kömür gibi fosil yakıtlardan sağlanmaktadır. Tarım, mesken, ticaret ve sanayi sektörlerindeki enerji talebi fosil yakıt talebi üzerinde büyük bir baskı oluşturmaktadır. Yoğun fosil yakıt kullanımı düşük fosil yakıt rezervlerine sahip ülkeler için önemli bir ekonomik sorun ve enerji arz güvenliğini oluşturmaktadır [1, 2]. Bu aşırı kullanım aynı zamanda ham petrol fiyatlarının yükselmesine neden olmakta ve dünya ekonomisinde dengesizlik oluşturmaktadır. Ayrıca fosil yakıtların yakılması, küresel ısınmayla sonuçlanan sera gazlarının emisyonu gibi ciddi çevresel tehditlere yol açmaktadır. Bunların dışında bir başka büyük sorun ise fosil yakıt rezervlerinin sınırlı olması ve hızla tükenmesidir [3]. Bu sorunlar, toplumların ve kurumların yenilenemeyen enerji kaynaklarının yerine alternatif, yenilenebilir enerji kaynakları keşfetmelerini zorunlu kılmıştır [4].

Biyokütle enerjisi sera gazı emisyonlarının düşürülmesi ve fosil yakıtlara olan bağımlılığın azaltılması nedeniyle büyük ilgi gören yenilenebilir ve sürdürülebilir bir enerji kaynağıdır. Biyokütle enerjisi uzun ömürlü olmasına rağmen geleneksel yakıtlarla pek çok ortak özelliğe sahiptir. Enerji elde etmek için biyokütle doğrudan yakılabilir, aynı zamanda çeşitli sıvı ve gaz yakıtların (biyoyakıtlar) üretiminde hammadde olarak da kullanılabilir [5,6]. Yenilenebilir yapısı, çevre dostu olması ve dizel yakıtı alternatif olması nedeniyle biyodizel uygulanabilir bir seçenek olarak büyük ilgi görmektedir [7]. Biyodizel üretimi 2012'de 25,9 milyar litreden 2022'de 47,4 milyar litreye son on yılda istikrarlı bir şekilde artmıştır ve önümüzdeki beş yılda da 52,5 milyar litreye çıkması beklenmektedir [8]. Biyodizelin faydaları arasında üstün yağlama performansı, biyolojik olarak parçalanabilirlik, düşük kükürt içeriği ve etkin güvenlik performansı yer almaktadır. Ayrıca, motor parçalarındaki aşınma oranını etkili bir şekilde azaltır ve motorun servis ömrünü uzatır [9].

Biyodizel, yenilenebilir hayvansal veya bitkisel yağ kaynaklarından üretilen, uzun zincirli yağ asitlerinin alkil esterlerinin bir karışımıdır [10]. Trigliserit içeren bir yağın biyodizele dönüştürülmesi için seyreltme, mikro emülsifikasyon, piroliz ve transesterifikasyon olmak üzere dört farklı yaklaşım vardır. Bu işlemlerin öncelikli amacı, üretilen biyodizelin viskozitesini azaltarak direkt ya da dizel yakıtla karşılaştırılabilir hale getirerek dizel motorlarda yanma verimliliğini artırmaktır [11, 12]. Transesterifikasyon, kolaylığı ve maliyet etkinliği nedeniyle bu üretim yöntemleri arasında yaygın olarak kullanılmaktadır. Transesterifikasyon, trigliseritlerin uygun katalizörlerin varlığında, kısa zincirli bir alkol ile reaksiyona girerek mono alkil esterlere dönüştürülmesi olarak bilinir ve tersinir bir reaksiyondur [13, 14]. Biyodizel üretiminde kullanılan katalizörler; homojen katalizörler, heterojen katalizörler ve biyokatalizörler (enzimler) olarak sınıflandırılabilir. Homojen katalizörler biyodizel üretiminde yaygın olarak kullanılan katalizörlerdir. Bu katalizörler aynı zamanda yüksek katalitik aktiviteye sahip oldukları için ticarileştirilmiş biyodizel üretiminde de kullanılmaktadır. En çok kullanılan bazik katalizörler sodyum hidroksit (NaOH) ve potasyum hidroksit (KOH) olarak ifade edilebilir [15]. Metanol, kolay bulunabilirliği ve düşük maliyeti nedeniyle biyodizel sentezinde sıklıkla kullanılmaktadır. Ayrıca trigliseritlerle reaksiyonu hızlıdır ve NaOH içerisinde kolayca çözülebilir. Ancak metanolün yalnızca fosil türevli yakıt kaynaklarından elde edilebilmesi ve dolayısıyla bu alkolden üretilen biyodizelin tamamen yenilenebilir bir yakıt olmadığı gerçeği unutulmamalıdır [16, 17]. Etanolün karbon nötr olması, yenilenebilirliği, çevreye duyarlı olması ve daha az toksik olması metanolün en uygun alternatifi olarak görülmektedir. Ayrıca, etil ester yakıtların soğuk akış özellikleri, oksidatif stabilite, biyolojik olarak parçalanabilirlikleri, yağlama özellikleri, ısıtma içerikleri metil ester

yakıtlardan daha iyidir [18, 19]. Bu avantajların yanı sıra, transesterifikasyonda etanolün metanolle karşılaştırıldığında düşük reaktiviteye sahip olduğundan dolayı reaksiyonun tamamlanmasına doğru ilerlemek için uzun reaksiyon süresine ihtiyaç vardır [20].

Biyodizelin EN 14214 ve ASTM D6751 standartlarının özelliklerine uygun olması gerekmektedir. En önemli özelliklerden biri viskozitedir. Yakıtın viskozitesi, belirtilen bir sıcaklıkta yakıtın serbest akışına karşı direncin bir ölçüsüdür [21]. Yüksek viskoziteli bir yakıt biyodizelin atomizasyon reaksiyonunu etkiler. Bu durum motorun çalışma koşullarını, damlacıkların boyutunu, jet akımının nüfuzunu ve yanma sürecinin kalitesini değiştirir. Aynı zamanda, daha yüksek basınç ve artan pompalama gücü gereksinimleri nedeniyle yakıt pompasına zarar verebilir. Bu faktörler içten yanmalı motorların verimliliğini azaltarak güç çıktılarını azaltır [22, 23]. Çok düşük viskoziteli yakıtlar çok ince bir sprey oluşumuna yol açarak oldukça düşük kütle ve hızla sahip damlacıklar üretir. Böylece yetersiz yakıt nüfuzuna ve oksijen yokluğunda yanmanın karakteristik özelliği olan siyah duman oluşur. Bunun yanı sıra yakıt pompasında daha yüksek kaçak kayıplarına ve yakıt enjeksiyon sistemi bileşenlerinin yağlanması azalmasına neden olabilir [24]. Biyodizelin viskozitesi bitkisel yağlardan 5–10 kat daha düşük ve dizel yakıttan 1,1–2 kat daha yüksektir. [25]. Kinematik viskozite değeri belirli bir aralık içinde olmalıdır. Bu aralık, 40 °C’de sırasıyla Avrupa ve Amerikan standartlarına göre 3,5–5 mm²/sn ve 1,9–6 mm²/sn arasında belirlenmiştir [26]. Çevrim başına püskürtülen yakıtın kütlesi yakıt yoğunluğuna bağlıdır. Yakıtın yoğunluğu aynı zamanda yanma odası içindeki yakıt-hava oranının dağılımını da etkiler. Genel olarak biyodizel yoğunluğu dizelden daha yüksektir. Biyodizel yoğunluğu, yağ asidi bileşimine ve saflığına bağlı olarak 0,85-0,89 g/cm³ arasında değişmektedir [27]. Dizel motorlarda yakıt enjeksiyonu ve yakıtın hava ile karıştırılması genellikle 15–50 MPa arasındaki basınçlarda ve 300–350K arasındaki sıcaklıklarda gerçekleştirilir. Motora püskürtülen yakıt miktarı, hacmine göre tahmin edilir ve dolayısıyla yoğunluk, yakıt enjeksiyon sürecini doğrudan etkiler. Ayrıca yoğunluk; viskozite, ısıl değer ve setan sayısı ile ilişkili önemli bir parametredir [28]. Isıl değer, birim kütle veya hacim başına yakıtın enerji içeriğidir. Bir birim yakıt miktarının standart bir durumda tamamen yanması ile açığa çıkan ısı ısıl değer olarak bilinir. Biyodizelin ısıl değeri, yakıtta bağlı oksijen içeriği nedeniyle dizele göre yaklaşık %10 daha düşüktür. Ayrıca, biyodizelin ısıl değeri içerdiği metil ester bileşenlerine bağlıdır. Biyodizelin ısıl değeri genel olarak 39,5 MJ/kg ile 45,95 MJ/kg arasında değişmektedir [29]. Muhtaba ve ark. [30] biyodizel-dizel yakıt karışımlarına yakıt katkısı eklenmesi ve sıcaklığı değişiminin yoğunluk ve viskozite üzerindeki etkisini analiz etmişlerdir. Daha düşük ve daha yüksek sıcaklıklarda dizel-biyodizel yakıt karışımlarına farklı konsantrasyonlarda yakıt katkı maddesi eklenmesiyle üçlü yakıt karışımlarının yoğunluk ve viskozite değerlerinde sırasıyla artış ve azalma görülmüştür. Pham ve ark. [31] saf biyodizel ve biyodizel-dizel yakıt karışımlarının yoğunluğunu ve kinematik viskozitesini tahmin etmek için sıcaklıklara ve hacim oranlarına dayalı ikili bir model geliştirmişlerdir. Saf biyodizelin yoğunluğu ve kinematik viskozitesi sıcaklıkla ters orantılı iken, biyodizel-dizel yakıt karışımının yoğunluğu ve kinematik viskozitesi biyodizelin hacimsel oranı yükseldikçe arttığını belirlemişlerdir. Verduzco ve ark. [27] moleküllerin iki yapısal özelliğinden (molekül ağırlığı ve doymamışlık derecesi) yağ asidi metil esterlerin setan sayısı, kinematik viskozitesi, yoğunluğu ve daha yüksek ısıtma değerini tahmin etmek için dört yeni ampirik korelasyon geliştirmişlerdir. Çalışmalar neticesinde, deneysel ve hesaplanan fiziksel özellikler arasında iyi bir uyum olduğunu bulmuşlardır.

Biyodizel üretimi için yemeklik ve yemeklik olmayan bitkisel yağlar, atık yemeklik yağlar ve hayvansal yağlar da dahil olmak üzere çeşitli yağ hammaddeleri üzerinde çalışılmaktadır. Yemeklik yağlar; kolay temin edilebilmesi,

uygun yağ asidi bileşimi ve basit dönüşüm prosesi nedeniyle bir yağ ham maddesi olarak yaygın şekilde kullanılır [32]. Keten, yaklaşık %35-45 oranında yağ içeren, çok amaçlı ve ekonomik açıdan önemli ve en büyük küresel yağlı tohum bitkilerinden biridir. Eski Mısırlılardan beri yetiştirilmekte ve çeşitli amaçlarla kullanılmaktadır. Keten tohumları 4-6 cm uzunluğunda, kokusuz, oval şekilli, kırmızımsı renkli, parlak ve yağ oranı oldukça yüksektir [33]. Danish ve ark. [34] yaptıkları çalışmada keten tohumu yağından KOH katalizörü kullanılarak transesterifikasyon prosesi yoluyla biyodizel üretimi ve çalışma parametreleri yanıt yüzey metodolojisinin (RSM) yüz-merkezli merkezi kompozit tasarımı (FCCD) yardımıyla optimize edilmiştir. Çalışmada kullanılan bağımsız değişkenler metanol yağ oranı (4:1-6:1), KOH konsantrasyonu (0.4-1.0), reaksiyon sıcaklığı (35 °C-65 °C) ve reaksiyon süresi (30-60 dk.) olarak belirlenmiştir. Keten tohumundan maksimum biyodizel verimi; optimum metanol yağ oranı 5.9:1, katalizör (KOH) konsantrasyonu %0,51, reaksiyon sıcaklığı 59,2 °C ve reaksiyon süresi 33 dakika olarak tespit edilmiştir. Etim ve ark. [35] çalışmalarında, bio-alkali katalizör varlığında, katalizör yüklemesi, metanol/yağ oranı ve reaksiyon süresi proses parametreleri yanıt yüzeyi metodolojisi aracılığıyla tasarlanmış ve optimize edilmiştir. Keten tohumu yağı metil ester verimini maksimuma çıkarmak için elde edilen optimal koşullar; metanolün yağa molar oranı 11:1, katalizör (KOH) yüklemesi %2,70, 65 °C sıcaklık ve 51,42 dk. reaksiyon süresidir. Elde edilen sonuçlar, keten tohumu yağı metil esterinin geçerli bir yakıt ikamesi olduğunu, ekonomik bir biyodizel üretim süreci olarak ölçeklendirilebileceğini ve ticarileştirilebileceğini göstermektedir.

Günümüzde biyodizel üretiminde düşük maliyeti, fiziksel ve kimyasal avantajları nedeniyle metanol en sık kullanılan alkoldür [36]. Etanol yenilenebilirliği ve metanol üzerinde bazı teknik üstünlükleri nedenleriyle yeni çalışmalara öncülük edebilir [37]. Bu araştırma keten tohumu yağından elde edilmiş olan metil ester ve etil esterinin farklı karışım oranlarının yoğunluk, viskozite ve ısıl değer üzerindeki etkilerini araştırmaktadır. Ayrıca oluşturulan karışımların farklı fraksiyonlarda ilgili yakıt özelliklerinde gösterdiği davranışları izlemektir. Bunların yanı sıra literatür taraması yapıldığında, keten tohumu yağından aynı çalışma içerisinde metil ester ve etil ester optimizasyon ile ilgili yapılmış bir çalışmaya rastlanmamıştır. Bu nedenle bu çalışma aşağıdaki genel ve spesifik hedefleri ele almaktadır. i-) Farklı reaksiyon parametrelerinin metil ester ve etil ester verimi üzerindeki etkilerini değerlendirerek proses parametrelerini en üst düzeye çıkarmak, ii-) metil ester ve etil ester üretiminde kullanılan farklı reaksiyon sistemlerinin proses optimizasyonunu değerlendirmek ve iii-) iki farklı alkolün bir çalışmada aynı optimizasyon metodu çalışması gerçekleştirilerek karşılaştırmalı analiz yapılmış olmasıdır. Ayrıca, üretilen biyodizellerin farklı oranlarda harmanlaması yapılarak elde edilen yakıtların kinematik viskozite (40 °C), yoğunluk (15 °C) ve ısıl değerleri ölçülerek saf metil esterden saf etil estere geçişte kinematik viskozite, yoğunluk ve ısıl değerinin değişimi gözlemlenip tartışılmıştır. Karışımların yoğunluk, viskozite ve ısıl değerlerini tahmin etmek için genelleştirilmiş denklemler verilmiştir. Deneysel olarak ölçülen ve hesaplanan yakıt özelliklerinin değerleri arasındaki mutlak ve % hata gösterilmiştir. İstatistiksel analiz sonuçlarına göre karışımların yoğunluk, kinematik viskozite ve ısıl değerleri karakterize edilmiş ve temel özelliklerini tahmin etmek için ampirik korelasyonlar kullanarak matematiksel modeller geliştirilmiştir.

II. DENEYSEL METOT

2.1 Materyal

Bu çalışmada kullanılan keten tohumu Aksaray'da faaliyet gösteren yerel bir firmadan satın alınmıştır. Biyodizel üretimi ve optimizasyon çalışmalarında kullanılan metanol (saflığı > %99) ve etanol (saflığı > %99), NaOH (saf peletler) Merck firmasından satın alınmıştır. Keten tohumlarından 15-45 kg/h tohum presleme kapasitene sahip, 230 W ısıtıcı gücünde çift başlıklı vidalı yağ çıkarma presinde 6 mm küspe çıkış ağzı kullanılarak keten tohumu ham yağ elde edilmiştir. Soğuk presleme sonrasında ham yağın filtrasyonunda M&Nagel'den temin edilen kantitatif filtre kağıdı kullanılmıştır. Çalışmanın önemli cihazlarından biri olan ısıtıcılı manyetik karıştırıcı; 100-1500 rpm hız aralığı, 20-500 °C sıcaklık değişim aralığı ve 0,1 °C sıcaklık ölçüm çözünürlüğüne sahip IKA marka C-MAG HS 7 model kullanılmıştır. Tartım uygulamaları 0.001 gr okunabilirlik ve harici kalibrasyon ağırlığına sahip Weightlab marka LB.WL-603 model hassas terazi ile gerçekleştirilmiştir. Keten tohumu yağının ortalama molekül ağırlığı hesaplamasında gerekli olan yağ asidi kompozisyonları tespiti Shimadzu marka gaz kromatografisi-kütle spektrometresinde belirlenmiştir.

2.2 Metot

2.2.1 Keten tohumu yağının elde edilmesi

Keten tohumu yağını çıkarmak için 5-9 mm ölçülere sahip keten tohumları Yozgat Bozok Üniversitesi Bilim ve Teknoloji Uygulama ve Araştırma Merkezi (YOBÜ-BİLTEM) bünyesinde bulunan vidalı pres makinesinde sıkılmıştır. Yağ içerisinde asılı bulunan küspe parçacıklarının dibe çökmesi için sıkma işlemi sonrası keten tohumu ham yağ bir gün dinlendirilmiştir. Sonrasında filtreleme işlemi ile katı parçacıklarından tamamen arındırılarak keten tohumu yağ elde edilmiştir. Keten tohumundan yağ çıkarma işlem aşamaları Şekil 1'de verilmiştir.



Şekil 1. Keten tohumundan yağ çıkarma işlem aşamaları

2.2.2 Transesterifikasyon

Biyodizel üretmek için keten tohumu yağının metanol ve etanol ile transesterifikasyon reaksiyonu, geri akışlı kondansatörlü 250 mL'lik üç boyunlu yuvarlak dipli şişelerde ve sıcaklığı ayarlanabilen bir manyetik karıştırıcıda gerçekleştirilmiştir. Belirli miktarda NaOH pelletleri alkol içerisinde daha iyi çözünmesi amacıyla dövülerek ufalanmış ve tartılmıştır. Daha sonra sodyum metoksit veya sodyum etoksit çözeltisi, 250 ml'lik üç boyunlu bir cam şişe içindeki önceden ısıtılmış keten tohumu yağa ilave edilmiş ve 400 rpm'lik sabit bir hızla belirlenen reaksiyon sıcaklığında sıcak plakalı manyetik karıştırıcı üzerine yerleştirilmiştir. Reaksiyon süresi tamamlandıktan sonra karışım ayırma hunisine alınarak soğumasına izin verilmiş ve üst katman ester, alt katman gliserol olmak üzere iki katmana ayrılmıştır. En az 8 saat beklendikten sonra, çöken gliserol alınmış ve ester alkolün kaynama noktası üstündeki bir sıcaklıkta 1 saat karıştırılmadan ısıtılarak reaksiyona girmemiş alkol uzaklaştırılmıştır. Bir sonraki aşamada, gliserolden ayrılmış ester içerisinde dağılmış kirletici maddeleri (katalizör, gliserol ve alkol gibi) ayırmak için distile su ile saflaştırma işlemi yapılmıştır. En az sekiz saat sonra bekleme sonrası ester tabakası içinde kalan su moleküllerinin buharlaştırılması için 2 saat boyunca 100 °C üzerine kadar ısıtılmıştır. Ester veriminin yüzdesi, ester katmanının kütlesi ile kullanılan keten tohumu yağının kütlesi karşılaştırılarak Denklem (1) yardımıyla hesaplanmıştır [38]:

$$\text{Ester verimi (\%)} = \frac{\text{Elde edilen ester kütlesi (g)}}{\text{Harcanan yağ kütlesi (g)}} * 100 \quad (1)$$

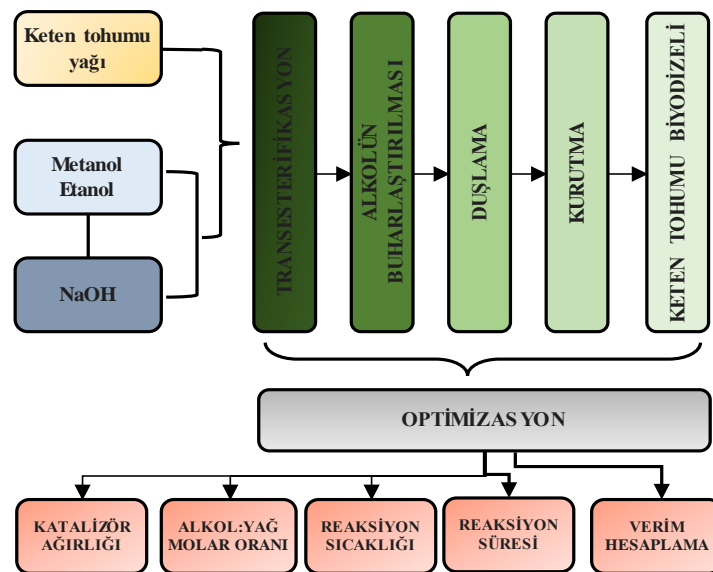
2.2.3 Optimizasyon

Bitkisel yağın alkole molar oranı, katalizör türü ve miktarı, reaksiyon süresi, reaksiyon sıcaklığı ve karıştırma hızı gibi transesterifikasyon parametrelerinin ester verimi yüzdesi üzerinde önemli bir etkisi vardır. Transesterifikasyon işleminin optimizasyonu, biyodizel üretim verimini önemli ölçüde artırabilir. Biyodizel üretim verimini değerlendirmek ve en uygun değerleri analiz etmek için optimizasyon yöntemleri kullanarak en düşük üretim maliyeti sağlanabilir [39]. Birçok optimizasyon metodu olmakla birlikte anlaşılır, herhangi bir ücret ve program kullanımı gerektirmemesi sebebiyle klasik metod tercih edilen bir yöntemdir. Bu çalışmada, NaOH katalizörü metanol ve etanol kullanılarak keten tohumu yağından biyodizel üretim sürecini optimize etmek için klasik optimizasyon metodolojisi gerçekleştirilmiştir. Optimizasyon için seçilen bağımsız reaksiyon değişkenleri NaOH kütlesi, alkol:yağ molar oranı, reaksiyon sıcaklığı ve reaksiyon süresidir. Bu değişkenler için belirlenen aralıklar, deneysel tasarım için karşılık gelen değerlerle birlikte Şekil 2'de sunulmuştur.

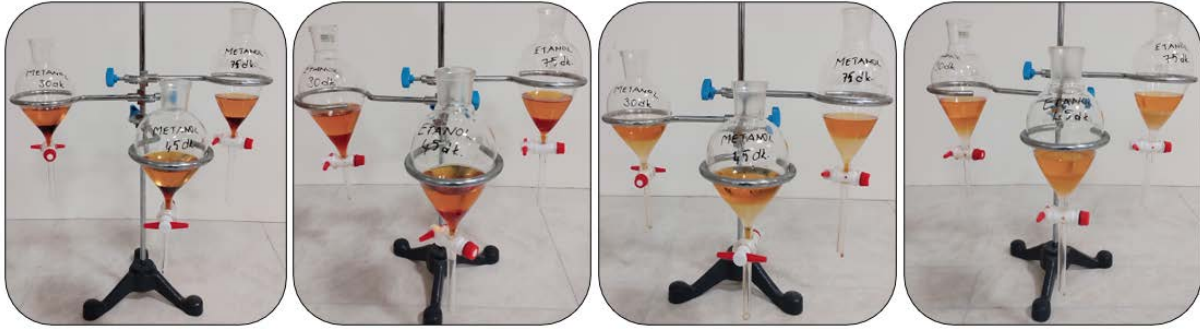
ALKOL ÇEŞİDİ	KATALİZÖR ÇEŞİDİ	KATALİZÖR KÜTLESİ (% wt.)	ALKOL:YAĞ MOLAR ORANI		REAKSİYON SICAKLIĞI (°C)		REAKSİYON SÜRESİ (dk.)			
			0.4	0.6	3:1	5:1	30	40	30	45
ALKOL ÇEŞİDİ	METANOL	SODYUM HİDROKSİT	0.8	1.0	7:1	9:1	50	60	60	75
			0.4	0.6	6:1	8:1	30	40	30	45
	ETANOL	SODYUM HİDROKSİT	0.8	1.0	10:1	12:1	50	60	60	75
			0.4	0.6	6:1	8:1	30	40	30	45

Şekil 2. Optimizasyon işlemlerinde tercih edilen parametreler ve sayısal değerler

Proses değişkenlerinin ve değer aralıklarının seçimi, mevcut uygulamalarla uyumlu ve keten tohumu yağı transesterifikasyonu hakkındaki sınırlı literatüre dikkate alınarak tespit edilmiştir. Literatür incelemesi neticesinde, verim ve maliyet hususlarını dengelemek için hammadde yağına 3 ila 12 arasında değişen bir molar oranı seçilmiştir. Etanol:yağ molar oranı metanol yağ molar oranlarına göre biraz yüksek seçilmiştir. Buna sebep olarak etanol:yağ düşük molar oranında reaksiyonu ürün tarafına doğru ilerletmek için yetersiz etanol konsantrasyonundan dolayı düşük reaksiyon hızı gliserol çökmesini gerçekleştirmediği veya zorlaştırdığı söylenebilir [40]. Biyodizel üretim çalışmalarında avantajları sebebiyle seçilen NaOH dozu bu çalışmada %0,4-1,0 wt. arasında kullanılmıştır. Transesterifikasyon verimliliğini ve enerji kaynaklarının korunmasını optimize etmek için 40-60°C sıcaklık aralığı belirlenmiştir. Keten tohumu yağı biyodizeli üretim optimizasyon aşamaları Şekil 3'te verilmiştir. Metil ve etil alkol kullanılarak yapılan optimizasyon çalışmalarına ait bazı görseller Şekil 4'te verilmiştir.



Şekil 3. Keten tohumu yağı biyodizeli üretim optimizasyon aşamaları



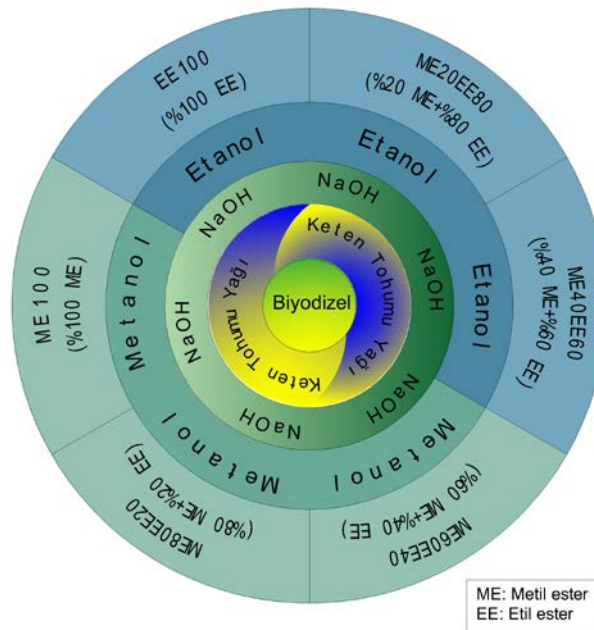
Şekil 4. Optimizasyon çalışmalarına ait görseller

2.2.4 Karışım biyodizel yakıtların hazırlanması

Her iki alkol ile optimizasyon sonucu elde edilen biyodizel yakıtlardan metanol ile üretilenlere metil ester (ME) etanol ile üretilenlere etil ester (EE) şeklinde isimlendirilmiştir. ME ve EE yakıtların birbirleri ile hacimsel olarak %80ME+%20EE (ME80EE20), %60ME+%40EE (ME60EE40), %40ME+%60EE (ME40EE60) ve %20ME+%80EE (ME20EE80) oranlarında karıştırılmıştır. Yakıtların adlandırılması ile ilgili görsel Şekil 5'te verilmiştir.

2.2.5 Yakıt özelliklerinin belirlenmesi

Hazırlanan ME20EE80, ME40EE60, ME60EE40, ME80EE20 karışım biyodizel yakıtların, ME100 ve EE100 saf biyodizellerin ve B0 dizel yakıtın yoğunluk (15°C'de) kinematik viskozite (40°C'de) ve ısı değerleri YOBÜ-BİLTEM'de test edilmiştir. Yoğunluk ölçümü yapılan cihazda ASTM D 1250 ve ISO 12185 standartlarına uygun olarak ölçüm yapılabilmektedir. Cihaz, ölçüm sıcaklığında su yoğunluğu için özgül ağırlık (t/4) ve 4°C'de su yoğunluğu için özgül ağırlık (t/t) hesaplaması yapabilmektedir.



Şekil 5. Karışım biyodizel yakıtların isimlendirilmesi

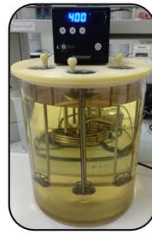
Yoğunluk ölçümünden önce cihaz ölçülecek sıcaklık olan 15°C'ye ulaşması sağlanmıştır. Cihaz tüpü içerisindeki kalıntıları gidermek amacıyla etanol ile temizlenmiştir. Cihazın iç duvarlarını ıslatmak için ölçümlerden önce numunelerin 2 mL'si yoğunluk hücresinden geçirilmiştir. Ölçüm hücresi, her ölçüm alınmadan önce bir yakıt numunesi ile yeniden doldurulmuştur. Daha sonra hücre ölçüm sıcaklığı olan 15°C'ye ayarlanmış ve 2 mL yakıtla doldurulmuştur. Her yakıt numunesi için yoğunluk değerinin okuması 3 kez gerçekleştirilmiş ve raporlanmak üzere ortalaması alınmıştır. Kinematik viskozite ölçümü yapılan cihaz ASTM D 445 standardına uygun olarak çalışmaktadır. Kinematik viskozite ölçümünden önce cihaz ölçülecek sıcaklık olan 40°C'ye kadar ısıtılmıştır. Cihaza batırılan viskozimetre cam kapillerler ölçüm tüpünün içindeki kalıntılar aseton-toluen-etanol karışımı ile temizlenmiştir. Viskozitesi tespit edilecek numune yakıt cam ölçüm tüpüne dökülmüş ve ölçülecek sıcaklığa ulaşması için yakıt ısıtılması sağlanmıştır. Cam ölçüm tüpünün üst kısmında bulunan balon bir puar yardımı ile doldurularak ters akışa bırakılmıştır. Akış süresi ölçülerek cam ölçüm tüpünün belirli sıcaklıklarının katsayıları ile çarpılmıştır ve sonuç raporlanmıştır. Isıl değer ölçümü yapılan cihazda EN 61010, EN 50082, EN 55014 ve EN 60555 standartlarına uygun olarak ölçüm gerçekleştirilmektedir. Ölçüm için yakıt (~0.1 g), yeterli basınçta (~30 bar) tam yanma için oksijenle doldurulmuş ve yeterli miktarda normal su (18-25°C ±1°C'de ~2000 mL) ile çevrelenmiş kalorimetre bombasının içinde yakılmıştır. Yanma ısı suya aktarılarak kalorimetrede yükselen sıcaklık ölçülerek ısıl değer (MJ/kg) belirlenmiştir. Biyodizel yakıtların ve dizelin kinematik viskozite, yoğunluk ve ısıl değer özelliklerini tespit etmek için kullanılan cihazlara ait özellikler Tablo 1'de, aygıtlara ait görselleri ise Şekil 6'da verilmiştir.

Tablo 1. Yakıt özelliklerini ölçmek için kullanılan cihazlar

Özellik	Cihaz	Aralık	Birim	Hassasiyet	Üretici	Standart
Yoğunluk	Kem Kyoto DA-645	Yoğunluk: 0-3	g/cm ³	± 0.00005	Kem Kyoto Electronics, Japonya	EN ISO 3675
		Sıcaklık : 0-93	°C	± 0.03		EN ISO 12185
Kinematik viskozite	Polyscience 7306A12E	Ortam sıcaklığı-150	°C	± 0.05	Polyscience, USA	EN ISO 3104
Isıl Değer	IKA C 200 kalorimetre	Ölçüm tüpü: 1.2-10 0-40	mm ² /s MJ/kg	± 0.5 ± 0.1	IKA, UK	DIN 51900



(a)



(b)



(c)

Şekil 6. (a) Yoğunluk cihazı (b) Kinematik ölçüm cihazı (c) Kalorimetre

2.2.6 İstatiksel analiz

Bu çalışmada karışım biyodizel yakıtlara ait yoğunluk, kinematik viskozite ve ısıl değer yakıt özellikleriyle ilgili deneysel yollarla elde edilen değerler ile karışım yüzdelere göre hesaplanan değerler arasındaki ilişki istatistiksel

analiz yapılarak tespit edilmiştir. Mutlak hata, hata (%), belirlilik katsayısı (R^2) değerleri ve her bir özellik için oluşturulan denklem formlarının katsayıları Microsoft® Excel kullanılarak belirlenmiştir. Buradaki istatistik göstergeler Denklem (2) ve (3) kullanılarak hesaplanmıştır [41]:

$$\text{Mutlak hata} = |\text{Deneysel değer} - \text{Hesaplanan değer}| \quad (2)$$

$$\text{Hata (\%)} = \frac{\text{Mutlak hata}}{\text{Deneysel değer}} * 100 \quad (3)$$

III. BULGULAR VE TARTIŞMA

3.1 Yağ asidi kompozisyonu

Keten tohumu yağına ait yağ asidi bileşimi Shimadzu-QP2010 (Kyoto, Japonya) gaz kromatografisi (GC) sistemi ile kılcal kolon DB-5MS (30m x 0,32 mm x 0,25 mm) ve ağ kütle seçici dedektörü ile birleştirilmiş olarak analiz edilmiştir. Keten tohumu yağından alınmış 1 mL örneği otomatik örnekleyici aracılığıyla (1:10) giriş bölme oranına sahip bir bölme modu kullanılarak GC'ye enjekte edilmiştir. Taşıyıcı gaz olarak helyum kullanılmış olup kolon akış hızı 1,5 mL/dak belirlenmiştir. Kolon sıcaklığı 10 °C/dak hızında 120 ila 300 °C arasında ayarlanmış ve enjektör sıcaklığı 250 °C'ye programlanmıştır. Keten tohumu yağına ait yağ asidi bileşimi Tablo 2'de verilmiştir.

Keten tohumu yağı esas olarak miristik, palmitik, stearik ve behenik asitten oluşan %12,48 doymuş yağ asidi, palmitoleik, oleik ve gondoik asit içeren %20,61 tekli doymamış yağ asidi, linoleik ve linolenik asitlerden meydana gelen %66,91 çoklu doymamış yağ asitten oluşur. Bu çalışmada kullanılan keten yağının yüksek oranda doymamış yağ asitleri içermektedir. Herhangi bir hammaddedeki yüksek doymamış yağ asidinin ester dönüşüm verimliliği artışında etkili olduğu bilinmektedir [42]. Oleik asit, linoleik asit ve linolenik asit gibi yüksek karbon uzunluğuna sahip yağ asitleri kinematik viskozite artışını önemli ölçüde etkilemektedir. Bunların aksine, yüksek miktarlarda çoklu doymamış yağ asitleri oksidatif stabiliteyi olumsuz yönde etkilemekte ve nitrojen oksit egzoz emisyonlarını artırmaktadır [43].

Tablo 2. Keten tohumu yağının yağ asidi kompozisyonu

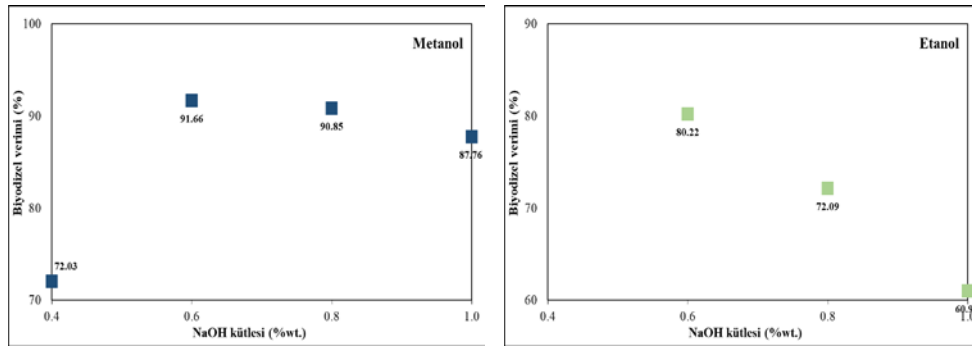
No	Yağ asidi	Molekül ağırlığı	Yapı	Keten tohumu Yağı (%)
1	Miristik	228	14:0	0.10
2	Palmitik	256	16:0	7.07
3	Palmitoleik	254	16:1	0.07
4	Stearik	284	18:0	5.11
5	Oleik	282	18:1	20.42
6	Linoleik	280	18:2	15.21
7	Linolenik	278	18:3	51.70
8	Gondoik	312	20:1	0.12
9	Behenik	340	22:0	0.20
	ΣDoymuş			12.48
	ΣTDYA			20.61
	ΣÇDYA			66.91

TDYA: Tekli doymamış yağ asidi
ÇDYA: Çoklu doymamış yağ asidi

3.2 Reaksiyon parametrelerinin optimizasyonu

3.2.1 Katalizör kütlesinin etkisi

Katalizör kütlesinin etkisini incelemek için, 100 gr keten tohumu yağına NaOH %0,4, 0,6, 0,8 ve 1,0 wt. olarak seçilmiştir. Diğer reaksiyon koşulları metanol ile yapılan denemelerde 5:1 metanol-yağ molar oranı, 50 °C reaksiyon sıcaklığı, 600 rpm karıştırma hızı ve 60 dakikalık reaksiyon süresinde sabit tutulmuştur. Etanol ile yapılan çalışmada 5:1 molar oranda ester gliserol ayrışması gözlemlenmediğinden farklı molar oran denemeleri sonucunda 8:1 etanol-yağ molar oranı ile çalışmaya başlanmıştır. Bu çalışmada kullanılan NaOH katalizörünün metanol ve etanol kullanımı elde edilen biyodizellerin verimi üzerindeki etkisi Şekil 7'de gösterilmiştir.

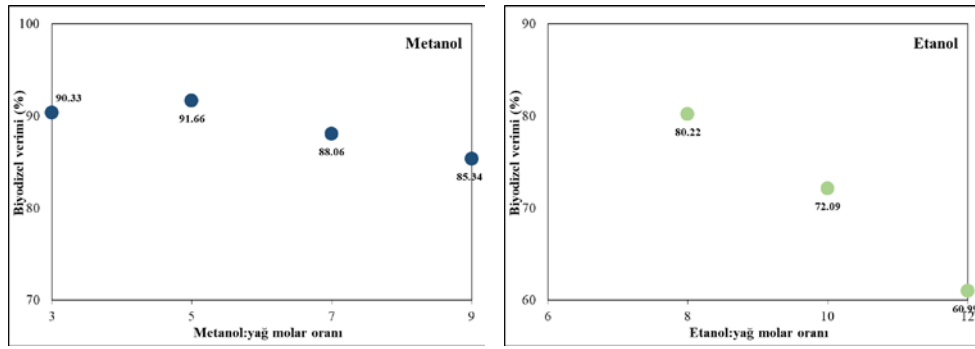


Şekil 7. Katalizör kütlesinin keten tohumu metil ester ve etil ester verimi üzerine etkisi

Maksimum keten tohumu yağı metil ester veriminin %0,6 wt. katalizör yüklemesinde %91,66 keten tohumu yağı etil esterim veriminin %0,6 wt. katalizör kütlesinde %80,22 olduğu gözlenmiştir. Katalizör kütlesindeki artış, biyodizel verimini artmıştır ancak optimal eşiğin üzerine çıkmakla birlikte biyodizel veriminin azalmasına neden olmuştur. Etil ester verimi metil ester verimine göre oldukça düşük olduğu gözlemlenmektedir. Etanol ve NaOH reaksiyonunda sabunlaşmaya neden olan etoksit oluşumu çok hızlıdır. Etanolün daha düşük asitliği ve daha yüksek miktarda hidroksit iyonları nedeniyle sabunlaşma, etanol çözeltilerinde metanol çözeltilerine göre daha fazla gerçekleşebilir [44,45]. Bunların yanı sıra %0,4 wt. NaOH ve etanol ile yapılan denemede ester-gliserol ayrışımı gözlemlenmemiştir. Buna neden olarak, düşük miktarda katalizör tercih edildiğinde reaksiyon tamamlanamadığı ve ester oluşumu gerçekleşmediği ifade edilebilir [46].

3.2.2 Alkol:yağ molar oranının etkisi

Alkol:yağ molar oranı, katalitik performansı etkileyen dikkate değer bir faktördür. Stokiyometrik olarak 1 mol yağ, transesterifikasyon için 3 mol alkol ile reaksiyona girmekte ancak reaksiyonun doğası gereği tersinir olması nedeniyle ürün tarafındaki dengeyi sağlamak için daha fazla miktarda alkol gerekmektedir [12]. Alkol:yağ molar oranının etkisi metanol:yağ molar oranı 3:1-9:1, etanol:yağ molar oranı 6:1-12:1 arasında her bir alkol için 2:1 molar artışıyla incelenmiştir. Deneyler her iki alkol çeşidinde, NaOH yağın ağırlıkça %0,6'lık katalizör konsantrasyonu, 600 rpm karıştırma yoğunluğu ve 50 °C sıcaklıkta 60 dk. süreyle gerçekleştirilmiştir. Şekil 8, alkol:yağ molar oranının keten tohumu metil ester ve etil ester verimi üzerindeki etkisini göstermektedir.

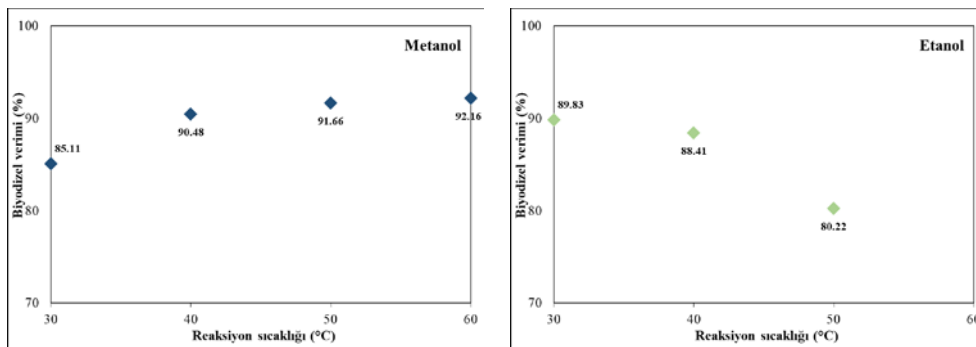


Şekil 8. Alkol:yağ molar oranının keten tohumu metil ester ve etil ester verimi üzerine etkisi

Şekil 8 incelendiğinde, en yüksek keten tohumu yağı metil ester veriminin 5:1 molar oranında %91,66 keten tohumu yağı etil esterim veriminin ise 8:1 molar oranında %80,22 olduğu belirlenmiştir. Alkol miktarındaki artış katalizör çözünürlüğünü arttırmakta ve biyodizel oluşumuna yönelik reaksiyonu desteklemektedir [46]. Aşırı alkol kullanımı trigliseritin monogliseritlere dönüşümünü kolaylaştırır da monogliserit, gliserolün biyodizel içindeki çözünürlüğünü artırarak gliseroliz reaksiyonuna neden olmaktadır. Böylece, reaksiyonun sonunda gliserol ile biyodizelin yerçekimsel olarak ayrılmasında zorluk gözlenmekte ve sonuç olarak biyodizel verimi düşmektedir [16]. Ayrıca, 6:1 molar oranında etanol ile yapılan denemede ester-gliserol ayrışımı gözlemlenmemiştir. Etanol ile yapılan deneylerde metanole göre daha yüksek miktarda alkol tüketilmiştir. Bunun nedeni, etanolün molar hacminin (25 °C’de 58,39 mL/mol), metanolün molar hacminden (25 °C’de 40,45 mL/mol) daha yüksek olmasıdır [20].

3.2.3 Reaksiyon sıcaklığının etkisi

Reaksiyon sıcaklığı ekonomik açıdan transesterifikasyon sürecini etkileyen en önemli parametrelerden biri olarak kabul edilmektedir. Bu çalışmada kenevir tohumu yağının transesterifikasyonu çeşitli sıcaklıklarda (30, 40, 50 ve 60 °C) gerçekleştirilmiştir. Tüm deneylerde, %0,60 NaOH wt., 6:1 metanol/yağ molar oranı-8:1 etanol/yağ molar oranı, 60 dk. reaksiyon süresi ve 600 rpm’lik karıştırma hızı kullanılmıştır. Reaksiyon sıcaklığının keten tohumu metil ester ve etil ester verimi üzerindeki etkisi Şekil 9’da verilmiştir.

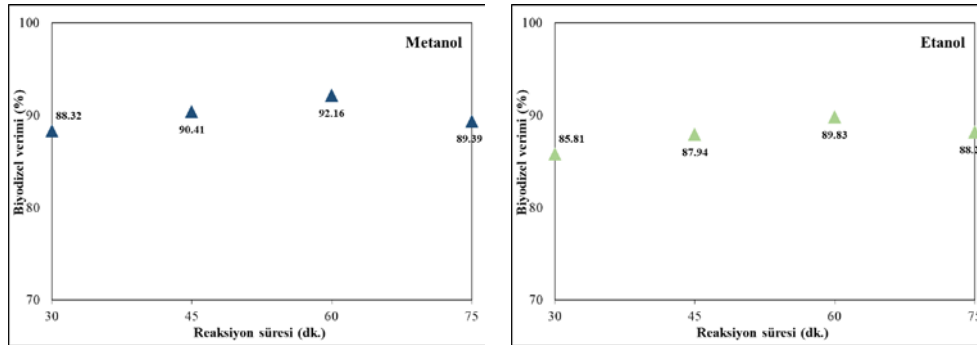


Şekil 9. Reaksiyon sıcaklığının keten tohumu metil ester ve etil ester verimi üzerine etkisi

Maksimum keten tohumu yağı metil ester veriminin 60 °C sıcaklıkta %92,16 keten tohumu yağı etil esterim veriminin 30 °C sıcaklıkta %89,83 olduğu tespit edilmiştir. Metanol ile yapılan testlerde sıcaklık artışı biyodizel verimini yükseltmiştir. Sıcaklık yükselişi metanolün yağdaki çözünürlüğünü artırmış ve reaksiyona giren moleküller arasındaki teması fazlaştırmış ve biyodizel verimini yükseltmiştir [47]. Etanol ile yapılan denemelerde ise sıcaklık artışı ile biyodizel verimi azalmıştır. Deneme sıcaklıklardan biri olan 60 °C reaksiyon sıcaklığında ester gliserol ayrışması oluşmamıştır. Valle ve ark. [48] etanol kullanılarak düşük sıcaklıklarda en yüksek verime sahip biyodizel üretimi gerçekleştirmişlerdir. Artan reaksiyon sıcaklığının sabunlaşma nedeniyle olumsuz etki yaptığını iddia etmişlerdir.

3.2.4 Reaksiyon süresinin etkisi

Reaksiyon süresi optimize edilmesi gereken önemli bir parametredir. Çünkü ester verimini etkilemede kritik bir rol oynamaktadır. Şekil 10'da 15 dk. aralıklarla 30-75 dk. arasında değişen reaksiyon süresinin keten tohumu yağı metil ester verimi ve etil ester verimine etkisi gösterilmiştir. Reaksiyon süresi dışındaki parametreler; %0,60 NaOH wt., 6:1 metanol/yağ molar oranı-8:1 etanol/yağ molar oranı, metanol için 60 °C, etanol için 30 °C reaksiyon sıcaklığı ve 600 rpm'lik karıştırma hızı olacak şekilde sabit alınmıştır. Her iki alkol kullanımında reaksiyon süresi 30 dakikadan 60 dakikaya çıktıkça ester verimleri artmıştır ancak reaksiyon süresi 75 dakikaya ulaşıldığında azalmıştır. Uzatılmış reaksiyon süresi, tersinir reaksiyonu desteklediği için biyodizel üretiminin azalmasına neden olarak esterlerin tükenmesine ve sabun üretimine neden olabilmektedir [49]. En yüksek keten tohumu yağı metil ester veriminin 60 dk. sürede %92,16 ve keten tohumu yağı etil esterim veriminin 60 dk. sürede %89.83 olduğu tespit edilmiştir



Şekil 10. Reaksiyon süresinin keten tohumu metil ester ve etil ester verimi üzerine etkisi

3.2.5 Optimum koşulların değerlendirilmesi

Keten tohumu yağına NaOH kullanılarak metil alkol ve etil alkol olmak üzere iki farklı alkol eşliğinde katalizör kütlesi, alkol:yağ molar oranı, reaksiyon sıcaklığı ve reaksiyon süresi koşullarında klasik optimizasyon işlemi uygulanmıştır. Çalışmalar sonucunda her iki alkol için en yüksek biyodizel verimlerinin elde edildiği optimum reaksiyon koşulları Tablo 3'te verilmiştir.

Tablo 3. ME100 ve EE100 Biyodizel Yakıtların Optimum Reaksiyon Koşulları

Biyodizeller	Optimum reaksiyon koşulları				Verim (%)
	Katalizör miktarı (% wt.)	Alkol:Yağ molar oranı	Reaksiyon Sıcaklığı (°C)	Reaksiyon Süresi (dk.)	
ME100	0,6	5:1	60	60	92,16
EE100	0,6	8:1	30	60	89,83

Metil ester veriminin etil ester verimine göre %2,33'lük daha fazla verime sahip olduğu görülmektedir. Bunun nedeni etanoliz sırasında stabil emülsiyon oluşumudur. Metanolizde oluşan emülsiyonlar kolayca parçalanarak gliserol açısından zengin bir alt katman ve metil ester açısından zengin bir üst katman oluşturulmasıdır. Etil esterde, etanolde daha büyük polar olmayan grubun varlığı nedeniyle oluşan emülsiyonlar daha stabildir, bu durumda biyodizelin ayrılmasını ve saflaştırılmasını zorlaştırmaktadır [50]. Optimizasyon çalışmalarında elde edilen en yüksek verime sahip veriler ile 250 mL hacminde ME100-EE100 biyodizel üretilmiş ve karışım biyodizel yakıtlar elde edilmiştir. Karışım yakıtlar 40 mL cam kavanoz içerisinde yoğunluk, kinematik viskozite ve ısı değer tespiti için muhafaza edilmiştir. Saf motorin (B0) ve karışım biyodizel yakıtlar Şekil 11'de gösterilmiştir.



Şekil 11. Saf biyodizel yakıtlar (ME100-EE100), karışım biyodizel yakıtlar (ME20EE80-ME40EE60-ME60EE40-ME80EE20) ve saf dizel yakıt (B0)

3.2.6 Yakıt özelliklerinin tespiti

Yoğunluk

Yoğunluk birim hacim başına kütle olarak tanımlanır. Deneysel veriler ampirik doğrusal denklemle biyodizel karışımının bir fonksiyonu olarak ilişkilendirilmiştir. Ölçülen değerler kullanılarak regresyon analizinden elde edilen bu denklem yoğunluğun tahmin edilmesinde kullanılmıştır. Her bir yakıt ve karışım için ölçülen ve hesaplanan yoğunluk değerleri Tablo 4'te gösterilmiştir. Yoğunluk için biyodizel karışımının bir fonksiyonu olarak genel formu aşağıda Denklem (2)'de verilmiştir.

$$\rho = Ax + B \quad (2)$$

Burada; ρ yoğunluk (kg/m^3), A ve B katsayılar ve x biyodizel karışım oranıdır.

Tablo 4. Yakıtların hesaplanan ve ölçülen yoğunluk değerleri

Yakıtlar	Deneysel (kg/m ³)	Hesaplanan (kg/m ³)	Mutlak Hata	Hata (%)	Metanol (%)			Etanol (%)		
					A	B	R ²	A	B	R ²
B0	822.70	-	-	-						
EE100	885.85	-	-	-						
ME20EE80	887.72	887.67	0.048	0.0054	0.0888	885.96	0.997	0.0888	885.96	0.997
ME40EE60	889.61	889.49	0.116	0.0130						
ME60EE40	891.11	891.31	0.206	0.0231						
ME80EE20	893.14	893.13	0.002	0.0002						
ME100	894.96	-	-	-						

Biyodizel yoğunluğu EN 14214 standardına göre 15 °C'de 0,860 ile 0,900 g/cm³ aralığında belirlenmiştir. Bu çalışmada üretilen biyodizellerin yoğunlukları bu değerler arasındadır. Biyodizeller arasında etanol ile üretilen biyodizelin (EE100) yoğunluğu en düşük olanıdır ve metanol ile üretilen biyodizelin (ME100) yoğunluğu ise en yüksek olanıdır. Etanolün yoğunluğunun metanolün yoğunluğuna göre daha düşük olması bu farkı oluşturabilir. Dizel yakıt (B0) yoğunluğu biyodizellere göre daha düşüktür. Biyodizelin yoğunluğu çok daha fazla olmasına rağmen, enerji içeriği dizel yakıtı göre hem hacim hem de kütle bazında daha düşüktür. Böylece, motordan aynı gücü elde etmek için yanma odasına daha fazla yakıtın enjekte edilmesini gerektirmekte ve bu durumda yakıt tüketimini arttırmaktadır [41]. Tablo 4 incelendiğinde; katsayılar, R² ve regresyon analizinden hesaplanan yoğunluk değerleri, ölçülen yoğunluk değerleri, ölçülen ve hesaplanan yoğunluk değerleri arasındaki mutlak ve % hata gösterilmektedir. Karışım biyodizeller için ölçülen ve tahmin edilen değerler arasındaki maksimum hata %0,0231 ve R² ise 0,997 olarak tespit edilmiştir. Ölçülen ve tahmin edilen değerler arasında kayda değer bir uyum vardır.

Kinematik viskozite

Kinematik viskozite biyodizelin karakteristik ve temel fiziksel özelliğidir. Deneysel veriler, ampirik ikinci derece denklemle biyodizel karışımının bir fonksiyonu olarak ilişkilendirilmiştir. Lineer bir denklem verilere tam olarak uymadığından daha yüksek dereceli denklemlerin kullanılmasına ihtiyaç duyulmuştur. Ölçülen değerler kullanılarak regresyon analizinden elde edilen bu denklem kinematik viskozitenin tahmin edilmesinde kullanılmıştır. Her bir yakıt ve karışım için ölçülen ve hesaplanan kinematik viskozite değerleri Tablo 5'te verilmiştir. Kinematik viskozite için biyodizel karışımının bir fonksiyonu olarak genel formu aşağıda Denklem (3)'de verilmiştir.

$$\eta = Ax^2 + Bx + C \quad (3)$$

Burada, η kinematik viskozite (mm²/s), A, B ve C katsayılar ve x biyodizel karışım oranıdır. Kinematik viskozite değeri belirli bir aralıkta olmalıdır. Bu aralık 40 °C'de Avrupa ve Amerika standartlarına göre sırasıyla 3,5-5,0 mm²/s ve 1,9-6,0 mm²/s arasındadır. Tablo 5'de görüldüğü gibi biyodizellerin viskoziteleri 4,150-4,242 mm²/s aralığında değişmekte olup dizel yakıtınkinden daha yüksektir. ME100 yakıtın kinematik viskozite değeri EE100 kinematik viskozite değerinden %2,22 daha büyüktür. Yüksek viskozite değeri enjeksiyonda daha büyük damlacıklar oluşturma eğilimindedir ve bu da zayıf atomizasyona neden olur. Bu durum yakıt tüketimini, motor tortularını, enjektörlerin ve yakıt pompalarının aşınmasını, egzoz dumanını ve emisyonu artırır [51]. Öte yandan düşük yakıt viskozitesi sızıntıya ve yetersiz yağlamaya neden olabilir [52]. Tablo 5 incelendiğinde; katsayılar, R²

ve regresyon analizinden hesaplanan kinematik viskozite değerleri, ölçülen kinematik viskozite değerleri, ölçülen ve hesaplanan kinematik viskozite değerleri arasındaki mutlak ve % hata gösterilmektedir. Karışım biyodizeller için ölçülen ve tahmin edilen değerler arasındaki maksimum hata %0,022 ve R^2 ise 0,9901 olarak tespit edilmiştir.

Tablo 5. Yakıtların hesaplanan ve ölçülen kinematik viskozite değerleri

Yakıtlar	Deneysel (mm ² /s)	Hesaplanan (mm ² /s)	Mutlak Hata	Hata (%)	Metanol (%)				Etanol (%)			
					A	B	C	R ²	A	B	C	R ²
B0	2,810	-	-	-								
EE100	4,150	-	-	-								
ME20EE80	4,161	4,169	0,008	0,1923	} 1x10 ⁻⁵	-0,0021	4,2515	0,9901	} 1x10 ⁻⁵	-0,0004	4,2515	0,9901
ME40EE60	4,172	4,187	0,015	0,3595								
ME60EE40	4,184	4,206	0,022	0,5231								
ME80EE20	4,215	4,224	0,009	0,2135								
ME100	4,242	-	-	-								

Isıl değer

Isıl değer yakıttan elde edilen enerji miktarını gösterir. Biyodizel yakıtının kontrollü ve hesaplanmış koşullarda tamamen yakılması durumunda yanma sonucu açığa çıkan birim miktar içindeki biyodizel termal içeriğidir [41]. Deneysel veriler ampirik doğrusal denklemle biyodizel karışımının bir fonksiyonu olarak ilişkilendirilmiştir. Ölçülen değerler kullanılarak regresyon analizinden elde edilen bu denklem ısıl değer tahmin edilmesinde kullanılmıştır. Her bir yakıt ve karışım için ölçülen ve hesaplanan ısıl değerler Tablo 6'da gösterilmiştir. Isıl değer için biyodizel karışımının bir fonksiyonu olarak genel formu aşağıda Denklem (4)'de verilmiştir.

$$H = Ax + B \quad (4)$$

Burada; H ısıl değer (MJ/kg), A ve B katsayılar ve x biyodizel karışım oranıdır. Hem ASTM D6751 standardında hem de EN 14214 standardında ısıl değere ilişkin bir spesifikasyon içermemektedir. Önemli miktarda oksijen içeriğinden dolayı, tüm kaynaklardan elde edilen biyodizelin, petrol dizelinden yaklaşık %10 daha düşük kütle enerji içeriğine (MJ/kg) sahip olduğu genel olarak kabul edilmektedir [53]. Tablo 6'de görüldüğü gibi EE100 yakıtın ısıl değeri ME100 ısıl değerinden %0,54 daha fazladır. Yağ asidi etil esteri (FAEE), bir karbon ve iki hidrojen atomunun fazlalığı nedeniyle yağ asidi metil esterinden (FAME) daha yüksek bir ısıtma değeri gösterir. Genellikle bu özellik karbon atomları ile artar, doymamışlık derecesi ile azalır [54].

Tablo 6. Yakıtların hesaplanan ve ölçülen ısıl değerleri

Yakıtlar	Deneysel (MJ/kg)	Hesaplanan (MJ/kg)	Mutlak Hata	Hata (%)	Metanol (%)			Etanol (%)		
					A	B	R ²	A	B	R ²
B0	45,872	-	-	-						
EE100	40,091	-	-	-						
ME20EE80	40,042	40,0472	0,0052	0,0130	} -0,002	40,083	0,9989	} 0,002	39,883	0,9989
ME40EE60	40,003	40,0034	0,0004	0,0010						
ME60EE40	39,965	39,9596	0,0054	0,0135						
ME80EE20	39,921	39,9158	0,0052	0,0130						
ME100	39,872	-	-	-						

Tablo 6 incelendiğinde; katsayılar, R^2 ve regresyon analizinden hesaplanan ısıl değerler, ölçülen ısıl değerler, ölçülen ve hesaplanan ısıl değerleri arasındaki mutlak ve % hata gösterilmektedir. Saf biyodizeller ve karışım

biyodizeller için ölçülen ve tahmin edilen değerler arasındaki maksimum hata %0,013 ve R^2 ise 0,9989 olarak tespit edilmiştir.

IV. SONUÇLAR

Bu çalışmanın amacı, klasik optimizasyon tekniği sonucu en yüksek verim ile elde edilen keten tohumu yağı metil ve etil esterinin karıştırılması durumunda yoğunluk, viskozite ve ısı değerinin nasıl değiştiğini karakterize etmektir. Bu nedenle iki saf biyodizel, dört adet karışım biyodizel yakıt ve saf dizel yakıtın yoğunluk, viskozitenin ve ısı değerinin belirlenmiştir. Karışımların yoğunluk, viskozite ve ısı değerlerini tahmin etmek için ölçülen değerler kullanılarak doğrulanmış genelleştirilmiş ve ampirik denklemler oluşturulmuştur. Sonuçlara göre aşağıdaki çıkarımları yapmak mümkündür.

- Optimizasyon çalışmaları sonucunda %0,60 NaOH wt., 6:1 metanol/yağ molar oranı, 60°C reaksiyon sıcaklığı ve 60 dakika reaksiyon süresi koşullarında en yüksek keten tohumu yağı metil ester verimi %92,16, %0,60 NaOH wt., 8:1 etanol/yağ molar oranı, 30°C reaksiyon sıcaklığı ve 60 dk. reaksiyon süresi koşullarında maksimum keten tohumu yağı etil ester verimi %89,83 olarak tespit edilmiştir.
- Yakıt yoğunlukları arasında en düşük yoğunluk dizel yakıtı aittir. ME100 yakıtın yoğunluğu EE100 saf biyodizele göre daha yüksektir. Bu nedenle ME100 konsantrasyonunun artmasıyla karışımın yoğunluğu da artmaktadır. Dizel yakıtın viskozitesi biyodizellere göre daha düşüktür. EE100 yakıtın viskozitesi ME100 saf biyodizele göre daha düşüktür. Karışım içerisinde etanol biyodizelinin artışı yakıtın kinematik viskozitesini düşürmektedir. En yüksek ısı değeri dizel yakıtı aittir. EE100 yakıtının ısı değeri ME100 saf biyodizele göre daha yüksektir. Karışım içerisinde etanol biyodizelinin artışı yakıtın ısı değerini artırmaktadır.
- Karışım biyodizellerin yoğunluk, kinematik viskozite ve ısı değerleri için ölçülen ve tahmin edilen değerler arasındaki maksimum hata-belirlilik katsayısı sırasıyla %0,0231-0,997, %0,022-0,9901 ve %0,013-0,9989 olarak belirlenmiştir. Ölçülen ve tahmin edilen değerler arasındaki bağıntı kinematik viskozitede ikinci derece denklemle ilişkilendirilirken, yoğunluk ve ısı değeri lineer bir denklemle uyum sağlanmıştır.
- Keten tohumu yağı gerek biyodizel verimliliği gerekse yakıt özellikleri açısından toplumsal, çevresel ve finansal faydalara sahip olabilecek dizel ikame yakıtı olarak tanımlanabilir. Gelecekte üçlü yakıt karışımları (dizel + metil ester + etil ester) için yakıt özelliklerinin ampirik modelleri geliştirilebilir. Nanopartiküller dizel motor özelliklerinde önemli iyileşme göstermektedir. Bu üçlü karışımlara nanopartikül eklenerek dördümlü karışımların viskozitesi ve yoğunluğu izlenmelidir. Farklı hammaddelerden elde edilen metil ester ve etil esterlere farklı oranda karşılaştırılması bu araştırmanın gelecekteki kapsamı arasında düşünülebilir. Ayrıca yapay zeka ve makine öğrenimi ile birleştirilerek geliştirilebilir.

TEŞEKKÜR

TÜBİTAK 2209-A Üniversite Öğrencileri Araştırma Projeleri Destekleme Programı kapsamında verilen projeye desteğine teşekkür ederiz (Proje No: 1919B012212243).

KAYNAKLAR

1. Sodhi AK, Tripathi S, Kundu K (2017) Biodiesel production using waste cooking oil: a waste to energy conversion strategy. *Clean Technol Environ Policy* 19:1799-1807. <https://doi.org/10.1007/s10098-017-1357-6>
2. Budhraj N, Pal A, Mishra RS (2022) Parameter optimization for enhanced biodiesel yield from Linum usitatissimum oil through solar energy assistance. *Biomass Convers Biorefin* 1-16. <https://doi.org/10.1007/s13399-022-03649-w>
3. Ennetta R, Soyhan HS, Koyunoğlu C, Demir VG (2022) Current technologies and future trends for biodiesel production: a review. *Arab J Sci Eng* 47(12):15133-15151. <https://doi.org/10.1007/s13369-022-07121-9>
4. Zafar MW, Shahbaz M, Hou F, Sinha A (2019) From nonrenewable to renewable energy and its impact on economic growth: the role of research & development expenditures in Asia-Pacific Economic Cooperation countries. *J Clean Prod* 212:1166-1178. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.12.081>
5. Osman AI, Chen L, Yang M, Msigwa G, Farghali M, Fawzy S, Rooney DW, Yap PS (2023) Cost, environmental impact, and resilience of renewable energy under a changing climate: a review. *Environmental Chemistry Letters* 21(2):741-764. <https://doi.org/10.1007/s10311-022-01532-8>
6. Manimegalai V, Rukkumani V, Gayathri A, Pandiyan P, Mohanapriya V (2023) An Overview of Global Renewable Energy Resources, 2(2.4). In: Sailesh I, Anand N, Mohd N, Fadi A (eds) *Renewable Energy and AI for Sustainable Development*, CRC Press, Boca Raton, ss 2-5.
7. Islam A, Malek A, Teo SH, Marwani HM, Rahman MM, Asiri AM, Aziziur M, Khan R, Taufiq-Yap YH, Awwal MR (2023) Smart materials for CO₂ conversion into renewable fuels and emission reduction. *Sustain Mater Technol* e00636. <https://doi.org/10.1016/j.susmat.2023.e00636>
8. Puchakayala HC, Viswanathan A, Abrar I, Rajamohan N (2023) Maximizing the potential of biodiesel through nanoparticle assistance: A review of key factors affecting performance and emissions. *Sustain Energy Technol Assessments* 60, 103539. <https://doi.org/10.1016/j.seta.2023.103539>
9. Guo M, Jiang W, Ding J, Lu J (2022) Highly active and recyclable CuO/ZnO as photocatalyst for transesterification of waste cooking oil to biodiesel and the kinetics. *Fuel* 315, 123254. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2022.123254>
10. Silva Jr JL, Celestino MS, Taranto OP, Santana HS (2024) Smart scale-up of micromixers for efficient continuous biodiesel synthesis: A numerical study for process intensification. *Chem Eng Process: Process Intensif* 196, 109664. <https://doi.org/10.1016/j.cep.2024.109664>
11. Arora R, Nigha KS, Verma P, Wanchoo RK, Toor AP (2024) Microalgal synthesis of the biodiesel employing simultaneous extraction and esterification via heterogeneous catalyst. *J Indian Chem Soc* 101(2), 101123. <https://doi.org/10.1016/j.jics.2024.101123>
12. Brahma S, Nath B, Basumatary B, Das B, Saikia P, Patir K, Basumatary S (2022) Biodiesel production from mixed oils: A sustainable approach towards industrial biofuel production. *Chem Eng J Adv* 10, 100284. <https://doi.org/10.1016/j.ceja.2022.100284>
13. Basumatary SF, Patir K, Das B, Saikia P, Brahma S, Basumatary B, Basumatary S (2022) Production of renewable biodiesel using metal organic frameworks based materials as efficient heterogeneous catalysts. *J Clean Prod* 358, 131955. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2022.131955>
14. Qamar OA, Jamil F, Hussain M, Bae S, Inayat A, Shah NS, Waris A, Akhter P, Kwon EE, Park YK (2023) Advances in synthesis of TiO₂ nanoparticles and their application to biodiesel production: A review. *Chem Eng J* 460, 141734. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2023.141734>
15. Dwivedi G, Jain S, Shukla AK, Verma P, Verma TN, Saini G (2022) Impact analysis of biodiesel production parameters for different catalyst. *Environ Develop Sustain* 1-21. <https://doi.org/10.1007/s10668-021-02073-w>
16. Lam MK, Lee KT (2011) Mixed methanol-ethanol technology to produce greener biodiesel from waste cooking oil: A breakthrough for SO₄²⁻/SnO₂-SiO₂ catalyst. *Fuel Process Technol* 92(8). <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2011.04.012>
17. Arzamendi G, Campo I, Arguinarena E, Sánchez M, Montes M, Gandía LM (2007) Synthesis of biodiesel with heterogeneous NaOH/alumina catalysts: comparison with homogeneous NaOH. *Chem Eng J* 134(1-3): 123-130. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2007.03.049>
18. Musa IA (2016) The effects of alcohol to oil molar ratios and the type of alcohol on biodiesel production using transesterification process. *Egypt J Pet* 25(1):21-31. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ejpe.2015.06.007>
19. Sanli H, Alptekin E, Canakci M (2019) Production of fuel quality ethyl ester biodiesel: 1. Laboratory-scale optimization of waste frying oil ethanolsis, 2. Pilot-scale production with the optimal reaction conditions. *Waste Biomass Valori* 10:1889-1898. <https://doi.org/10.1007/s12649-018-0195-z>

20. Aslan V, Eryılmaz T (2020) Polynomial regression method for optimization of biodiesel production from black mustard (*Brassica nigra* L.) seed oil using methanol, ethanol, NaOH, and KOH. *Energy* 209, 118386. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2020.118386>
21. Ramírez-Verduzco LF, Hernández-Sánchez MJ (2024) Group contribution method for predicting viscosity of alkyl esters and biodiesel. *Fuel* 357, 129666. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2023.129666>
22. Corach J, Colman M, Sorichetti PA, Romano SD (2017) Kinematic viscosity of soybean biodiesel and diesel fossil fuel blends: Estimation from permittivity and temperature. *Fuel* 207:488-492. <http://dx.doi.org/10.1016/j.fuel.2017.06.102>
23. Sarin A, Sharma N, Devgan K, Singh M (2021) Study of kinematic viscosity and density of biodiesels exposed to radiations. *Mater Today Proc*, 46:5516-5522. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.09.257>
24. Ferreira AG, Talvera-Prieto NMC, Portugal AA, Moreira RJ (2021) Models for predicting viscosities of biodiesel fuels over extended ranges of temperature and pressure. *Fuel* 287, 119544. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2020.119544>
25. Gülüm M, Bilgin A (2017) Measurements and empirical correlations in predicting biodiesel-diesel blends' viscosity and density. *Fuel* 199:567-577. <http://dx.doi.org/10.1016/j.fuel.2017.03.001>
26. Bhuiya MMK, Rasul MG, Khan MMK, Ashwath N, Azad AK, Hazrat MA (2016) Prospects of 2nd generation biodiesel as a sustainable fuel–Part 2: Properties, performance and emission characteristics. *Renew Sustain Energy Rev* 55:1129-1146. <http://dx.doi.org/10.1016/j.rser.2015.09.086>
27. Ramírez-Verduzco LF, Rodríguez-Rodríguez JE, del Rayo Jaramillo-Jacob A (2012) Predicting cetane number, kinematic viscosity, density and higher heating value of biodiesel from its fatty acid methyl ester composition. *Fuel* 91(1):102-111. <http://dx.doi.org/10.1016/j.fuel.2011.06.070>
28. Sajjadi B, Raman AAA, Arandiyan H (2016) A comprehensive review on properties of edible and non-edible vegetable oil-based biodiesel: Composition, specifications and prediction models. *Renew Sustain Energy Rev* 63:62-92. <http://dx.doi.org/10.1016/j.rser.2016.05.035>
29. Bukkarapu KR, Krishnasamy A (2022) Predicting engine fuel properties of biodiesel and biodiesel-diesel blends using spectroscopy based approach. *Fuel Process Technol* 230, 107227. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2022.107227>
30. Mujtaba MA, Kalam MA, Masjuki HH, Razzaq L, Khan HM, Soudagar MEM, Gul M, Ahmed W, Raju VD, Kumar R, Ong HC (2021) Development of empirical correlations for density and viscosity estimation of ternary biodiesel blends. *Renew Energy* 179:1447-1457. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2021.07.121>
31. Pham, MT, Hoang AT, Le AT, Al-Tawaha ARMS, Dong VH, Le VV (2018) Measurement and prediction of the density and viscosity of biodiesel blends. *Int J Technol* 9(5):1015-1026
32. Wang L, Wang H, Fan J, Han Z (2023) Synthesis, catalysts and enhancement technologies of biodiesel from oil feedstock–A review. *Sci Total Environ*, 903, 166982. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2023.166982>
33. Şahin S, Ögüt H (2018) Investigation of the effects of linseed oil biodiesel and diesel fuel blends on engine performance and exhaust emissions. *Int J Automot Eng Technol* 7(4):149-157
34. Danish M, Ahmad T, Ayoub M, Geremew B, Adeloju S (2020) Conversion of flaxseed oil into biodiesel using KOH catalyst: Optimization and characterization dataset. *Data Brief* 29, 105225. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2019.03.036>
35. Etim AO, Musonge P, Eloka-Eboka AC (2022) Process optimization of bio-alkaline catalysed transesterification of flax seed oil methyl ester. *Sci Afr* 16, e01275. <https://doi.org/10.1016/j.sciaf.2022.e01275>
36. Sanli H, Alptekin E, Canakci M (2019) Production of fuel quality ethyl ester biodiesel: 1. Laboratory-scale optimization of waste frying oil ethanolysis, 2. Pilot-scale production with the optimal reaction conditions. *Waste Biomass Valor* 10:1889-1898. <https://doi.org/10.1007/s12649-018-0195-z>
37. Farokhnia, A., Jokar, S. M., Parvasi, P., & Kim, A. S. (2022). A novel design for biodiesel production from methanol+ mutton bone fat mixture. *Biotechnol Biofuels Bioprod* 15(1), 130. <https://doi.org/10.1186/s13068-022-02229-4>
38. Sebayang AH, Ideris F, Silitonga AS, Shamsuddin AH, Zamri MFMA, Pulungan MA, Siahaan S, Alfansury, M, Kusumo F, Milano J (2023) Optimization of ultrasound-assisted oil extraction from *Carica candamarcensis*; A potential Oleaginous tropical seed oil for biodiesel production. *Renew Energy*, 211: 434-444. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2023.04.099>
39. Sun X, Opulencia MJC, Alexandrovich TP, Khan A, Algarni M, Abdelrahman A (2022). Modeling and optimization of vegetable oil biodiesel production with heterogeneous nano catalytic process: Multi-layer perceptron, decision regression tree, and K-Nearest Neighbor methods. *Environmental Technology & Innovation* 27, 102794
40. Noipin K, Kumar S (2015) Optimization of ethyl ester production assisted by ultrasonic irradiation. *Ultrason Sonochem* 22:548-558. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ultsonch.2014.07.019>

41. Alptekin E, Canakci M (2008) Determination of the density and the viscosities of biodiesel–diesel fuel blends. *Renew Energy* 33(12):2623-2630. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2008.02.020>
42. Krishnamurthy KN, Sridhara SN, Kumar CA (2018) Synthesis and optimization of *Hydnocarpus wightiana* and dairy waste scum as feed stock for biodiesel production by using response surface methodology. *Energy* 153:1073-1086. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2018.04.068>
43. Aslan V (2023) Fuel characterization, engine performance characteristics and emissions analysis of different mustard seed biodiesel: An overview. *J Biotech* 370:12-30. <https://doi.org/10.1016/j.jbiotec.2023.05.006>
44. Reyero I, Arzamendi G, Zabala S, Gandía LM (2015) Kinetics of the NaOH-catalyzed transesterification of sunflower oil with ethanol to produce biodiesel. *Fuel Process Technol* 129:147-155. <http://dx.doi.org/10.1016/j.fuproc.2014.09.008>
45. Eze VC, Harvey AP, Phan AN (2015) Determination of the kinetics of biodiesel saponification in alcoholic hydroxide solutions. *Fuel* 140:724-730. <http://dx.doi.org/10.1016/j.fuel.2014.10.001>
46. Sultana S, Khalid A, Ahmad M, Zuhairi AA, Teong LK, Zafar M, Hassan FU (2014) The production, optimization, and characterization of biodiesel from a novel source: *Sinapis alba* L. *Int J Green Energy* 11(3):280-291. <https://doi.org/10.1080/15435075.2013.772520>
47. Muthukumar C, Praniash R, Navamani P, Swathi R, Sharmila G, Kumar NM (2017) Process optimization and kinetic modeling of biodiesel production using non-edible *Madhuca indica* oil. *Fuel* 195:217-225. <http://dx.doi.org/10.1016/j.fuel.2017.01.060>
48. Valle PW, Rezende TF, Souza RA, Fortes IC, Pasa VM (2009) Combination of fractional factorial and Doehlert experimental designs in biodiesel production: Ethanolysis of *Raphanus sativus* L. var. *oleiferus* stokes oil catalyzed by sodium ethoxide. *Energy and Fuels* 23(10):5219-5227. <https://doi.org/10.1021/ef900468p>
49. Silitonga AS, Masjuki HH, Ong HC, Yusaf T, Kusumo F, Mahlia TMI (2016) Synthesis and optimization of *Hevea brasiliensis* and *Ricinus communis* as feedstock for biodiesel production: A comparative study. *Ind Crops Prod* 85:274-286. <http://dx.doi.org/10.1016/j.indcrop.2016.03.017>
50. Nain P, Jaiswal SK, Prakash NT, Prakash R, Gupta SK (2020) Influence of acyl acceptor blends on the ester yield and fuel properties of biodiesel generated by whole-cell catalysis of cottonseed oil. *Fuel* 259, 116258. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2019.116258>
51. Folayan AJ, Anawe PAL, Aladejare AE, Ayeni AO (2019) Experimental investigation of the effect of fatty acids configuration, chain length, branching and degree of unsaturation on biodiesel fuel properties obtained from lauric oils, high-oleic and high-linoleic vegetable oil biomass. *Energy Rep* 5:793-806. <https://doi.org/10.1016/j.egyr.2019.06.013>
52. Ghazali WNMW, Mamat R, Masjuki HH, Najafi G (2015) Effects of biodiesel from different feedstocks on engine performance and emissions: A review. *Renew Sustain Energy Rev* 51:585-602. <http://dx.doi.org/10.1016/j.rser.2015.06.031>
53. Hoekman SK, Broch A, Robbins C, Cenicerros E, Natarajan M (2012) Review of biodiesel composition, properties, and specifications. *Renew Sustain Energy Rev* 16(1):143-169. <http://dx.doi.org/10.1016/j.rser.2011.07.143>
54. Llamas A, Al-Lal AM, García-Martínez MJ, Ortega MF, Llamas JF, Lapuerta M, Canoira L (2017) Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) produced in the combustion of fatty acid alkyl esters from different feedstocks: Quantification, statistical analysis and mechanisms of formation. *Sci Total Environ* 586:446-456. <http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.01.180>



Original Paper

Journal of Innovative Engineering and Natural Science

(Yenilikçi Mühendislik ve Doğa Bilimleri Dergisi)

<https://dergipark.org.tr/en/pub/jiens>

Void ratio determination in soil using time domain reflectometry

Erdinç Keskin^{a,*}, Sami Arsoy^b

^aKırklareli University, Engineerin Faculty, Department of Civil Engineering, Kırklareli, 39100, Turkey.

^bKocaeli University, Engineerin Faculty, Department of Civil Engineering, Kocaeli, 41001, Turkey.

ARTICLE INFO

Article history:

Received 20 April 2024

Received in revised form 29 May 2024

Accepted 16 June 2024

Available online

Keywords:

TDR

Void ratio

Sandy soil

Water content

Dielectric constant

ABSTRACT

In geotechnical engineering, the void ratio stands out as a critical parameter that is closely related to several essential soil properties, including permeability, compressibility, settlement and bearing capacity. Accurate and rapid determination of this key parameter is therefore essential. Traditional methods involve assessing the properties of soil samples taken from the field using simple laboratory techniques. However, determining the void ratio requires the determination of parameters such as soil water content and specific gravity. Whilst these parameters can be determined using straightforward methods, their determination in civil engineering typically takes place over an extended period. Consequently, there is a tendency to explore alternative methods for delineating specific physical properties of soils. While some methods provide direct results, such as nuclear methods, others provide results indirectly through correlations using techniques such as drilling. Due to technological advances and the increased importance of time as a critical economic parameter, there is an increasing demand for fast and reliable methods. Accordingly, Time Domain Reflectometry (TDR), which is widely used in electrical engineering, has begun to find application in civil engineering. In this study, research is carried out to determine the void ratio, a key parameter in soil mechanics, using the TDR method. Experiments were therefore carried out on samples prepared in the laboratory with different void ratios, and the void ratios of the soils were then determined using the TDR method. The results of this study suggest that the TDR method could serve as an alternative approach for determining the void ratio of soils.

I. INTRODUCTION

The void ratio, as an index property of soil, is one of the basic parameters in many important engineering problems such as bearing capacity, consolidation, stability and permeability of soil [1-3]. Therefore, it is very important to determine the void ratio of a soil accurately and quickly. Traditionally, the preferred method for determining the void ratio is to subject the field boring samples to a series of tests in geotechnical laboratories and then determine the void ratio by simple calculations. However, in cohesive soils this method can easily be used to take undisturbed soil samples, whereas in granular soils it can be very laborious and costly. Therefore, the void ratio of granular soils is generally estimated using empirical relationships established from in-situ measurements and measurements obtained from tests such as SPT, CPT, etc.. However, these methods are affected by changes in the soil grain diameter and may occasionally give inaccurate results [4-6]. Another method can be listed as geophysical methods. According to geophysical methods, void ratio can be estimated by using shear wave velocity and surface wave velocity [7-13].

As these methods are in some cases inadequate, new methods need to be developed. To this end, it is considered appropriate to investigate the applicability of TDR, which uses radar logic to locate the points where cable damage occurs. It first became an accepted technique for cable testing in the 1930s. The physical principles are simple. The electromagnetic signal sent along a known transmission line will not be reflected if there is no change in

*Corresponding author. Tel.: +90-532-344-8173; e-mail: erdinckeskin@klu.edu.tr

impedance. If there is an impedance difference on the line, i.e. if there is a discontinuity in the transmission line, part of the signal will be reflected from that point. By using the reflected signal, this technique can be used to find the location and extent of the damage [14]. The method is currently used in a wide range of applications in fields such as geotechnics, hydrology, construction, agriculture, materials testing and aviation [15]. TDR is effective for monitoring landslides by detecting shear planes in slopes [16-17], as well as for scour monitoring [18-19], monitoring of stream and drainage stages [20], monitoring ballast fouling [21], measuring water content in railway subgrades [22], assessing compaction quality by measuring soil saturation [23], and measuring water content during continuous desiccation and intact conditions [24].

The TDR method has been used in geotechnical engineering for the last 30 years as a method of indirectly determining water content from the dielectric properties of soils. Apart from the TDR method, there are other methods such as Amplitude Domain Reflectometry (ADR) and Frequency Domain Reflectometry (FDR), whose basic approach is to determine the dielectric coefficient of the soil [25]. Among these methods, only TDR directly determines the velocity of the signal, while ADR solely measures the amplitude of the reflected signal. The basic logic of these methods is based on the determination of the velocity of an electromagnetic wave passing through the soil by means of metal rods buried in the soil. The speed at which the electromagnetic wave travels through the soil depends on the dielectric coefficient of the soil. As the dielectric coefficient increases, the speed of transmission slows down [26]. Soil is a composite structure consisting of air, minerals, organic particles and water. Soil components have different dielectric coefficients, air has a value of 1, water has a value of 80 and grains have a value between 2 and 4. The fact that the dielectric coefficient of water is considerably higher than the others means that the dielectric coefficient measured in soil, which is actually a soil-water-air mixture, is largely related to the amount of water. The water content of soils can be determined using empirical relations established by laboratory studies of the soil whose dielectric coefficient is being determined [27].

Jones et al. (2002) highlighted TDR as an accurate and automated technique for assessing water content and electrical conductivity in porous media. They explained how water content is determined from dielectric permittivity, while electrical conductivity is inferred from TDR signal attenuation. The influence of clay and organic matter on water binding and the need for individual calibration were discussed. It also highlighted the versatility of TDR probe configurations for specific site and media requirements. It also highlighted advances in TDR technology and other dielectric methods, suggesting the potential for cost-effective and accurate determination of various properties beyond water and solute content in porous media [28].

Soil moisture content and density have a significant effect on pavement performance, particularly under cyclic traffic loads. TDR provides a non-destructive approach to assessing both moisture content and density. Byuhan et al (2020) performed laboratory TDR measurements under varying conditions and developed theoretical formulations correlating voltage drop and electrical conductivity. These formulations were validated against field data, demonstrating satisfactory accuracy. The calibrated models facilitate routine performance monitoring and contribute to a better understanding of material behavior, such as road rutting [29].

Bittelli et al. (2021) introduced a novel algorithm integrated into TDR software to effectively measure soil bulk density. Their method, tested on samples with different textural properties, showed an accuracy between 1 and 3%. The algorithm allows the simultaneous measurement of density and soil water content, using automated methodology and non-linear least-squares optimization to analyze multiple waveforms. Dielectric mixing models

gave the most accurate results for deriving soil water content from electrical permittivity. The robustness of the method makes it suitable for field monitoring applications [30].

Fu et al. (2021) developed a method for estimating soil water retention curves (SWRCs) using bulk soil electrical conductivity (σ) as a proxy for water content. Their approach uses the van Genuchten model parameters m and α , which are derived from σ measurements at saturated and residual water contents, together with intermediate water content measurements. Thermo-time domain reflectometry sensors were used to measure σ and water content (θ) simultaneously. SWRCs were estimated for different soils and compared favorably with direct SWRC measurements, demonstrating the accuracy of the σ -based method [31].

Yu and Drnevich (2004) proposed a novel method for assessing soil water content and dry density using a single TDR test, offering improvements over ASTM D6780. Their method involves the simultaneous measurement of apparent dielectric constant and bulk electrical conductivity on the same soil sample, with calibration equations correlating these parameters with gravimetric soil water content and dry density. This approach compensates for temperature effects and provides a fast, automated test of about 3 minutes, making it suitable for both laboratory and in-situ applications, providing an efficient tool for construction quality control [32].

Zhang et al. (2023) investigated the shrink-swell behavior of clayey soils, which is crucial for understanding their impact on agricultural and engineering projects. They introduced a thermo-time domain reflectometry technique for in-situ monitoring of soil shrinkage-swelling dynamics and hydrothermal regimes during wet-dry cycles. Field experiments on two clayey soils showed significant volume changes, with the thermo-TDR method providing accurate bulk density measurements compared to independent core sampling and ruler image processing methods. The technique also allowed consistent monitoring of soil shrinkage curves and water retention areas, demonstrating its reliability for continuous in-situ assessment of soil shrinkage-swell processes, with implications for future comprehensive soil transport models [33].

Leao et al. (2020) conducted a study focusing on water management in agricultural areas of tropical savannas, where low rainfall and prolonged droughts necessitate efficient irrigation practices. TDR sensors evaluated for estimation of soil water content in different soil types commonly found in the Brazilian savannah. The study investigated different calibration equations considering soil properties such as bulk density, organic matter, clay content and magnetic materials. The results showed that a single logarithmic calibration equation performed best across all soils, with no significant influence of bulk density, clay content, organic matter or magnetic permeability on the calibration equations [34].

Lee and Yoon (2020) presented a novel method for measuring hydraulic conductivity using TDR. They established a theoretical relationship between the dielectric constant obtained from TDR and hydraulic conductivity, demonstrating its potential as an alternative approach to conventional methods. Their method, validated by various experiments, showed a high similarity to results obtained from traditional constant head experiments, confirming its reliability and effectiveness in determining hydraulic conductivity by TDR [35].

Yoon and Lee (2010) conducted a study aimed at estimating elastic moduli and void ratios using compressional and shear wave velocities and electrical resistivity measured by a field velocity resistivity probe (FVRP). They used piezoelectric and bending elements installed on the tip of the FVRP frame to measure waves and electrical resistivity. Tests were carried out in various soil mixtures in both controlled and field conditions. The data collected

was used to determine Young's moduli and void ratios, showing promising potential for the FVRP to accurately assess soil properties [36].

The importance of accurate and rapid determination of void ratio under field conditions is obvious. Given the varying advantages and disadvantages of existing methods, it is essential to estimate void ratio quickly and innovatively. This study aims to investigate the potential of using TDR, which has previously been used for a variety of purposes, as a rapid and reliable tool for determining void ratio in soil. Experiments were carried out on two different soil samples to assess the feasibility of the TDR method. The void ratios of the soils were determined using both conventional methods and TDR. The values obtained were then compared to evaluate the effectiveness of the method.

II. MATERIALS AND METHOD

2.1 Materials

As part of the experimental study, soil samples from two different quarries in Kocaeli are used. The proportions of gravel, sand and fine grains in the soil are determined by sieve analysis tests carried out on the materials brought to the laboratory and are presented in Table 1. As seen in Table 1, three of the soil samples are classified as poorly graded sand (SP), while the other soil sample is classified as silty sand (SM).

Table 1. Percentages of gravel, sand, and clay+silt in utilized soils

Soil Classification	Gravel (%)	Sand (%)	Clay + Silt (%)
SP	9	86	5
SM	0	90	10

2.2 Methods

The study began with the procurement of soil samples to be used in the experimental study. The relationship between the dielectric constant - volumetric water content - void ratio of the soil was then established theoretically. The accuracy of this theoretical relationship was investigated experimentally. The flow chart of the study is shown in Figure 1.

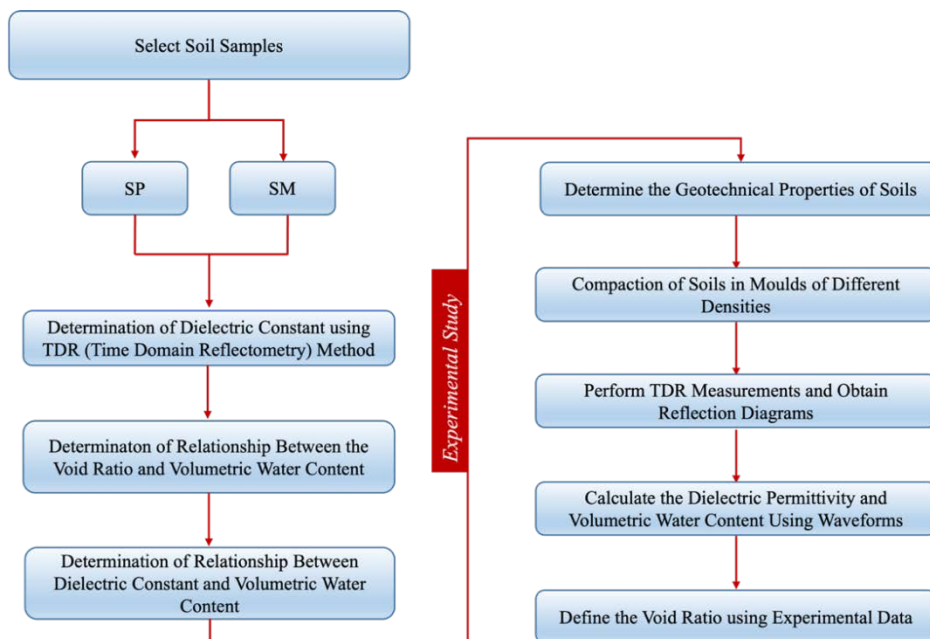


Figure 1. Flow diagram of the study

2.2.1. Determination of the dielectric constant of soils using the TDR method

In TDR reflection forms, two different reflections occur. The first reflection occurs at the air-soil interface and the second reflection occurs at the end of the TDR probe [32]. Topp et al (1980) showed that the apparent permittivity is related to the velocity of an electromagnetic wave along the transmission line. The relationship between the apparent velocity of the electromagnetic wave and the dielectric constant is given by equation (1) [37].

$$v = \left(\frac{c}{\sqrt{K_a}} \right) \tag{1}$$

Where v is the apparent velocity of propagation and c is the speed of light. The apparent velocity of propagation is related to the travel time between the reflection points. This relationship is given in equation (2).

$$v = \left(\frac{2L}{t} \right) \tag{2}$$

Where t is the time taken for the reflected signal to travel between the start and end points of the probe in the soil and L is the length of the probe in the soil. Combining equations (1) and (2), the dielectric constant can be expressed as in equation (3).

$$K_a = \left(\frac{ct}{2L} \right)^2 \tag{3}$$

In this equation, the term $\left(\frac{ct}{2}\right)$ is defined as the apparent length (L_a) (Baker and Allmaras, 1990) [38]. Therefore, equation 3 can be defined as follows:

$$K_a = \left(\frac{L_a}{L_p}\right)^2 \tag{4}$$

The dielectric constant is defined as the ratio of the apparent length (L_a) to the actual length (L_p) of the probe, where L_a is the measured length and L_p is the physical length of the probe. The apparent length is determined using the TDR reflection form. For this method to be effective, it is essential that the start and end points of the probe are identified in the reflection form. Two different techniques have been proposed to identify these critical points. The first, introduced by Topp et al (1982), is the tangent method, while the second, introduced by Baker and Allmaras (1990), is the derivative method [38-39].

According to the "tangent" method proposed by Topp et al. (1982) for determining the positions of the points considered as the beginning and end of the probe, the beginning point is defined as the intersection of the tangents drawn on the horizontal and vertical arms before and after the first diffraction of the reflection curve. The end point is defined as the intersection of the tangents drawn on the horizontal and vertical arms before and after the diffraction occurring at the end of the reflection curve. These determined start and end points are interpreted as the points where the probe contacts the ground and the end point of the probe respectively. In addition, the time elapsed between these two points is considered as the time "t" [39]. Figure 2 shows graphically how the Tangent method can be used.

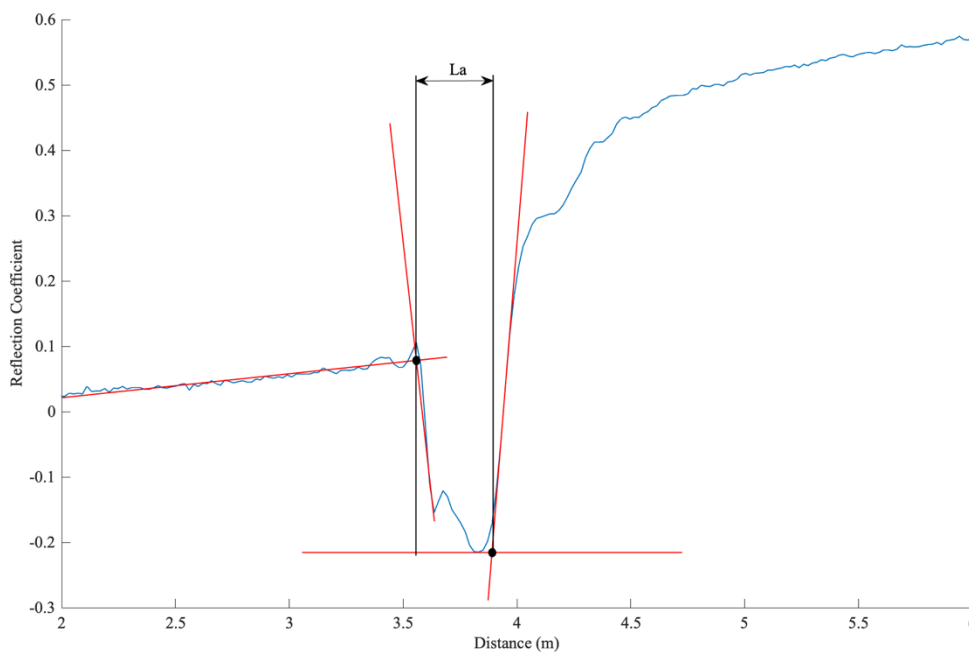


Figure 2. Graphical representation of the tangent method

Another method, known as the "derivative method", was developed by Baker and Allmaras (1990). In this approach, the derivative of the TDR record with respect to time is taken. Two tangents are then drawn from two points on the TDR record corresponding to the maximum and minimum values of the derivative, with the slopes of these tangents representing the values of the derivative at those specific points. Horizontal tangents passing through the maximum and minimum values of the TDR record are then intersected with the two tangents previously drawn. This process determines the start and end points of the probe [38]. Figure 3 shows graphically how the derivative method can be used.

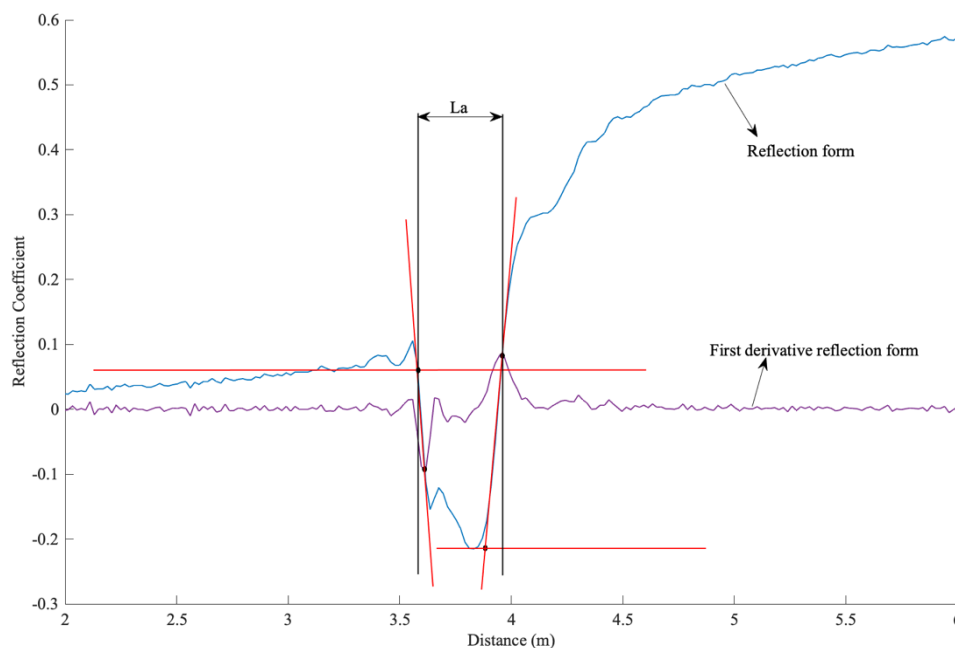


Figure 3. Graphical representation of the derivative method

2.2.2. Relationship between dielectric constant and volumetric water content

While the measurement of dielectric constant and the subsequent calculation of water content from this value has become common in recent years, the earliest studies on the subject date back to 1939, as noted by Patterson and Smith (1980) [40]. Despite numerous attempts to determine water content from the dielectric constant during the 1960s and 1970s, no significant results were obtained, as reported by Davis and Annan (1977) [41].

The frequency range of the TDR device, originally designed for cable testing, is significant due to the frequency dependence of the dielectric constant. Topp et al. (1980) demonstrated that the dielectric constant can be accurately determined in the low-frequency range (1-1000 MHz) [37].

The dielectric constant is composed of two components: the real part and the imaginary part. The imaginary part is referred to as the dielectric loss, which occurs along the transmission line, as noted by Davis and Annan (1977) [41]. Topp et al. (1980) have demonstrated that the dielectric loss, representing the imaginary part of the dielectric constant, is negligible when measuring water content [37].

According to Topp et al. (1980), there is a third-order relationship between volumetric water content and dielectric constant, which is expressed in Equation (5) [37].

$$\theta = 4.3 \times 10^{-6} K_a^3 - 5.5 \times 10^{-4} K_a^2 + 2.92 \times 10^{-2} K_a - 5.3 \times 10^{-2} \quad (5)$$

In this context, θ represents the volumetric water content and K_a denotes the dielectric constant. The correlation established by Topp et al. (1980) has been corroborated by various studies conducted by Dasberg and Dalton (1985), Heimovaara (1994), Roth et al. (1992), and Zeglin et al. (1992) [42-45].

Equation (6) defines volumetric water content as the proportion of water volume within the soil to the total soil volume.

$$\theta = \frac{V_w}{V} \quad (6)$$

Topp et al.'s (1980) equation is generally accurate, but some studies indicate that it may produce inaccurate results for organic soils and clayey soils with a high proportion of fine materials. Roth et al. (1992), Dobson et al. (1985), and Dirksen and Dasberg (1993) have all suggested this [44,46,47].

Ledieu et al. (1986) and Alharti and Lange (1987) presented findings that demonstrate a linear correlation between volumetric water content and the square root of the dielectric constant, as expressed in Equation (7) [48-49].

$$\theta = a + b\sqrt{K_a} \quad (7)$$

In this context, the calibration coefficients, a and b , are specified by Ledieu et al. (1986) as $a=1.545$ and $b=8.787$, and by Alharti and Lange (1987) as $a=1.59$ and $b=7.83$ [48-49].

Furthermore, Ledieu et al. (1986) introduced a new equation that considers the dry density of the soil, which affects the water content. The proposed equation is outlined in Equation (8) [48].

$$\sqrt{K_a} = a\rho + b\theta + c \quad (8)$$

The equation (9) details the calibration coefficients $a=0.297$, $b=8.79$, and $c=1.344$, where ρ represents the dry density of the soil.

Ferre et al. (1996), Malicki et al. (1996), and Yu et al. (1997) have introduced a similar linear equation to Equation (8) in their respective studies [50-52].

$$\theta = b'\sqrt{K_a} + a' \quad (9)$$

The calibration coefficients a' and b' are determined through regression analysis, as shown in Equation (10). Malicki et al. (1996) argued that combining the dielectric constant and the dry density of the soil improves accuracy in determining water content, rather than relying solely on the dielectric constant [51].

$$\theta = \frac{K_a^{0.5} - 0.819 - 0.618\rho + 0.159\rho}{7.17 + 1.18\rho} \quad (10)$$

Arsoy et al. (2013) investigated the suitability of these methods using 17 different sand samples. The study showed that the models perform well when calibrated for specific soil types [53].

2.2.3. Relationship between volumetric water content and void ratio

Equation (11) defines the void ratio as the ratio of the volume of voids to the volume of solids in the soil.

$$e = \frac{V_w + V_a}{V_s} \quad (11)$$

Equation (12) defines porosity as the ratio of the volume of voids to the total volume.

$$n = \frac{V_w + V_a}{V} \quad (12)$$

Using the equations given in Equation 11 and Equation 12, it is possible to write the void ratio and porosity values in terms of each other. Equations for void ratio and porosity in terms of each other are given in Equations 13 and 14 respectively.

$$e = \frac{n}{1-n} \quad (13)$$

$$n = \frac{e}{1+e} \quad (14)$$

Equations 15 and 16 outline how to express the void ratio and porosity of fully saturated soil, which occurs when all voids are filled with water, corresponding to 100% saturation.

$$e = \frac{V_w}{V_s} \quad (15)$$

$$n = \frac{V_w}{V} \quad (16)$$

The volumetric water content is defined as the ratio of the volume of water in the soil to the entire volume of the soil. Since porosity is the ratio of the voids in the soil to the entire volume of the soil, 100% water saturation of the soil means that all voids in the soil are filled with water. Consequently, this establishes an equivalence between the porosity of the soil in a water-saturated state and the volumetric water content of the same soil under saturated conditions. This correlation becomes evident upon examination of Equation 6 and Equation 16. Therefore, when the soil is saturated with water, it is appropriate to assert the following expressions as given by Equation 17 and Equation 18.

$$\theta = n \quad (17)$$

$$\theta = \frac{e}{1+e} \quad (18)$$

Writing the void ratio in terms of volumetric water content in the above equation yields Equation 19.

$$e = \frac{\theta}{1-\theta} \quad (19)$$

2.2.4. Experimental Study

The relationships between the dielectric constant and the volumetric water content of the soil samples were investigated using the TDR reflection form. For this purpose, all soil samples were mixed homogeneously by adding water in certain proportions. The homogeneously mixed soil samples were compacted in standard compaction molds by applying standard compaction energy. In order to find the water content of the compacted samples, two test samples were taken from the samples compacted in the molds and the water contents were calculated with the help of an oven. In addition, in order to find the weight of the soil sample compacted in the mold, the compaction mold was weighed before and after the soil sample was compacted in the mold.

The reflection-distance graphs for the soil samples were obtained using a probe inserted into the soil, connected to a TDR 100 device, and analyzed with the PCTDR program on a computer. Figure 4 provides a schematic of the measurement system.

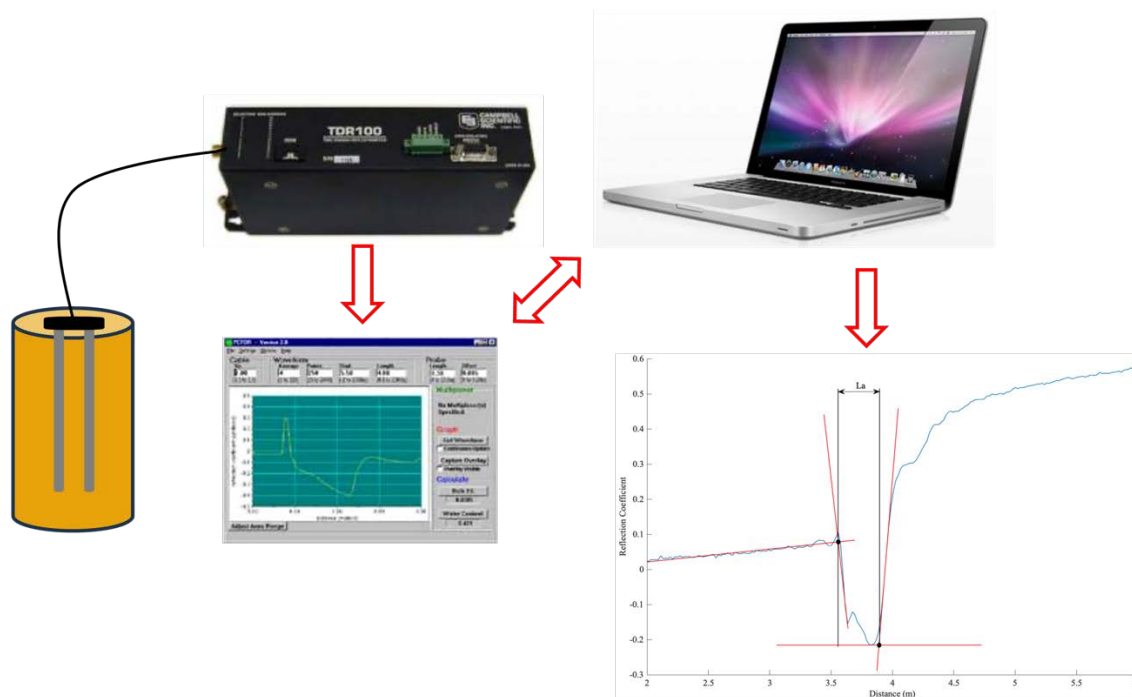


Figure 4. Schematic diagram of the measurement system

A Campbell Scientific TDR100 was used for the measurements. After the signal sent by the TDR100 device was reflected from the soil, it was transmitted to the computer via an RS232 cable and the reflection form was displayed using the PCTDR software. The reflection form displayed in the PCTDR program was taken as digital data and processed using a Matlab code developed as part of the study.

As part of the study, the start and end points of the probe placed in the ground were determined using the tangent and derivative methods. After determining the distance between the start and end points of the probe, i.e. the apparent length of the probe, the dielectric coefficient was calculated using equation 4. The dielectric coefficients were calculated using both methods and the relationship between the dielectric coefficients and the volumetric water content was analyzed using the models of Topp et al. (1980) and Leideu et al. (1986).

Void ratios of soils were determined using dielectric constants and volumetric water content values calculated using TDR reflection forms. The determined void ratios were compared with those calculated by the classical method and the accuracy of the method was investigated.

III. RESULTS AND DISCUSSIONS

3.1 Determination of Geotechnical Properties of Soils

Sieve analysis experiments were carried out to determine the particle size distribution curves of the soil samples. The resulting curves, obtained from three replicates of sieve analysis experiments carried out on both SP and SM samples, are shown in Figure 5. Figure 5(a) shows the grain distribution curves for the SP sample, while Figure 5(b) shows the grain distribution curves for the SM sample.

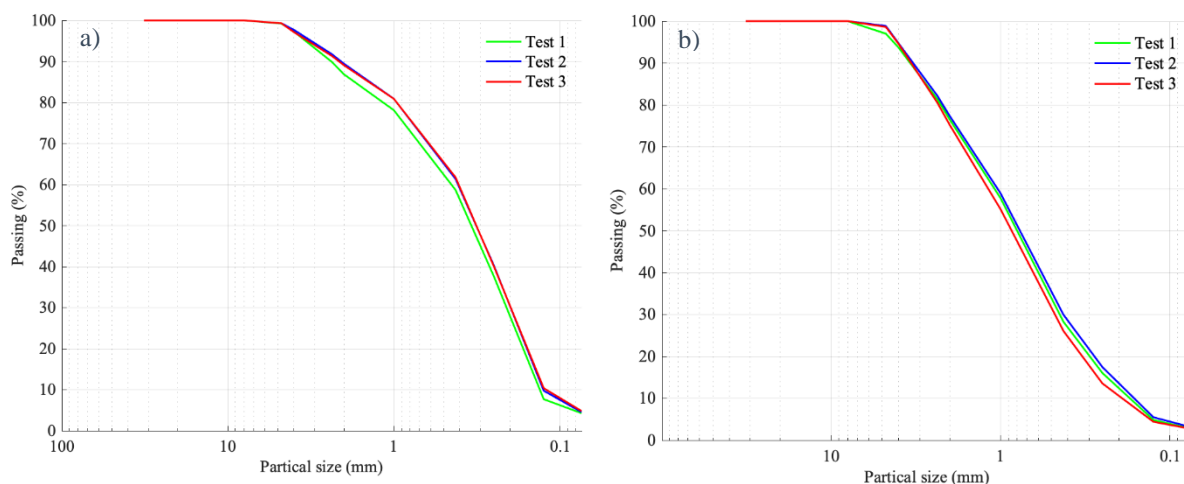


Figure 5. Sieve analysis test results (a) for SP sample (b) for SM sample

The specific gravity test was repeated five times to determine the specific gravity values of the SP and SM soils. The test results showed that the specific gravity of the SP and SM soil samples was 2.69. Detailed results of the specific gravity test are given in Table 2.

Table 2. Specific gravity values obtained for SP and SM samples

Soil Type	Experiment 1	Experiment 2	Experiment 3	Experiment 4	Experiment 5	Average
SP	2.69	2.69	2.69	2.70	2.69	2.69
SM	2.69	2.69	2.70	2.69	2.69	2.69

Furthermore, the organic matter determination test results for these samples showed the presence of 0.08% and 0.09% organic matter in the SP and SM soil samples respectively. The SP sample had maximum and minimum void ratio values of 0.77 and 0.51, while the SM sample had values of 0.64 and 0.42.

The results of the sieve analysis, specific gravity test, maximum-minimum void ratio and experiments to assess the amount of organic matter on the soil samples used in the experimental study are presented in Table 3.

Table 3. Some geotechnical properties of the soils used in the study

Soil Type	d ₁₀	d ₃₀	d ₆₀	C _u	C _c	GS	e _{min}	e _{max}	OM (%)
SP-1	0.13	0.22	0.45	3.46	0.83	2.69	0.51	0.77	0.08
SM	0.08	0.60	1.70	21.25	2.65	2.68	0.42	0.64	0.09

3.2 Determination of Dielectric Constant

A total of 22 soil samples were prepared, 11 for each soil type (SP and SM) with different water content values. Reflection forms were obtained because of TDR measurements on the prepared soil samples. Dielectric constants were determined from the reflection forms of the samples using tangent and derivative methods. Figure 6 shows a reflection form used in the tangent method for SP and SM samples and Figure 7 shows the reflection form used in the derivative method and examples of the first derivative of the reflection form.

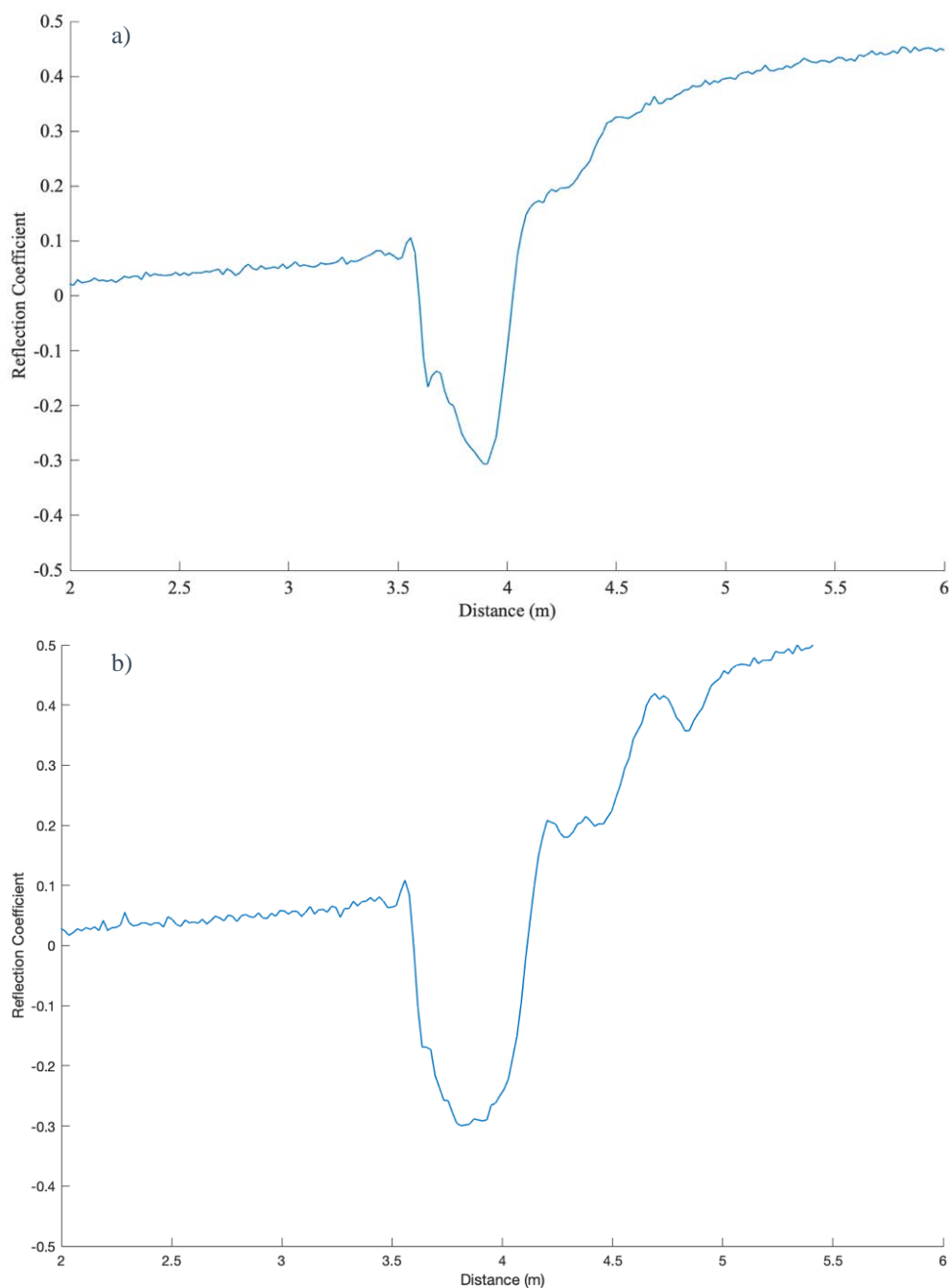


Figure 6. Reflection forms measured by TDR for SP and SM samples (a) for SP sample (b) for SM sample

Figure 6(a) shows the TDR reflection form plots for the SP soil sample with a volumetric water content of 15.11%, while Figure 6(b) shows the TDR reflection form plots for the SM soil sample with a volumetric water content of 24.53%. The start and end points of the probe were determined using the tangent method for both soil samples and the distance between these points gave the apparent probe length (L_a). The apparent probe length was 0.409 m for the SP sample and 0.443 m for the SM sample, whereas the actual probe length was 0.093 m. Using these data, the dielectric constant was calculated using the equation given in equation (4). The calculations gave a dielectric constant of 19.34 for the SP sample with a water content of 15.11% by volume and 22.67 for the SM sample with a water content of 24.53% by volume.

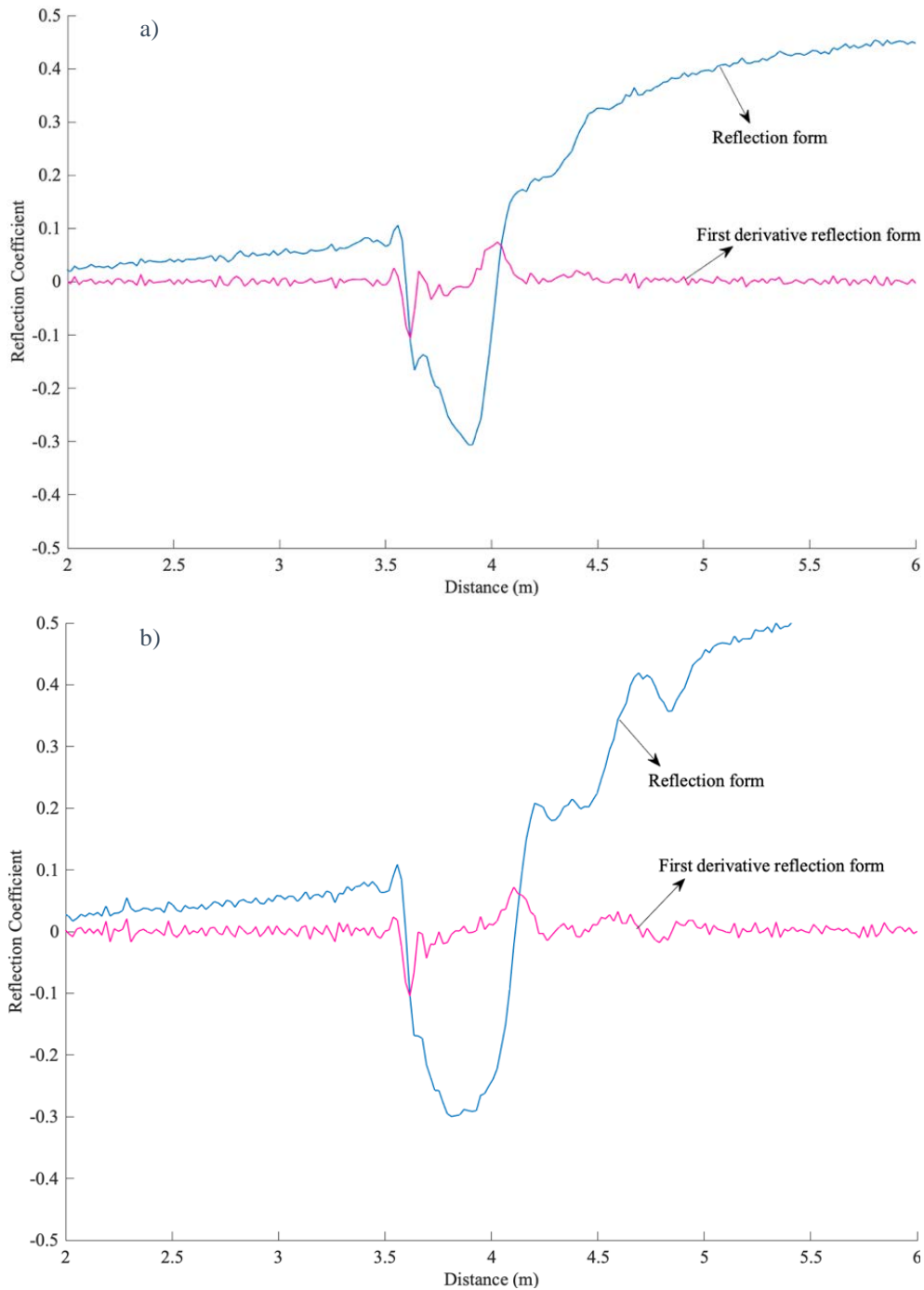


Figure 7. Reflection forms measured by TDR for SP and SM samples and 1st derivatives of reflection forms (a) for SP sample (b) for SM sample

Figure 7(a) shows plots obtained by taking the first derivative of the TDR reflection form for the SP soil sample with a volumetric water content of 15.11%, while Figure 7(b) shows similar plots for the SM soil sample with a volumetric water content of 24.53%. Using the derivative method to determine the start and end points of the probe, an apparent probe length of 0.430 m was obtained for the SP sample and 0.452 m for the SM sample. Consequently, the dielectric constants were calculated using the equation given in equation (4), giving values of 21.39 for the SP sample and 23.62 for the SM sample.

These procedures were carried out separately on 22 soil samples. The dielectric constants obtained by both methods for SP and SM soil samples are compared in Figures 8a and 8b. Analyzing the figures, it can be seen that the dielectric constants calculated by both methods for both soil samples are within acceptable error rates. As a result of the regression analysis, the regression coefficient was found to be 0.997 for the SP soil sample and 0.989 for the SM soil sample.

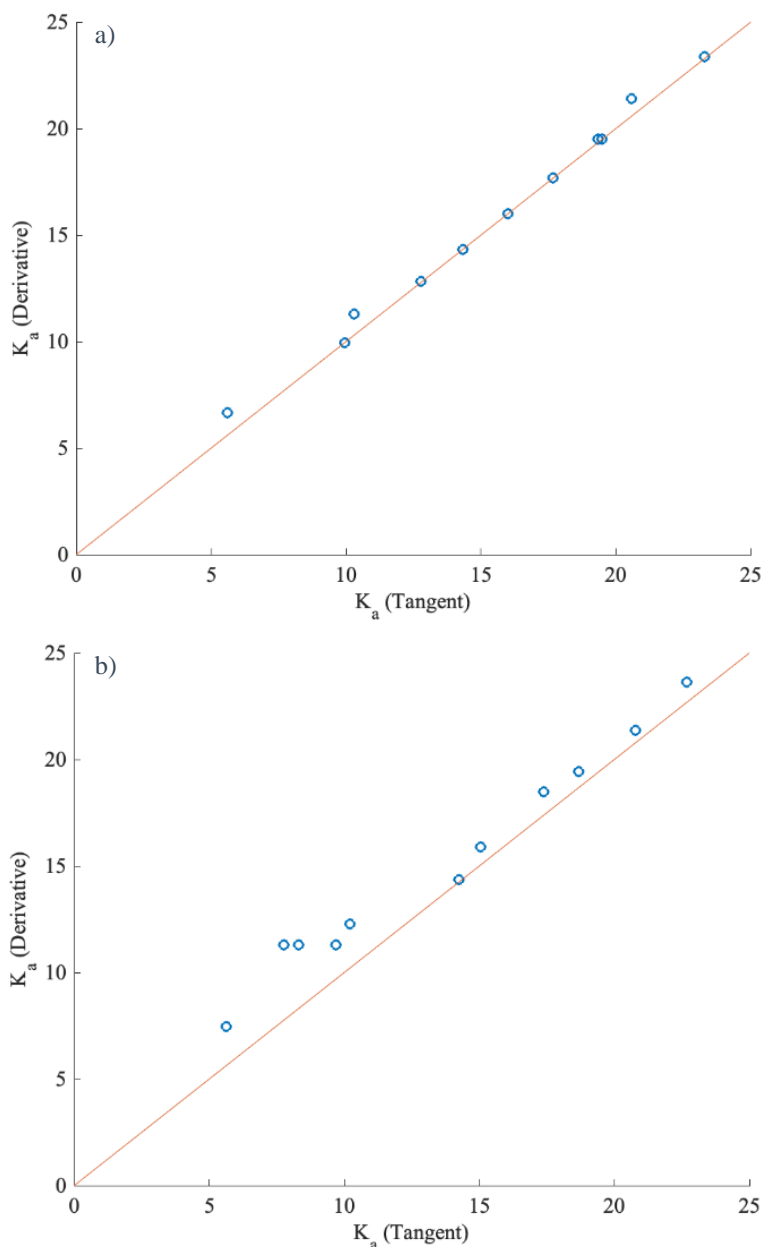


Figure 8. Comparison of dielectric constant determined by the tangent and derivative methods (a) for SP sample (b) for SM sample

3.3 Determination of Volumetric Water Content

The relationship between the volumetric water content and the dielectric constant is described by Topp et al. (1980) and Ledieu et al. (1986) in equation 5 and equation 7 respectively. Soil specific calibration is required to apply these equations. Calibrations were performed for both soil samples and then the volumetric water contents were

calculated using the dielectric constants determined by both the tangent and derivative methods according to the respective equations. The accuracy of the calculated volumetric water contents was verified by comparison with values obtained using the traditional oven method. The volumetric water contents obtained by experiment and calculation are compared in Figure 9.

The calculated volumetric water content values for SP and SM soils are presented in Figure 9 and Figure 10, respectively. In Figure 9a and Figure 10a, the volumetric water content values were calculated using the equations proposed by Topp et al. (1980), while in Figure 9b and Figure 10b, they were calculated using the equations proposed by Leideu et al. Both tangent and derivative methods were employed to determine the dielectric constants used in the calculations. The x-axis of the graph represents the volumetric water content values obtained via the oven method, while the y-axis represents the water content values determined by the models proposed by Topp et al. (1980) and Leideu et al. (1986).

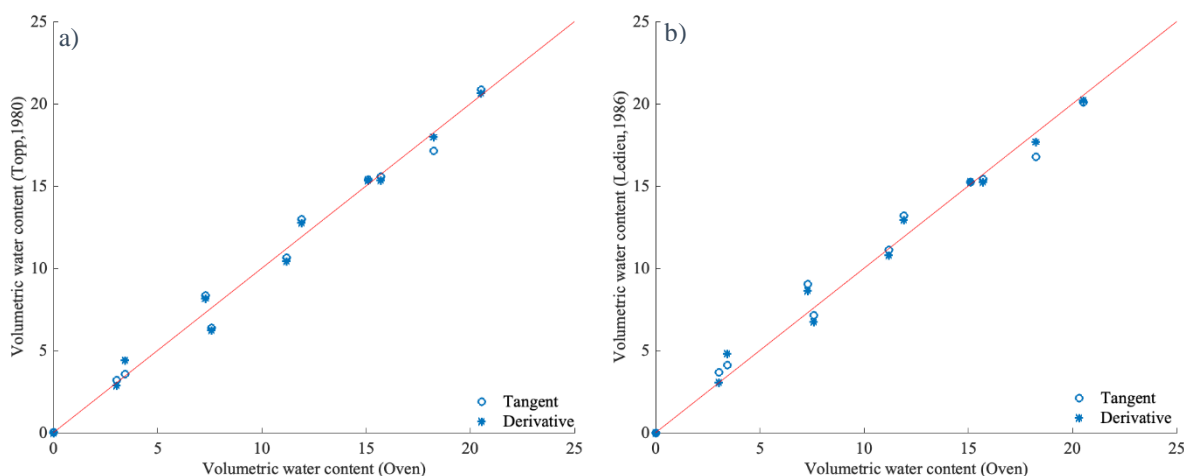


Figure 9. Volumetric water contents calculated with the models proposed by Topp et al. (1980) and Leideu et al. (1986) for SP soil samples (a) Topp et al. 1980 (b) Leideu et al. 1986

Upon examination of the volumetric water content values presented in Figures 9 and 10, it becomes evident that the values derived through traditional methods align closely with those calculated using the equations proposed by Topp et al. (1980) and Leideu et al. (1996).

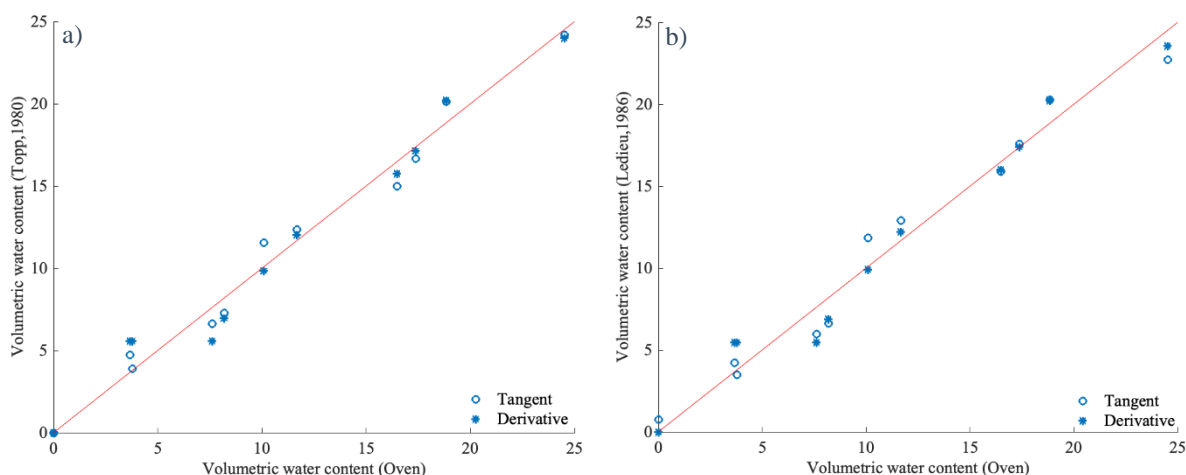


Figure 10. Volumetric water contents calculated with the models proposed by Topp et al. (1980) and Leideu et al. (1986) for SM soil samples (a) Topp et al. 1980 (b) Leideu et al. 1986

Regression analysis was performed on the values presented in Figure 9 and Figure 10 and the regression coefficients obtained because of this analysis are presented in Table 4.

Table 4. Regression coefficients of SP and SM sand samples

	Topp ve ark. (1980)		Ledieu ve ark.(1986)	
	Tangent	Derivative	Tangent	Derivative
R ² (SP sample)	0.995	0.994	0.982	0.986
R ² (SM sample)	0.991	0.986	0.985	0.991

3.4 Determination of Void Ratio

The void ratio of the soil was calculated using both the conventional method, using the water content obtained from the oven, and the volumetric water content value obtained from the TDR waveform.

As a result of the calculations, the void ratio values obtained from both the classical method and the TDR method were found to be very close to each other. Figure 11a shows the void ratio values obtained for the SP soil type and Figure 11b shows the void ratio values for the SM soil type.

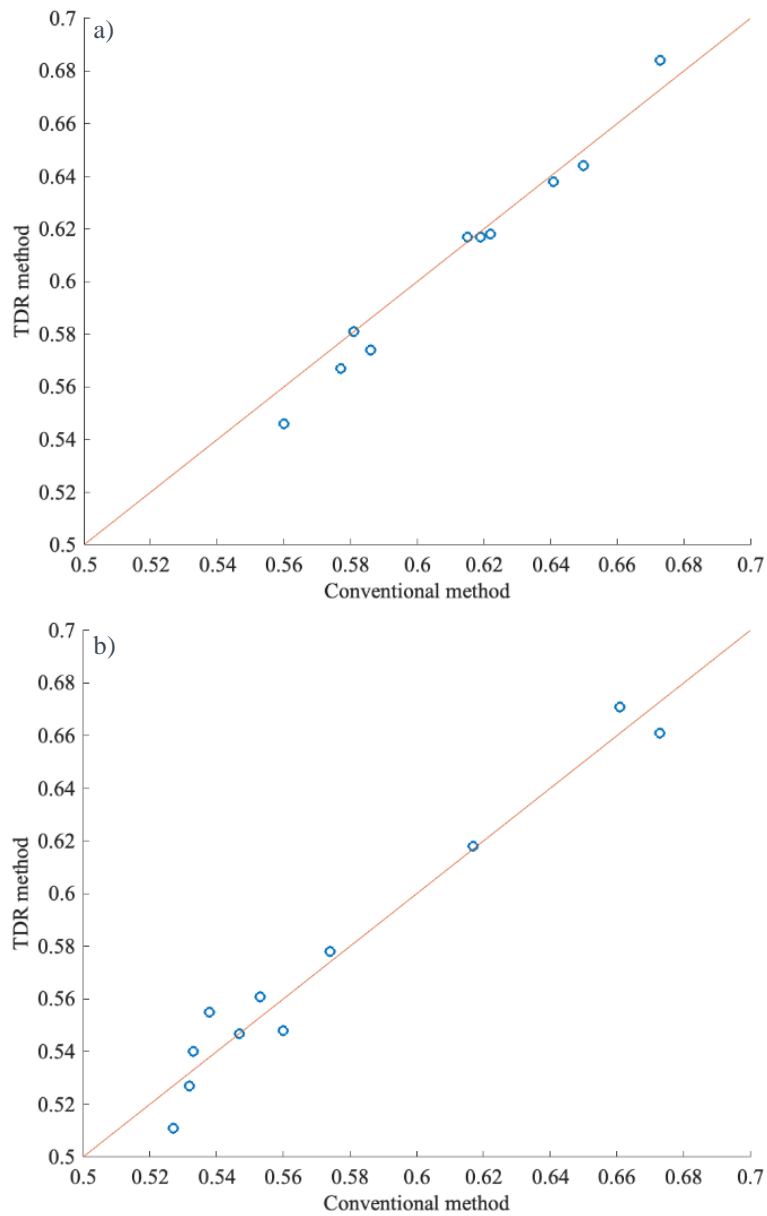


Figure 11. Void ratio values calculated by TDR and conventional methods (a) for SP sample (b) for SM sample

These graphs provide a comparative representation of the void ratio values obtained by both methods. On the graphs, the x-axis represents the void ratio values obtained by the conventional method, while the y-axis represents the void ratio values obtained by the TDR method. The void ratio values range from 0.546 to 0.684 for the SP sample and from 0.527 to 0.671 for the SM sample. When comparing the void ratios, the largest absolute error obtained for the SP sample is 0.0140 and the smallest error is 0. For the SM sample, the largest absolute error is 0.017 and the smallest error is 0.

The relationship given in equation 20 was used to determine the error rates of the void ratio values determined by the TDR method compared to the void ratio values calculated by the conventional method.

$$ER(\%) = \left(\frac{e_{TDR} - e_{con}}{e_{con}} \right) * 100 \tag{20}$$

In this equation, *ER* is the error rate, *e_{TDR}* is the gap ratio obtained by the TDR method and *e_{con}* is the gap ratio value calculated by the conventional method. The error rates calculated using Equation 20 are shown graphically in Figure 12. The y-axis represents the error rates and the x-axis represents the void ratio values calculated using conventional methods.

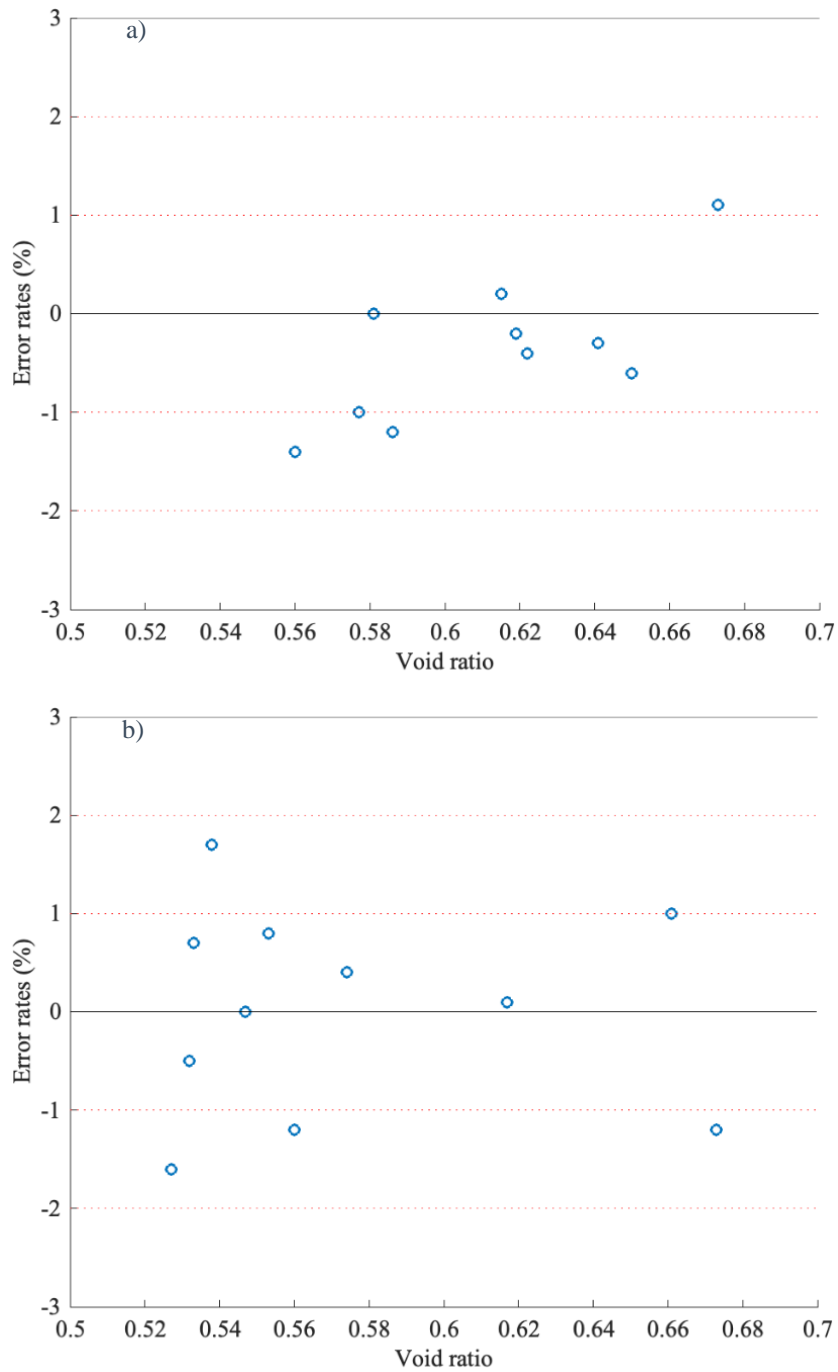


Figure 12. Error rates of void ratio values calculated by the TDR method (a) for SP sample (b) for SM sample

Figure 12 shows that 70% of the samples for SP samples and 65% of the samples for SM samples have an error rate between -1% and 1%. The remaining soil samples were within the error rate between -2% and 2%.

IV. CONCLUSIONS

As part of the study, experimental studies were carried out on SP and SM sand samples prepared at different densities. The results of the study are presented below.

- It has been shown that both the tangent and derivative methods can be used to determine the soil dielectric constant. It has been found that the dielectric constants calculated by these methods give very close values. In addition, both methods were found to be effective in determining the dielectric constant from the reflection forms.
- Volumetric water content values were calculated using the tangent and derivative methods. Calculations using the relationships proposed by Topp et al. (1980) and Leideu et al. (1996) showed good agreement with the volumetric water content values calculated by conventional methods. These results confirm that both methods give accurate results.
- The use of TDR reflection forms for the determination of void ratios, which was the main objective of the study, gave very favorable results. The studies show that this method is effective in predicting the void ratio. These results highlight the potential of TDR, particularly in the determination of soil properties.
- The error rates in the void ratio values obtained for the SP soil type are lower than the error rates obtained for the SM soil type. However, the void ratio values for both soil samples were estimated within acceptable error limits. The reason for the slightly higher error rates in the SM soil sample is thought to be the higher proportion of fine material in the soil sample.

As a result of all these studies, it was concluded that the TDR method can be used quickly and safely to determine the void ratio of soils in the laboratory or in situ. With a few small software programs to be written, it has been shown that the void ratio of the soil can be determined in situ as soon as the TDR measurement is taken.

REFERENCES

1. Vaughan PR, Maccarini M, Mokhtar SM (1988) Indexing the engineering properties of residual soil. Quarterly journal of engineering geology and hydrogeology 21(1):69-84 <https://doi.org/10.1144/GSL.QJEG.1988.021.01.05>
2. Olofinyo OO, Olabode OF, Fatoyinbo IO (2019) Engineering properties of residual soils in part of Southwestern Nigeria: implication for road foundation. SN Applied Sciences 1:1-10. <https://doi.org/10.1007/s42452-019-0515-3>
3. Pham BT, Nguyen MD, Al-Ansari N, Tran QA, Ho LS, Le HV, Prakash I (2021). A comparative study of soft computing models for prediction of permeability coefficient of soil. Mathematical Problems in Engineering 1-11. <https://doi.org/10.1155/2021/7631493>
4. Wroth CP (1984) The interpretation of in situ soil tests. Geotechnique, 34(4):449-489. <https://doi.org/10.1680/geot.1984.34.4.449>

5. Katterbach, M, Poretti S (2019) Microwave Technology for In Situ Determination of Void Ratio and Compactness in Saturated Soils. *Journal of Testing and Evaluation* 47(3):2044-2060. <https://doi.org/10.1520/JTE20170764>
6. Fonseca AV, Carvalho J, Ferreira C, Santos JA, Almeida F, Pereira E, Oliveira A (2006) Characterization of a profile of residual soil from granite combining geological, geophysical and mechanical testing techniques. *Geotechnical & Geological Engineering* 24:1307-1348. <https://doi.org/10.1007/s10706-005-2023-z>
7. Mayne PW, Christopher BR, DeJong J (2002) *Subsurface Investigations--Geotechnical Site Characterization: Reference Manual* (No. FHWA-NHI-01-031). United States Federal Highway Administration.
8. Hussien MN, Karray M (2015) Shear wave velocity as a geotechnical parameter: an overview. *Canadian Geotechnical Journal* 53(2):252-272. <https://doi.org/10.1139/cgj-2014-0524>
9. L'Heureux JS, Long, M (2017) Relationship between shear-wave velocity and geotechnical parameters for Norwegian clays. *Journal of geotechnical and Geoenvironmental engineering* 143(6):04017013. [https://doi.org/10.1061/\(ASCE\)GT.1943-5606.00016](https://doi.org/10.1061/(ASCE)GT.1943-5606.00016)
10. Elbeggo D, Ethier Y, Karray M, Dubé JS (2023). Assessment of existing Vs-Lab correlations regarding Eastern Canadian clays. *Soil Dynamics and Earthquake Engineering* 164:107607. <https://doi.org/10.1016/j.soildyn.2022.107607>
11. Cha M, Cho GC (2007). Shear strength estimation of sandy soils using shear wave velocity. *Geotechnical Testing Journal* 30(6):484-495. <https://doi.org/10.1520/GTJ100011>
12. Uyanık O (2019). Estimation of the porosity of clay soils using seismic P-and S-wave velocities. *Journal of Applied Geophysics* 170:103832. <https://doi.org/10.1016/j.jappgeo.2019.103832>
13. Góis MS, Bezerra da Costa KRC, Cavalcante ALB (2023). Prediction of hydraulic and petrophysical parameters from indirect measurements of electrical resistivity to determine soil-water retention curve--studies in granular soils. *Soils and Rocks* 46:e2023013822. <https://doi.org/10.28927/SR.2023.013822>
14. Cerny R (2009) Time-domain reflectometry method and its application for measuring moisture content in porous materials: a review. *Measurement* 42:329-336. <https://doi.org/10.1016/j.measurement.2008.08.011>
15. Hartebrodt M, Kabitzsch K (2004) Fault detection in fieldbuses with time domain reflectometry. 7th AFRICON Conference in Africa Bostwana. <https://doi.org/10.1109/AFRICON.2004.1406701>
16. Chung CC, Lin CP (2019). A comprehensive framework of TDR landslide monitoring and early warning substantiated by field examples. *Engineering geology* 262:105330. <https://doi.org/10.1016/j.enggeo.2019.105330>
17. Chung CC, Lin CP, Ngui YJ, Lin WC, Yang CS (2022). Improved technical guide from physical model tests for TDR landslide monitoring. *Engineering Geology* 296:106417. <https://doi.org/10.1016/j.enggeo.2021.106417>
18. Yu X, Zabilansky LJ (2006). Time domain reflectometry for automatic bridge scour monitoring. In *Site and Geomaterial Characterization* 152-159.
19. Wang K, Lin CP, Jheng WH (2020). A new TDR-based sensing cable for improving performance of bridge scour monitoring. *Sensors* 20(22):6665. <https://doi.org/10.3390/s20226665>
20. Chung CC, Lin CP, Wu IL, Chen PH, Tsay TK (2013). New TDR waveguides and data reduction method for monitoring of stream and drainage stage. *Journal of Hydrology* 505:346-351. <https://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2013.09.050>
21. Alsabhan A, Fratta D, Warren BJ, Tinjum JM, Edil TB (2019). Using Time Domain Reflectometry to determine depth of fouling and fouling type in railway track substructure. *Geotechnical Testing Journal* 42(1):156-179. <https://doi.org/10.1520/GTJ20170305>
22. Ozgur M (2024). Demiryolu Taban Zemini Su İçeriğinin TDR Yöntemi ile Ölçümü için Dielektrik Karışım Modeli Yardımıyla Kalibrasyon Geliştirilmesi. *Demiryolu Mühendisliği* (19):67-82. <https://doi.org/10.47072/demiryolu.1366737>
23. Ozgur M (2023). Development and validation of a degree of saturation prediction model using time domain reflectometry for compaction control. *Transportation Geotechnics*, 42:101062. <https://doi.org/10.1016/j.trgeo.2023.101062>
24. Qin P, Deng Y, Cui Y, Ye W (2023). Development and application of TDR mini-probes for monitoring moisture in small-scale laboratory tests. *International Journal of Civil Engineering* 21(6):905-914. <https://doi.org/10.1007/s40999-022-00772-7>
25. Mukhlisin M, Astuti HW, Wardihani ED, Matlan SJ (2021). Techniques for ground-based soil moisture measurement: a detailed overview. *Arabian Journal of Geosciences* 14:1-34. <https://doi.org/10.1007/s12517-021-08263-0>
26. Leidenberger P, Oswald B, Roth K. (2006) Efficient reconstruction of dispersive dielectric profiles using time domain reflectometry (TDR). *Hydrology and Earth System Sciences* 10(2):209-232. <https://doi.org/10.5194/hess-10-209-2006>

27. He H, Aogu K, Li M, Xu J, Sheng W, Jones SB, Lv J. (2021) A review of time domain reflectometry (TDR) applications in porous media. *Advances in agronomy* 168:83-155. <https://doi.org/10.1016/bs.agron.2021.02.003>
28. Jones SB, Wraith JM, Or D (2002) Time domain reflectometry measurement principles and applications. *Hydrological processes* 16(1):141-153. <https://doi.org/10.1002/hyp.513>
29. Bhuyan H, Scheuermann A, Bodin D, Becker R (2020) Soil moisture and density monitoring methodology using TDR measurements. *International Journal of Pavement Engineering*, 21(10):1263-1274. <https://doi.org/10.1080/10298436.2018.1537491>
30. Bittelli M, Tomei F, Anbazhagan P, Pallapati RR, Mahajan P, Meisina, C, Valentino R (2021) Measurement of soil bulk density and water content with time domain reflectometry: Algorithm implementation and method analysis. *Journal of Hydrology* 598:126389. <https://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2021.126389>
31. Fu Y, Horton R, Heitman J (2021) Estimation of soil water retention curves from soil bulk electrical conductivity and water content measurements. *Soil and Tillage Research* 209:104948. <https://doi.org/10.1016/j.still.2021.104948>
32. Yu X., Drnevich VP (2004) Soil water content and dry density by time domain reflectometry. *Journal of Geotechnical and Geoenvironmental Engineering* 130(9):922-934. [https://doi.org/10.1061/\(ASCE\)1090-0241\(2004\)130:9\(922\)](https://doi.org/10.1061/(ASCE)1090-0241(2004)130:9(922))
33. Zhang M, Tian Z, Zhu Q, Chen J. (2023) In-situ assessment of soil shrinkage and swelling behavior and hydro-thermal regimes with a thermo-time domain reflectometry technique. *Soil and Tillage Research* 227:105617. <https://doi.org/10.1016/j.still.2022.105617>
34. Leão TP, da Costa BFD, Bufon VB, Aragón FFH (2020) Using time domain reflectometry to estimate water content of three soil orders under savanna in Brazil. *Geoderma regional*, 21:e00280. <https://doi.org/10.1016/j.geodrs.2020.e00280>
35. Lee S, Yoon HK (2020) Hydraulic conductivity of saturated soil medium through Time-Domain Reflectometry. *Sensors* 20:7001. <https://doi.org/10.3390/s20237001>
36. Yoon HK, Lee JS (2010) Field velocity resistivity probe for estimating stiffness and void ratio. *Soil Dynamics and Earthquake Engineering* 30(12):1540-1549. <https://doi.org/10.3390/s20237001>
37. Topp GC, Davis JL, Annan AP (1980) Electromagnetic determination of soil water content: measurements in coaxial transmission lines. *Water Resource Research* 16:574-582. <https://doi.org/10.1029/WR016i003p00574>
38. Baker JM, Allmaras RR (1990) System for automating and multiplexing soil moisture measurement by time domain reflectometry. *Soil Science Society of America Journal* 54:1-6. <https://doi.org/10.2136/sssaj1990.03615995005400010001x>
39. Topp GC, Davis JL, Annan AP (1982) Electromagnetic determination of soil water content using TDR: II. evaluation of installation and configuration of parallel transmission lines. *Soil Science Society of America Journal* 3:107-127. <https://doi.org/10.2136/sssaj1982.03615995004600040003x>
40. Patterson DE, Smith MW (1980) The use of time domain reflectometry for the measurement of unfrozen water content in frozen soils. *Cold Regions Science and Technology* 3:205-210. [https://doi.org/10.1016/0165-232X\(80\)90026-9](https://doi.org/10.1016/0165-232X(80)90026-9)
41. Davis JL, Annan AP (1977) Electromagnetic detection of soil moisture: progress report I. *Canadian Journal Remote Sens* 3:76-86. <https://doi.org/10.1080/07038992.1977.10854959>
42. Dasberg S, Dalton FN (1985) Field measurement of soil water content and bulk electrical conductivity with time domain reflectometry. *Soil Science Society America Journal* 49:293-297. <https://doi.org/10.2136/sssaj1985.03615995004900020003x>
43. Heimovaara TJ (1994) Frequency domain analysis of time domain reflectometry waveforms: 1. measurement of the complex dielectric permittivity of soils. *Water Resources Research* 30(2):189-199. <https://doi.org/10.1029/93WR02948>
44. Roth CH, Malicki MA, Plagge R (1992) Empirical evaluation of the relationship between soil dielectric constant and volumetric water content as the basis for calibrating soil moisture measurements by TDR. *Journal of Soil Science* 43:1-13. <https://doi.org/10.1111/j.1365-2389.1992.tb00115.x>
45. Zegelin SJ, White I, Jenkins DR (1989) Improved field probes for soil water content and electrical conductivity measurements using time domain reflectometry. *Water Resources Research* 25(11):2367-2376. <https://doi.org/10.1029/WR025i011p02367>
46. Dobson MC, Ulaby FT, Hallikainen MT, El-Rayes MA (1985) Microwave dielectric behavior of wet soil—part II: dielectric mixing models. *IEEE Transaction on Geoscience and Remote Sensing* 23(1):35-46. <https://doi.org/10.1109/TGRS.1985.289498>
47. Dirksen C, Dasberg S (1993) Improved calibration of time domain reflectometry soil water content measurements. *Soil Science Society America Journal* 57: 660-667. <https://doi.org/10.2136/sssaj1993.03615995005700030005x>

48. Ledieu JP, Ridder De, Dautrebande AA (1986) Method for measuring soil moisture content by time domain reflectometry. *Journal of Hydrology* 88:319-328. [https://doi.org/10.1016/0022-1694\(86\)90097-1](https://doi.org/10.1016/0022-1694(86)90097-1)
49. Alharthi A, Lange J (1987) Soil water saturation: dielectric determination. *Water Resources Research* 23(4):591-595. <https://doi.org/10.1029/WR023i004p00591>
50. Ferre PA, Rudolph DL, Kachanoski RG (1996) Spatial averaging of water content by time domain reflectometry; implications for twin rod probes with and without dielectric coatings. *Water Resources Research* 32:271-279. <https://doi.org/10.1029/95WR02576>
51. Malicki MA, Walczak RT (1999). Evaluating soil salinity status from bulk electrical conductivity and permittivity. *European Journal of Soil Science* 50:505-514. <https://doi.org/10.1046/j.1365-2389.1999.00245.x>
52. Yu C, Warrick A, Conklin M, Young M, Zreda M (1997) Two and three parameter calibrations of time domain reflectometry for soil moisture measurement. *Water Resources Research* 33(10):2417-2421. <https://doi.org/10.1029/97WR01699>
53. Arsoy S, Özgür M, Keskin E, Yılmaz C (2013) Enhancing TDR based water content measurements by ANN in sandy soils. *Geoderma* 195-196:133-144. <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2012.11.019>



Araştırma Makalesi

Journal of Innovative Engineering
and Natural Science

(Yenilikçi Mühendislik ve Doğa Bilimleri Dergisi)

<https://dergipark.org.tr/en/pub/jiens>

Dijital dönüşüm sürecinde blok zincir teknolojisi benimsenmesinin önündeki engellerin değerlendirilmesi

ID Emine Elif Nebati^{a*}^aEndüstri Mühendisliği Bölümü, Mühendislik ve Doğa Bilimleri Fakültesi, İstanbul Sabahattin Zaim Üniversitesi, İstanbul, 34303, Türkiye.

MAKALE BİLGİSİ

Makale Geçmişi:

Geliş 21 Mayıs 2024

Düzeltilme 15 Haziran 2024

Kabul 6 Temmuz 2024

Çevrimiçi mevcut

Anahtar Kelimeler:

Dijital dönüşüm

Blok zincir

Küresel Bulanık AHP

E-ticaret

ÖZET

Blok zincir teknolojisi, işletmelerin iş yapma biçimlerini dijital dönüşüm sürecinde köklü şekilde değiştiren yenilikçi yaklaşımlardan biridir. Blok zinciri, verilerin merkezi bir otorite olmaksızın güvenli ve şeffaf bir şekilde kaydedilmesini ve yönetilmesini sağlamaktadır. Blok zincir teknolojisinin hızla yayılmasıyla birlikte, şirketlerin bu teknolojiye uyum sağlaması kaçınılmaz hale gelmiştir. Dijital dönüşüm sürecinde blok zincir teknolojisi, işletmeler için büyük fırsatlar sunmaktadır. Verimlilik artışı, maliyetlerin azaltılması, güvenliğin artırılması ve yeni iş modellerinin oluşturulması, blok zincir teknolojisinin en önemli avantajlarıdır. Ancak, blok zincir uyumunun önünde birtakım engeller de bulunmaktadır. Bu engellerin üstesinden gelmek için, şirketlerin stratejik bir yaklaşım benimsemeleri ve blok zincir teknolojisine uyum sağlamak için kapsamlı bir planlama yapmaları gerekmektedir. Bu çalışma, e-ticaret alanında faaliyet gösteren şirketlerin blok zincir teknolojisine uyum sağlama sürecinde karşılaştığı engelleri küresel bulanık analitik hiyerarşi süreci (AHP) ile değerlendirmeyi amaçlamaktadır. Çalışma sonucunda, çalışmada en önemli engelin, esneklik sınırlamaları olduğu gözlenirken, diğer kriterler sırasıyla; devlet denetimi, gizlilik eksikliği, gecikme, boyut büyüklüğü ve maliyet olarak ortaya çıkmıştır. Bu teknolojinin dijital dönüşüm sürecinde nasıl bir rol oynadığını anlamak, e-ticaret alanında faaliyet gösteren işletmelerin gelecekteki rekabet avantajlarını belirlemelerine yardımcı olması açısından çalışma önem arz etmektedir.

Assessing the barriers to adopting blockchain technology in digital transformation

ARTICLE INFO

Article history:

Received 21 May 2024

Received in revised form 15 Jun 2024

Accepted 6 July 2024

Available online

Keywords:

Digital transformation

Blockchain

Spherical Fuzzy AHP

E-commerce

ABSTRACT

Blockchain technology represents a groundbreaking innovation in the realm of digital transformation. This technology has radically changed the way businesses work in the digital transformation process. Blockchain securely and transparently records and manages data without a centralized authority. With the rapid adoption of blockchain technology, it has become inevitable for companies to adapt to this new paradigm. In the digital transformation process, blockchain technology offers significant opportunities for businesses, such as increasing efficiency, reducing costs, enhancing security, and creating new business models. However, there are several obstacles to blockchain adoption. To overcome these challenges, companies need to adopt a strategic approach and conduct comprehensive planning to integrate blockchain technology. This study aims to assess the impediments hindering the adoption of blockchain technology through the utilization of the spherical fuzzy analytic hierarchy process (AHP). The most significant obstacle identified is flexibility limitations, followed by government regulation, lack of privacy, latency, data size, and cost. This study is crucial for understanding the role of blockchain technology in the digital transformation process and for helping the e-commerce sector identify competitive advantages.

I. GİRİŞ

Dijital dönüşüm, işletmelerin dijital teknolojileri kullanarak iş süreçlerini, müşteri deneyimlerini ve iş modellerini yeniden tasarlaması sürecidir. Bu dönüşüm sürecinde blok zincir teknolojisi, çeşitli avantajlar ve yenilikçi çözümler sunarak önemli bir rol oynamaktadır. Blok zincir, bitcoin ve diğer kripto para birimlerinin temel

*Sorumlu yazar. Tel.: +90-212-692-8993; e-mail:emine.nebati@izu.edu.tr

altyapısını oluşturan açık, dağıtılmış bir defter teknolojisidir. İki taraf arasındaki işlemleri etkin, doğrulanabilir, şeffaf ve kalıcı bir şekilde kaydetme amacı taşımaktadır. Bu teknoloji son yıllarda büyük bir ilgiyle takip edilen ve çeşitli endüstrilerde büyük değişiklikler öngören bir uygulama alanına ulaşmıştır. Şirketler, blok zincir teknolojisinin sağladığı potansiyel avantajları göz önünde bulundurarak, iş süreçlerini daha verimli kılmak, maliyetleri azaltmak ve güvenliği artırmak amacıyla bu teknolojiye uyum sağlamaya çalışmaktadırlar. Blok zincirinin temeli, merkezi olmayan ve güvenilir bir şekilde topluca saklanan verilerin teknik bir planıdır [1]. Kripto para biriminin temelini oluşturan teknoloji bileşeni, kriptografik olarak birbirine bağlı bir dizi veri bloğu olarak ifade edilmektedir [2].

Blok zincir teknolojisi, gelecekte büyük umutlar vaat eden bir teknoloji olarak ön plana çıkmakta ve birçok sektörü dönüştürme potansiyeline sahiptir. Blok zinciri teknolojisi başta Bitcoin gibi sanal para birimlerinin altyapısı için geliştirilmiş olsa da günümüz dünyasında finans, sağlık, gayrimenkul, tedarik zinciri, hükümet kurumları ve telekomünikasyon, e-ticaret gibi birbirinden farklı alanlarda kullanılması için altyapılar hazırlanmaya başlanmıştır [3]. Önde gelen şirketler, bu gelecek vaat eden teknolojiye yatırım yapmaya devam etmektedirler [4]. 2008 yılında ortaya çıkan, uygulama sahası sürekli olarak genişleyen blok zincir teknolojisi, işlem şeffaflığı, değiştirilemez işlem kayıtları, güvenilir üçüncü taraf onayı olmaksızın işlem gerçekleştirme ve denetime uygun altyapı gibi nitelikler sunarak önemli avantajlar sağlamaktadır [5]. Mendi, blok zincir teknolojisine son yıllarda artan ilginin sebebinin, sistemdeki merkezi olmayan yapıyla sağlanan avantajlardan kaynaklandığı düşünmüştür. Bu avantajlar yapılan işlemlerin güvenliği, şeffaflığı ve veri bütünlüğüyle gerçekleştirilebilmesidir. Bu avantajlar sayesinde de blok zincir teknolojisiyle geliştirilen uygulamaların sayısının arttığı belirtilmiştir. Blok zincir teknolojisinin kullanım alanları oldukça geniş olmakla birlikte, akıllı sözleşmelerin en popüler uygulamalardan biri olduğu bilgisine ulaşmıştır [6]. Birçok avantaja sahip olduğu gibi bazı dezavantajları da mevcuttur. Örneğin, blok zincir uygulamalarının daha yaygın hale gelmesi için hala bazı teknik ve yasal engellerin aşılması önem arz etmektedir. Bunların yanı sıra performans, güvenlik, regülasyon, kabul ve teknik bilgi gibi engellerin de aşılması gerekmektedir [4]. Blok zincir, yeni bir teknoloji olmasının ötesinde ölçeklenebilirlik, veri gizliliği, yetki/yargı uyumsuzlukları ve dış kaynaklardan temin edilen hizmetlere ilişkin sözleşmelerin performansları konusunda belirsizlikler gibi genel riskleri de beraberinde getirmektedir. Özellikle yetki sorunları, blok zincirin dağıtık otonom kuruluşlara sahip olma özelliği nedeniyle endişe yaratmaktadır. Bir veri ihlali veya yasal bir anlaşmazlık durumunda, yasal sorumluluğun kimde olacağı ve yetki sınırlarının nasıl belirleneceği ile ilgili düzenleme ve yasalarla nasıl ilgilenebileceği sorunları belirsizlik oluşturmaktadır [5]. Blok zincir teknolojilerini şirketlerine entegre etmeye çalışan kuruluşlar bu dezavantajlar nedeniyle bazı aksaklıklar var uyumsuzluk sorunlarıyla karşılaşabilmektedirler.

Bu çalışmanın amacı, e-ticaret alanında faaliyet gösteren şirketlerin blok zincir teknolojisine uyum sağlama sürecinde karşılaştığı engelleri belirlemektir. Çalışmada, küresel bulanık AHP metodu kullanılarak bu engeller sıralanmış ve blok zincirin şirketlere uyumundaki engeller için önerilerde bulunulmuştur. Çalışmada bu yöntemin tercih edilmesinin sebebi, belirsizliklerin daha etkin bir şekilde ele alınmasını ve karar verme sürecindeki hassasiyeti artırarak daha doğru sonuçlar elde edilmesine yardımcı olmaktadır. Yazında son yıllarda, blok zincir teknoloji konusunu ele alan çalışmalar incelendiğinde,

Yaşa çalışmasında, blok zincir teknolojisinin kamu sektörü üzerindeki etkisini incelemiştir. Türkiye'nin blok zincir teknolojisi ile kamu sektörünün yeniden yapılandırılması gerektiği fakat yeterli çalışmaların olmadığı sonucuna

varılmıştır [7]. Babaoğlu ve Karasoy (2022), kamu sektöründe blok zincir teknolojisinin kullanım alanları, örnek uygulamaları, potansiyel faydaları ve riskleri araştırmıştır [8]. Salihoğlu ve Karakaş finansal piyasalardaki rekabetin yoğun olduğu ortamlarda, blok zincir teknolojisinin benimsenmesinde kritik faktörleri BWM yöntemiyle belirlemişlerdir. Erişebilirlik ve kullanılabilirlik, mevzuat ve yasal düzenleme yeterliliği en önemli kriterler iken, işlem maliyetleri en az öneme sahip olarak gözlenmiştir [9]. Zheng ve arkadaşları, blok zincir gelişimini engelleyecek bazı zorluklar ve sorunlar tespit etmiş ve bunların çözümlerine yönelik bazı yaklaşımlar sunmuştur [10]. Avunduk ve Aşan blok zincirin temel çalışma mantığını finans sistemlerinin bakış açısının nasıl değiştiğini, blok zincirin örnek uygulamaları ile ele almışlardır [1]. Ceylan ve Işık blok zincir teknolojisinin uygulama alanlarındaki potansiyelleri ve kısıtları incelemişlerdir. Sonuç olarak, bu teknolojinin birçok farklı iş modelinde kullanılabileceği düşünülmüştür [4]. Park ve arkadaşları, firmaların blok zincir teknolojisinin başarılı olması için gereken faktörleri AHP yöntemine dayalı bir şekilde analiz ederek bu teknolojinin kullanımını artırmayı hedeflemiştir [11]. Aydar ve Çetin, blok zincir teknolojisinin sağlık bilgi sistemlerinde kullanımını araştırmışlardır. Sağlık bilgi transferi, kişisel sağlık kayıtları, faturalandırma ve hasar kayıtları, ilaç tedarik zinciri ve reçete yönetimi gibi alanlarda blok zincir teknolojisinin gelişmesiyle birlikte sağlık bilgi sistemlerinin kalitesinin artacağı belirtilmiştir [12]. Çobanoğlu ve arkadaşları, eğitim alanında blok zincir uygulamaları üzerine yapılan çalışmaları incelemiş ve bu teknolojinin eğitim sistemi üzerindeki etkilerini değerlendirmiştir [13]. E-ticaret alanındaki araştırmalarda ise [14-17], blok zincir teknolojisinin geleneksel e-ticaret sistemindeki ödeme anlaşmazlıkları, ters ibrazlar, dolandırıcılık ve şeffaflık eksikliği gibi sorunlara çözüm sunulduğunu işlemleri daha verimli ve daha güvenli hale getirildiği savunulsa da e-ticarette uygulanmasının henüz yaygınlaşmadığı belirtilmektedir. Blok zincir teknolojisinin eğitim, kamu, sağlık, finans, tarım gibi çeşitli sektörlerde araştırmalara konu olduğu görülmektedir. Mevcut literatürde, daha çok uygulanabilirlik ve sorunlara odaklanılmıştır. Dijital dönüşüm süreci, günümüzde birçok sektörün stratejik önceliği haline gelmiştir. Bu dönüşüm sürecinde blok zincir teknolojisinin rolü, inovatif ve hızla gelişen bir alandır. Bu çalışma, blok zincir teknolojisinin dijital dönüşümdeki potansiyelini ve karşılaşılan engelleri ele alarak, literatürde önemli bir boşluğu doldurmayı amaçlamaktadır. Önerilen metodolojide bulanık mantık kullanılması, karar verme süreçlerinde belirsizliklerin ve subjektif değerlendirmelerin daha etkili bir şekilde yönetilmesini sağlayacak ve konunun yenilikçi bir yaklaşımla ele alınması ile literatüre katkı sağlayacağı umulmaktadır. Bununla birlikte, dijital dönüşüm, blok zincir teknolojisi alanlarında stratejik kararların daha bilinçli ve etkili bir şekilde alınmasına yardımcı olacağı düşünülmektedir.

Çalışmanın ikinci bölümünde, uygulanan metodun teorik altyapısına yer verilmiştir. Üçüncü bölümde bulgular ve tartışma, son olarak, sonuç bölümü yer almaktadır.

II. TEORİK METOD

2.1 Küresel-Bulanık AHP Yöntemi

Bulanık yöntemler, çok kriterli karar verme süreçlerinde daha fazla detay gerektiren durumlarda kullanılmak üzere geliştirilmiştir. Özellikle küresel-bulanık yöntemler, karar verme sürecindeki karmaşıklığı ele almak için önemli bir araçtır. Literatürde çeşitli bulanık küme uzantılarının AHP yöntemine entegre edildiği çalışmalar bulunmaktadır. Kutlu Gündoğdu ve Kahraman bulanık kümelerin 3 boyutlu bir diğer uzantısı olan Küresel Bulanık

Kümeler (Spherical Fuzzy Sets/SFS) AHP yöntemine entegre ederek küresel bulanık AHP (SF-AHP) yöntemini literatüre kazandırmıştır [18].

AHP yöntemi, karmaşık problemleri çözmek için tek başına veya farklı tekniklerle entegre bir şekilde kullanılabilir. Bulanık yöntemler, kriterler arasındaki belirsizlik ve kesin olmayan durumları ele almak için idealdir. Bu yöntemler, karmaşık karar verme süreçlerinde daha fazla ayrıntı ve esneklik gerektiğinde tercih edilir ve geniş bir uygulama yelpazesine sahiptirler. Küresel-Bulanık AHP metodunun önem derecelerine ilişkin değerler Tablo 1'de verilmiştir. Küresel bulanık AHP yönteminin adımları aşağıda gösterilmektedir [18].

Tablo 1. Küresel-bulanık önem dereceleri

	Skor indeksi (SI)	(u, v, π)
Kesinlikle Yüksek Önemli (KYÖ)	9	(0.9,0.1,0.0)
Çok Yüksek Önemli (ÇYÖ)	7	(0.8,0.2,0.1)
Yüksek Önemli (YÖ)	5	(0.7,0.3,0.2)
Biraz Yüksek Önemli (BYÖ)	3	(0.6,0.4,0.3)
Eşit Önemli (EÖ)	1	(0.5,0.4,0.4)
Biraz Düşük Önemli (BDÖ)	1/3	(0.4,0.6,0.3)
Düşük Önemli (DÖ)	1/5	(0.3,0.7,0.2)
Çok Düşük Önemli (ÇDÖ)	1/7	(0.2,0.8,0.1)
Kesinlikle Düşük Önemli (KDÖ)	1/9	(0.1,0.9,0.0)

Adım 1. Problem ve hiyerarşik yapı tanımlanmaktadır.

Adım 2. Küresel bulanık ikili karşılaştırma matrisi Tablo 3'te verilen dilsel terimlere dayalı olarak oluşturulur. Bu aşamada Eş. 1 ve Eş.2 puan endeksleri (SI), hesaplama için temel alınır.

KYÖ, ÇYÖ, YÖ, BYÖ ve EÖ için Eş. 1;

$$SI = \sqrt{\left| 100 \times \left((u_{\bar{A}_s} - \pi_{\bar{A}_s})^2 - (v_{\bar{A}_s} - \pi_{\bar{A}_s})^2 \right) \right|} \quad (1)$$

EÖ, BDÖ, DÖ, ÇDÖ VE KDÖ için Eş. 2;

$$SI^{-1} = \frac{1}{\sqrt{\left| 100 \times \left((u_{\bar{A}_s} - \pi_{\bar{A}_s})^2 - (v_{\bar{A}_s} - \pi_{\bar{A}_s})^2 \right) \right|}} \quad (2)$$

Adım 3. Her bir ikili karşılaştırma için tutarlılık ölçümü yapılır. Tablo 3'teki ikili karşılaştırma matrisindeki dilsel değişkenlere karşılık gelen skor endeksleri ile klasik yöntem kullanılarak tutarlılık oranı ($CR=CI/RI$) hesap edilir ve oranın 0.1'den küçük olması değerlendirmenin tutarlı olduğunu göstermektedir. Her bir ikili karşılaştırma matrisi için klasik AHP yöntemindeki dilsel ölçek ve karşılık gelen değerleri kullanılarak Saaty'nin tutarlılık prosedürü uygulanır [19].

Adım 4. Küresel Bulanık İkili Karşılaştırma Matrislerinin Birleştirilmesi: Karar vericilerin yanıtlarıyla oluşturulan yanıtlar, Eş. 3'e göre, tanımlanan SWGM yöntemi kullanılarak birleştirilir.

$$\begin{aligned} \text{SWGM}_w(\tilde{A}_{s1}, \tilde{A}_{s2}, \dots, \tilde{A}_{sn}) &= \tilde{A}_{s1}^{w_1} + \tilde{A}_{s2}^{w_2} + \dots + \tilde{A}_{sn}^{w_n} \\ &= \left\{ \prod_{i:1}^n u_{\tilde{A}_{s1}}^{w_i}, \sqrt{1 - \prod_{i:1}^n (1 - v_{\tilde{A}_{s1}}^2)^{w_i}}, \sqrt{\prod_{i:1}^n (1 - v_{\tilde{A}_{s1}}^2)^{w_i} - \prod_{i:1}^n (1 - v_{\tilde{A}_{s1}}^2 - \pi_{\tilde{A}_{s1}}^2)^{w_i}} \right\} \end{aligned} \quad (3)$$

Adım 5. Kriterlere Ait Küresel Bulanık Ağırlıkların Hesaplanması: Oluşturulan karar matrisindeki değerlere Eş. 4'e göre işlem yaparak ağırlıklar hesaplanır. Bu aşamada, ağırlıkların ele alınmasında w_i yerine n , yani kriter sayısı, kullanılır. Literatürde, bu aşamada SWGM operatörü ile küresel ağırlıkları hesaplamının daha az hesaplama gerektirmesinden ve bulanık yapılara daha uygun olmasından dolayı daha çok kullanılabilir olduğu belirtilmiştir [20].

$$\begin{aligned} \text{SWAM}_w(\tilde{A}_{s1}, \tilde{A}_{s2}, \dots, \tilde{A}_{sn}) &= w_1 \tilde{A}_{s1} + w_2 \tilde{A}_{s2} + \dots + w_n \tilde{A}_{sn} \\ &= \left\{ \sqrt{1 - \prod_{i:1}^n (1 - u_{\tilde{A}_{s1}}^2)^{w_i}}, \prod_{i:1}^n v_{\tilde{A}_{s1}}^{w_i}, \sqrt{\prod_{i:1}^n (1 - u_{\tilde{A}_{s1}}^2)^{w_i} - \prod_{i:1}^n (1 - u_{\tilde{A}_{s1}}^2 - \pi_{\tilde{A}_{s1}}^2)^{w_i}} \right\} \end{aligned} \quad (4)$$

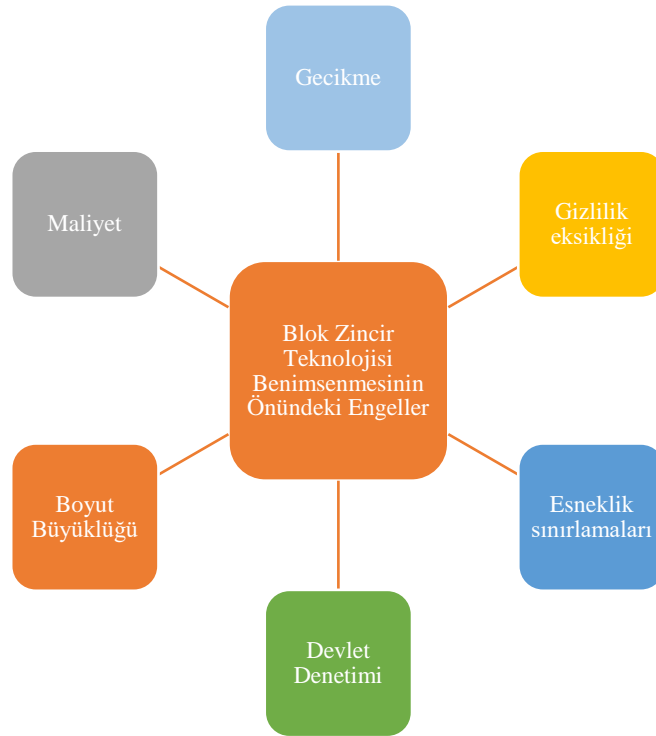
III. BULGULAR VE TARTIŞMA

Blok zincir; yapısında merkezi bir otorite bulunmayan, sistemdeki katılımcılar (düğümler) tarafından işlemlerin doğrulandığı, böylelikle de birbirine bağlı 'blok' adı verilen yapılara kriptolojik olarak şifrelenmiş şekilde kaydedildiği bir veri tabanıdır [21]. Literatürdeki blok zincir araştırmalarında uygulama odaklı çalışmaların az ve sınırlı sayıda olduğu görülmektedir [22, 23]. Bu bağlamda, çalışmada e-ticaret alanında faaliyet gösteren işletmelerin dijital dönüşüm sürecinde blok zincir teknolojisine uyumunu kolaylaştırmak için önlerindeki engellerin belirlenmesine yönelik küresel bulanık AHP yönteminden faydalanılarak bir değerlendirme yapılmıştır. Analize ilişkin uygulama adımları aşağıda paylaşılmıştır.

Adım 1: Problemin Hiyerarşik Yapısının Tanımlanması: Önerilen model için, Tablo 2'de gösterildiği gibi 6 kriter belirlenmiştir. Önerilen model ise, Şekil 1'de verilmiştir.

Tablo 2. Kriter açıklama ve referansları

	Kriterler	Açıklama	Kaynak
Q1	Gecikme	Bir Bitcoin işlemi, yeni bir blok oluşturma süreci olarak yaklaşık 10 dakika sürer. Bu süre, finansal işlemler için uzun olarak kabul edilebilir.	[1]
Q2	Gizlilik eksikliği	Ağıdaki her düğüm, ağır işlem verilerinin tam geçmişini saklar. Bu durum, bazı uygulamalar için bir özellik ve güvenlik açısından bir avantaj sağlarken, gizliliğin önemli olduğu kullanım senaryoları için bir kısıtlama olabilir.	[23]
Q3	Esneklik sınırlamaları	Blok zincirinin değişmez ve yalnızca eklenebilir özellikleri, işlemlerin bütünlüğünün sağlanmasını garanti eder, ancak işlemlerde değişiklik yapılmasını gerektiren kullanım durumları için engel oluşturabilir.	[23]
Q4	Devlet Denetimi	Blok zincir mimarisinin dağıtılmış yapısı belirli kullanım durumları için belirgin avantajlar sunarken, denetim odaklı organizasyonlar için genel kontrol ve yönetim açısından önemli bir kısıtlama olabilir.	[24]
Q5	Boyut Büyüklüğü	Blok zincirler üzerindeki işlemlerin boyutlarının mümkün olduğunca küçük tutulması gerektiği için, fotoğraf gibi büyük veri dosyaları blok zincirlerde depolanamaz.	[24]
Q6	Maliyet	Her düğümün blok zincirindeki fikir birliğine ulaşmak için tekrarlayan görevleri yerine getirmesi gerektiğinden, blok zincirlerin işletilmesi maliyetlidir. Her iş modeli için uygun olmama, yüksek enerji tüketimi ve zor entegrasyon süreci, bu teknolojinin maliyetini etkilemektedir.	[4]



Şekil .1 Önerilen model

Adım 2: Küresel Bulanık İkili Karşılaştırma Matrisinin Oluşturulması:

5 karar verici tarafından Tablo 1'de gösterilen dilsel terimler kullanılarak ikili karar matrisleri oluşturulmuştur. Tablo 3-7'de kriterler için hazırlanan matrisler gösterilmektedir. Her karar verici için matrisler sunulmuştur.

Tablo 3. Karar verici 1 için kriterlerin ikili karşılaştırma matrisi

	Q1			Q2			Q3			Q4			Q5			Q6		
	a	b	c	a	b	c	a	b	c	a	b	c	a	b	c	a	b	c
Q1	0,5	0,4	0,4	0,9	0,1	0	0,6	0,4	0,3	0,8	0,2	0,1	0,8	0,2	0,1	0,6	0,4	0,3
Q2	0,1	0,9	0	0,5	0,4	0,4	0,1	0,9	0	0,2	0,8	0,1	0,2	0,8	0,1	0,3	0,7	0,2
Q3	0,4	0,6	0,3	0,9	0,1	0	0,5	0,4	0,4	0,9	0,1	0	0,8	0,2	0,1	0,8	0,2	0,1
Q4	0,1	0,9	0	0,4	0,6	0,3	0,4	0,6	0,3	0,5	0,4	0,4	0,3	0,7	0,2	0,4	0,6	0,3
Q5	0,2	0,8	0,1	0,8	0,2	0,1	0,2	0,8	0,1	0,7	0,3	0,2	0,5	0,4	0,4	0,4	0,6	0,3
Q6	0,4	0,6	0,3	0,7	0,3	0,2	0,2	0,8	0,1	0,6	0,4	0,3	0,6	0,4	0,3	0,5	0,4	0,4

Tablo 4. Karar verici 2 için kriterlerin ikili karşılaştırma matrisi

	Q1			Q2			Q3			Q4			Q5			Q6		
	a	b	c	a	b	c	a	b	c	a	b	c	a	b	c	a	b	c
Q1	0,5	0,4	0,4	0,7	0,3	0,2	0,3	0,7	0,2	0,5	0,4	0,4	0,7	0,3	0,2	0,7	0,3	0,2
Q2	0,3	0,7	0,2	0,5	0,4	0,4	0,3	0,7	0,2	0,3	0,7	0,2	0,6	0,4	0,3	0,6	0,4	0,3
Q3	0,7	0,3	0,2	0,7	0,3	0,2	0,5	0,4	0,4	0,6	0,4	0,3	0,7	0,3	0,2	0,7	0,3	0,2
Q4	0,3	0,7	0,2	0,6	0,4	0,3	0,5	0,4	0,4	0,5	0,4	0,4	0,7	0,3	0,2	0,8	0,2	0,1
Q5	0,3	0,7	0,2	0,5	0,4	0,4	0,6	0,4	0,3	0,6	0,4	0,3	0,5	0,4	0,4	0,6	0,4	0,3
Q6	0,3	0,7	0,2	0,4	0,6	0,3	0,3	0,7	0,2	0,2	0,8	0,1	0,4	0,6	0,3	0,5	0,4	0,4

Tablo 5. Karar verici 3 için kriterlerin ikili karşılaştırma matrisi

	Q1			Q2			Q3			Q4			Q5			Q6		
	a	b	c	a	b	c	a	b	c	a	b	c	a	b	c	a	b	c
Q1	0,5	0,4	0,4	0,8	0,2	0,1	0,8	0,2	0,1	0,5	0,4	0,4	0,7	0,3	0,2	0,8	0,2	0,1
Q2	0,2	0,8	0,1	0,5	0,4	0,4	0,3	0,7	0,2	0,2	0,8	0,1	0,2	0,8	0,1	0,4	0,6	0,3
Q3	0,2	0,8	0,1	0,7	0,3	0,2	0,5	0,4	0,4	0,7	0,3	0,2	0,8	0,2	0,1	0,6	0,4	0,3
Q4	0,5	0,4	0,4	0,8	0,2	0,1	0,3	0,7	0,2	0,5	0,4	0,4	0,5	0,4	0,4	0,7	0,3	0,2
Q5	0,3	0,7	0,2	0,8	0,2	0,1	0,2	0,8	0,1	0,5	0,4	0,4	0,5	0,4	0,4	0,7	0,3	0,2
Q6	0,2	0,8	0,1	0,6	0,4	0,3	0,4	0,6	0,3	0,5	0,4	0,4	0,3	0,7	0,2	0,5	0,4	0,4

Tablo 6. Karar verici 4 için kriterlerin ikili karşılaştırma matrisi

	Q1			Q2			Q3			Q4			Q5			Q6		
	a	b	c	a	b	c	a	b	c	a	b	c	a	b	c	a	b	c
Q1	0,5	0,4	0,4	0,1	0,9	0	0,8	0,2	0,1	0,2	0,8	0,1	0,2	0,8	0,1	0,3	0,7	0,2
Q2	0,4	0,6	0,3	0,5	0,4	0,4	0,7	0,3	0,2	0,5	0,4	0,4	0,9	0,1	0	0,7	0,3	0,2
Q3	0,4	0,6	0,3	0,6	0,4	0,3	0,5	0,4	0,4	0,1	0,9	0	0,3	0,7	0,2	0,3	0,7	0,2
Q4	0,5	0,4	0,4	0,5	0,4	0,4	0,4	0,6	0,3	0,5	0,4	0,4	0,6	0,4	0,3	0,5	0,4	0,4
Q5	0,5	0,4	0,4	0,1	0,9	0	0,7	0,3	0,2	0,4	0,6	0,3	0,5	0,4	0,4	0,7	0,3	0,2
Q6	0,7	0,3	0,2	0,3	0,7	0,2	0,7	0,3	0,2	0,5	0,4	0,4	0,3	0,7	0,2	0,5	0,4	0,4

Tablo 7. Karar verici 5 için kriterlerin ikili karşılaştırma matrisi

	Q1			Q2			Q3			Q4			Q5			Q6		
	a	b	c	a	b	c	a	b	c	a	b	c	a	b	c	a	b	c
Q1	0,5	0,4	0,4	0,1	0,9	0	0,2	0,8	0,1	0,2	0,8	0,1	0,1	0,9	0	0,1	0,9	0
Q2	0,9	0,1	0	0,5	0,4	0,4	0,9	0,1	0	0,8	0,2	0,1	0,9	0,1	0	0,9	0,1	0
Q3	0,8	0,2	0,1	0,1	0,9	0	0,5	0,4	0,4	0,7	0,3	0,2	0,8	0,2	0,1	0,8	0,2	0,1
Q4	0,8	0,2	0,1	0,7	0,3	0,2	0,3	0,7	0,2	0,5	0,4	0,4	0,9	0,1	0	0,8	0,2	0,1
Q5	0,9	0,1	0	0,1	0,9	0	0,2	0,8	0,1	0,1	0,9	0	0,5	0,4	0,4	0,2	0,8	0,1
Q6	0,9	0,1	0	0,1	0,9	0	0,2	0,8	0,1	0,5	0,4	0,4	0,8	0,2	0,1	0,5	0,4	0,4

Adım 3: Küresel Bulanık İkili Karşılaştırma Matrisinin Birleştirilmesi: Karar vericiler tarafından yapılan değerlendirme sonucunda Tablo 8’de yer alan küresel-bulanık değerler kullanılarak ikili karar matrisleri birleştirilir.

Tablo 8. Birleştirilmiş Matris

	Q1			Q2			Q3			Q4			Q5			Q6		
	μ	ν	π	μ	μ	μ	μ	μ	ν	π	ν	π	μ	ν	π	μ	ν	π
Q1	0,50	0,40	0,40	0,35	0,38	0,40	0,40	0,40	0,46	0,00	0,34	0,00	0,47	0,39	0,00	0,38	0,46	0,00
Q2	0,29	0,50	0,00	0,50	0,45	0,54	0,54	0,54	0,51	0,15	0,40	0,40	0,36	0,42	0,00	0,34	0,51	0,15
Q3	0,45	0,44	0,18	0,48	0,64	0,60	0,60	0,60	0,32	0,00	0,32	0,00	0,50	0,40	0,38	0,48	0,32	0,00
Q4	0,36	0,46	0,00	0,58	0,56	0,62	0,62	0,62	0,40	0,40	0,36	0,24	0,37	0,59	0,29	0,50	0,40	0,40
Q5	0,38	0,44	0,00	0,32	0,50	0,47	0,47	0,47	0,48	0,00	0,42	0,00	0,32	0,57	0,00	0,38	0,48	0,00
Q6	0,43	0,40	0,00	0,35	0,44	0,50	0,50	0,50	0,46	0,29	0,54	0,00	0,26	0,60	0,16	0,43	0,46	0,29

Adım 4: Kriterlere Ait Küresel Bulanık Ağırlıkların Hesaplanması

Son adımda, Eş. 1’de verilen SWAM operatörü kullanılarak kriterlerin küresel bulanık ağırlıklarını hesaplanmıştır. Ardından Eş. 1’de verilen değerlere göre ağırlıklar berraklaştırılıp, sonrasında her bir kriterin yerel ağırlığının belirlenmesi için değerler, sütun toplam değerine bölünerek hesaplanmıştır. Tablo 9-11’de kriter ağırlıkları sunulmuştur.

Tablo 9. SWAM operatörüyle hesaplanmış kriter ağırlıkları

	μ	ν	π
Q1	0,565	0,555	0,238
Q2	0,577	0,571	0,252
Q3	0,701	0,483	0,277
Q4	0,679	0,570	0,333
Q5	0,548	0,621	0,264
Q6	0,558	0,648	0,323

Tablo 10. Skor fonksiyonu ile durulaştırılmış kriter ağırlıkları

	Durulaştırılmış ağırlıklar
Q1	15,743
Q2	16,033
Q3	19,634
Q4	18,688
Q5	15,113
Q6	15,137

Tablo 11. Normalize edilmiş öncelik vektörü

	Normalize edilmiş ağırlıklar	Sıralama
Q1(Gecikme)	0,157	4
Q2(Gizlilik eksikliği)	0,160	3
Q3(Esneklik sınırlamaları)	0,196	1
Q4(Devlet Denetimi)	0,186	2
Q5(Boyut Büyüklüğü)	0,151	5
Q6(Maliyet)	0,151	6

En yüksek önem ağırlığına sahip kriter esneklik sınırlamaları kriteri olarak ortaya çıkmıştır. Diğer kriterler sırasıyla; devlet denetimi, gizlilik eksikliği, gecikme, boyut büyüklüğü ve maliyet olarak belirlenmiştir. Elde edilen bulgulara göre, esneklik sınırlamaları e-ticaret faaliyetlerinde blok zincir teknolojisi benimsenmesinin en önemli engel olarak görülmektedir. Esneklik sınırlamalarında sabit protokoller bulunmaktadır. Blok zinciri protokolleri genellikle katıdır ve değişiklik yapmak zordur. Bu, yeni özelliklerin veya iyileştirmelerin hızla entegre edilmesini engelleyebilir. Bunun yanı sıra, merkezi olmayan, dinamik karar alma süreçleri, değişikliklerin uygulanmasını yavaşlatabilir. Bu, e-ticaret platformlarının hızlı pazar değişimlerine uyum sağlama yeteneğini sınırlayabilmektedir. Blok zinciri teknolojisinin hala gelişmekte olan bir alan olması, standartların ve en iyi uygulamaların eksikliğine yol açar. Bu durum, teknolojinin farklı e-ticaret platformlarında tutarlı bir şekilde uygulanmasını zorlaştırmaktadır. Bir diğer önemli engel, devlet denetimidir. Birçok ülke, blok zinciri ve kripto para birimleri için henüz tam kapsamlı yasal çerçeveler oluşturamamıştır. Bu belirsizlik, e-ticaret şirketlerinin blok zinciri tabanlı çözümleri benimsemesini yasal riskler hakkında net bir bilgiye sahip olmadıklarından zorlaştırmaktadır. Blok zinciri tabanlı işlemler için net vergi düzenlemelerinin olmaması, e-ticaret şirketlerinin vergi uyumunu zorlaştırmaktadır. Kripto para birimleriyle yapılan işlemlerin nasıl vergilendirileceği konusu birçok ülkede hala belirsizdir. Özellikle uluslararası e-ticaret yapan şirketler için büyük bir engel oluşturmaktadır. Bir ülkede yasal olan bir uygulama, başka bir ülkede yasak olabilir veya farklı düzenlemelere tabi olabilmektedir. Maliyet unsuru ise, diğerlerine göre, daha zayıf bir engel olarak görülmektedir. Bunun sebebi, blok zincir teknolojisinin sağladığı verimlilik, güvenlik ve şeffaflık gibi faydalar, başlangıç maliyetlerini telafi edebilmektedir. E-ticaret alanında faaliyet gösteren karar vericiler, uzun vadede bu teknolojiden elde edilecek kazançların, başlangıçta yapılan yatırımları karşılayabileceğini düşünmektedir. Bununla birlikte Hükümetler ve özel sektör, blok zincir teknolojisinin benimsenmesi için çeşitli teşvikler ve finansal destekler sağlayabilir. Bu destekler, maliyet engelini aşmada önemli bir rol oynamaktadır. Blok zinciri uygulamalarının geliştirilmesi ve uygulanması için gerekli olan yazılım mühendisliği ve proje yönetimi maliyetleri gibi gerekli teknolojik altyapının oluşturulması yüksek maliyetlidir. Gelişmiş güvenlik önlemleri ve veri gizliliği çözümleri, önemli maliyet giderlerini beraberinde getirmektedir. Bu maliyetlerin yönetilmesi ve minimize edilmesi, e-ticaret şirketlerinin blok zinciri teknolojisini daha geniş çapta ve etkin bir şekilde benimsemelerini sağlayabilir. Uygun maliyet yönetim stratejileri ve teknolojik çözümlerle, blok zinciri teknolojisinin sunduğu avantajlardan yararlanmak mümkün hale gelebilir.

IV. SONUÇLAR

Günümüzde dijital teknolojilerin gelişmesi ve mobil cihazların yaygınlaşması, e-ticaret sektörünün hızla büyümesine neden olmuştur. Bu büyüme ile birlikte, müşterilerin çevrimiçi alışveriş yaparken duydukları güvenlik endişeleri de artmaktadır. Blok zincir teknolojisi, e-ticaret sektörü için güvenli, şeffaf ve etkili bir çözüm sunma potansiyeline sahiptir. Blok zincir, merkezi bir otoriteye bağlı olmadan veri depolamak, doğrulamak ve işlemek için kullanılan dağıtık defter teknolojisidir. Blok zincir, zincirleme bağlanan veri gruplarından, yani bloklardan oluşur. Bu bloklar, şifrelenmiş işlem verilerini ve önceki blokla ilgili bilgileri içerir. Blok zincir teknolojisi, veri işleme sürecinde karmaşık matematiksel algoritmalar kullanarak blokların içeriğinin değiştirilemez olmasını sağlar. Bu özellik sayesinde, blok zincir teknolojisi verilerin güvenli ve şeffaf bir şekilde saklanmasını mümkün kılar. Dijital dönüşüm sürecinde blok zincir teknolojisinin benimsenmesi, e-ticaret sektöründe değişim yapma kapasitesine sahip olsa da bu süreç çeşitli engellerle karşı karşıyadır. Bu çalışmada, yazındaki kaynaklardan

faidalanılarak e-ticaret sektörü için, dijital dönüşüm sürecinde blok zincir teknolojisinin benimsenmesinin önündeki engeller değerlendirilmiş öneriler paylaşılmıştır.

Yapılan araştırma sonucunda, bu engellerde öne çıkanlar esneklik sınırlamaları, devlet denetimi, gizlilik eksikliği, gecikme, boyut büyüklüğü ve maliyet olarak belirlenmiştir. Blok zincir teknolojisinin e-ticaret alanında benimsenmesinde esneklik sınırlamaları, önemli bir engel teşkil etmektedir. Esneklik, bir teknolojinin değişen gereksinimlere uyum sağlayabilme yeteneğidir. Blok zincir teknolojisi, işlemlerin kaydedildiği sabit ve değiştirilemez bir yapı sunmaktadır. Bu özellik, veri bütünlüğü ve güvenliği açısından avantajlı olsa da esneklik açısından sınırlamalar getirebilmektedir. Esnekliği etkileyen bir diğer önemli unsur, akıllı sözleşmelerdir. Akıllı sözleşmeler, blok zincir teknolojisinin önemli bileşenlerinden biridir. Ancak, bu sözleşmelerin esnekliği sınırlıdır ve yazılım hataları veya değişen koşullara uyum sağlama konusunda zorlukları beraberinde getirebilmektedir. Örneğin, akıllı sözleşmelerin güncellenmesi veya değiştirilmesi zordur. Bu durum, e-ticaret şirketlerinin değişen ticaret koşullarına hızlı bir şekilde uyum sağlamasını engelleyebilmektedir. Bunun yanı sıra, yapılan hataların düzeltilmesi karmaşık ve maliyetlidir. Bu durum, e-ticaret işlemlerinin güvenilirliğini ve müşteri memnuniyetini olumsuz etkileyebilir. Diğer faktörler değerlendirildiğinde,

Blok zincir teknolojisi, geleneksel finansal kurumların veya hükümetlerin denetimine tabi olmayan dağıtık bir yapıya sahiptir. Bu durum, bazı yasal ve düzenleyici zorlukları beraberinde getirir. Özellikle vergilendirme ve finansal suçlar gibi konularda denetim zorluğu yaşanabilmektedir. Ayrıca, blok zincir işlemleri onaylanma ve doğrulama süreçleri nedeniyle gecikmeler yaşanabilir. Yoğun zamanlarda ve ağdaki işlem sayısının artmasıyla bu gecikmeler daha belirgin hale gelebilir. Bu durum, hızlı işlem gerektiren durumlarda dezavantaj olarak görülebilmektedir. Blok zincirlerin büyümesi, ağın boyutunu artırabilir ve bu da depolama ve bant genişliği gereksinimlerini artırabilir. Özellikle blok zincirin tam bir kopyasını tutan düğümler için bu durum erişim engeli oluşturabilir. Son olarak, blok zincirlerin protokol ve yazılım güncellemeleri, ağdaki tüm katılımcıların onayını gerektirebilir. Bu da hızlı değişen piyasa koşullarına veya teknolojik yeniliklere uyum sağlamada zorluklar oluşturabilir. Maliyet kriteri, diğerlerine göre daha az önemli bir engel olarak görülmektedir. Bunun sebebi, blok zincir teknolojisinin sağladığı verimlilik, güvenlik ve şeffaflık gibi faydalar, başlangıç maliyetlerini telafi edebilmektedir. E-ticaret alanında faaliyet gösteren karar vericiler, uzun vadede bu teknolojiye elde edilecek kazançların, başlangıçta yapılan yatırımları karşılayabileceğini düşünmektedir.

Bu dezavantajlar, blok zincir teknolojisinin benimsenmesini sınırlayabilir veya belirli kullanım durumlarına göre uygulanabilirliğini etkileyebilir. Ancak, bu dezavantajların üstesinden gelmek veya etkilerini azaltmak için çeşitli yaklaşımlar mevcuttur. Örneğin, maliyetleri minimize etmek için alternatif blok zincir teknolojileri veya ölçeklenebilirlik çözümleri üzerinde araştırma yapılabilir. Ayrıca, kamu blok zincir ağlarında maliyetleri azaltmak için enerji verimliliğini artırmaya yönelik inovasyonlara odaklanılabilir. Gizlilik sorunlarına çözüm olarak, zorunlu olmayan veri saklama politikalarıyla sadece gerektiğinde bilgilerin paylaşılmasını sağlayan özelleştirilebilir blok zincir çözümleri geliştirilebilir. Düzenleyici uyumluluğu sağlamak için, blok zincir projelerinde hükümetler ve düzenleyici kurumlarla iş birliği yapılabilir ve uyumlu çözümler geliştirilebilir. Ayrıca, işlem süreçlerini hızlandırmak için blok zincir ağlarında paralel işlemleri destekleyen çözümler üzerinde çalışılabilir ve depolama ve bant genişliği gereksinimlerini minimize etmek için veri sıkıştırma ve veri yönetimi tekniklerinin kullanılması düşünülebilir. Blok zincir tabanlı projelerde güncelleme ve protokol değişikliklerini kolaylaştırmak için akıllı sözleşme yönetim araçları veya ağ konsensüs mekanizmalarının esnekleştirilmesi düşünülebilir. Her bir öneri, belirli bir dezavantajı hedef alırken, bütünsel bir yaklaşımın benimsenmesi ve proje

gereksinimlerine göre uygun stratejilerin belirlenmesi önemlidir. Bu sayede, blok zincir tabanlı sistemlerin kurulması veya kullanılması karar verilirken, bu faktörlerin dikkate alınması sağlanabilir. Blok zinciri teknolojisinin sunduğu güvenlik, şeffaflık ve verimlilik avantajları, e-ticaret sektöründe önemli fırsatlar sunmakla birlikte, bu engellerin aşılması gerekmektedir. Teknolojik gelişmelerin sağlanması, maliyetlerin yönetilmesi, kullanıcı deneyiminin iyileştirilmesi, eğitim programlarının artırılması ve kurumsal dirençle başa çıkılması, bu engellerin aşılmasında kritik rol oynayacaktır. Bu engellerin aşılması, e-ticaret sektörünün blok zincir teknolojisinin sunduğu avantajlardan tam anlamıyla yararlanabilmesi için önemlidir. Hükümetlerin, düzenleyici kurumların ve teknoloji sağlayıcılarının iş birliği içinde çalışarak bu engelleri aşması, blok zincir teknolojisinin daha geniş çapta benimsenmesini sağlayabilir ve e-ticaret sektöründe yenilikçi ve güvenli çözümlerin önünü açabilir.

KAYNAKLAR

1. Avunduk H, Aşan, H (2018) Blok zinciri (blockchain) teknolojisi ve işletme uygulamaları: Genel bir değerlendirme. Dokuz Eylül Üniversitesi İktisadi İdari Bilimler Fakültesi Dergisi 33(1): 369-384.
2. Karaarslan E, Akbaş, MF (2017). Blok zinciri tabanlı siber güvenlik sistemleri. Uluslararası Bilgi Güvenliği Mühendisliği Dergisi 3(2):16-21.
3. Kırbaş İ (2018) Blokzinciri teknolojisi ve yakın gelecekteki uygulama alanları. Mehmet Akif Ersoy Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi 9(1):75-82.
4. Ceylan O, Isık AH (2023) Blokzincir teknolojisi ve uygulama alanları. Uluborlu Mesleki Bilimler Dergisi 6(1):129-154.
5. Karahan Ç, Tüfekçi A (2019) Blokzincir teknolojisinin ic denetim faaliyetlerine etkileri: Fırsatlar ve tehditler. Denetişim (19): 55-72.
6. Mendi A F (2021) The Improvement needs in blockchain technology. Avrupa Bilim ve Teknoloji Dergisi (29):6-10.
7. Yaşa AA (2022) Kamu sektöründe blok zincir teknolojisi kullanımı: Türkiye'de mevcut durum analizi. Yaşar Üniversitesi E-Dergisi 17(66):615-633.
8. Babaoğlu C, Karasoy H, (2022) Kamu yönetiminde blok zincir: Kullanım alanları ve örnek uygulamalar. Sosyoekonomi 30 (52):283-297.
9. Salihoğlu E, Karakış E (2022) Finansal piyasalarda blockchain teknolojisinin benimsenmesinde kritik faktörler: Best-Worst yöntemi (BWM) ile bir değerlendirme. İktisadi İdari ve Siyasal Araştırmalar Dergisi 7(19):448-467.
10. Zheng Z, Xie S, Dai H N, Chen X, Wang H (2017) Blockchain challenges and opportunities: A survey. International Journal of Web and Grid Services, 14(4).
11. Park S, Kim J, Oh D, Kim J (2020). Evaluation of blockchain business success factors using AHP. Indian Journal of Computer Science and Engineering 11(2):99-111.
12. Aydar M, Çetin S (2020) Blok zincir teknolojisinin sağlık bilgi sistemlerinde kullanımı. Avrupa Bilim ve Teknoloji Dergisi (19):533-538.
13. Çobanoğlu T, Cihan TF, Dörterler S, Uyar R (2021) Eğitimde blok zincir uygulamaları. XIV. Uluslararası Eğitim Araştırmaları Kongresi, Çanakkale, Türkiye 27- 30 Ekim.
14. Taherdoost H, Madanchian M (2023) Blockchain-based e-commerce: A review on applications and challenges. Electronics, 12(8):1889.
15. Aydoğan E, Aydemir MF (2022) Blockchain-Based E-Commerce: An Evaluation. International Journal of Social Inquiry 15(2):649-666.
16. Jebamikyous H, Li M, Suhas Y, Kashef R (2023) Leveraging machine learning and blockchain in E-commerce and beyond: Benefits, models, and application. Discover Artificial Intelligence 3(1):3.
17. Kutlu Gündoğdu, F, Kahraman C (2020) A novel spherical fuzzy analytic hierarchy process and its renewable energy application. Soft Computing 24:4607-4621.
18. Saaty TL (2008) Decision making with the analytic hierarchy process. International Journal of Services Sciences, 1(1): 83-98.
19. Mathew M, Chakraborty RK, Ryan MJ (2020) A novel approach integrating AHP and TOPSIS under spherical fuzzy sets for advanced manufacturing system selection. Engineering Applications of Artificial Intelligence, 96:103988.

20. Öztürk E, Berber A (2024) Blockzincir teknolojisi ve akıllı sözleşmeler: Temel yapı, özellikler ve veri güvenliği perspektifi. *Periodicum Iuris* 2(1):33-76.
21. Tandon A, Kaur P, Mäntymäki M, Dhir A (2021) Blockchain applications in management: A bibliometric analysis and literature review. *Technological Forecasting and Social Change*, 166:120649.
22. Risius M, Spohrer K (2017) A blockchain research framework: What we (don't) know, where we go from here, and how we will get there. *Business & Information Systems Engineering* 59 385-409.
23. Hughes L, Dwivedi YK, Misra, SK, Rana NP, Raghavan V, Akella V (2019) Blockchain research, practice and policy: Applications, benefits, limitations, emerging research themes and research agenda. *International Journal of Information Management* 49:114-129.
24. Vurdu S A (2021). Dış Ticarete Blokzincir Uygulamaları. *Sosyal, Beşerî ve İdari Bilimler Dergisi*, 4(9):924-936.



Araştırma Makalesi

Journal of Innovative Engineering and Natural Science

(Yenilikçi Mühendislik ve Doğa Bilimleri Dergisi)

<https://dergipark.org.tr/en/pub/jieng>

3 katmanlı elyaf takviyeli kompozitlerin balistik analizi

^{ID}Yalçın Boztoprak^{a*}, ^{ID}Seval Turgut^b, ^{ID}Murat Yazıcı^c, ^{ID}Burak Matyar^c, ^{ID}Haluk Duga^d ^{ID}Mahmut Kayar^e

^aMarmara Üniversitesi Teknoloji Fakültesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği, Maltepe, İstanbul 34854, Türkiye.

^bMarmara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Metalurji ve Malzeme Mühendisliği, Göztepe, İstanbul 34722, Türkiye.

^cBursa Uludağ Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Otomotiv Mühendisliği, Görükle, Bursa, 16059, Türkiye.

^dİstanbul Ticaret Üniversitesi Mimarlık ve Tasarım Fakültesi Tekstil ve Moda Tasarımı, Küçükyalı, İstanbul 34840, Türkiye.

^eMarmara Üniversitesi Teknoloji Fakültesi Tekstil Mühendisliği, Maltepe, İstanbul, 34854, Türkiye.

MAKALE BİLGİSİ

Makale Geçmişi:

Geliş 14 Mayıs 2024

Düzeltilme 1 Temmuz 2024

Kabul 18 Temmuz 2024

Çevrimiçi mevcut

Anahtar Kelimeler:

3 katmanlı kompozit

Balistik

Sonlu elemanlar analizi

Karbon elyaf

Aramid elyaf

ÖZET

Bu çalışmada, z yönünde bağlayıcı ipliklerle birlikte 3 katmanlı tasarlanan kompozit levhaların balistik özellikleri, oluşturulan sonlu elemanlar modeli ile sayısal olarak incelenmiştir. Burada bağlayıcı z-ipliklerin kompozit levhaların balistik özelliklerine katkıları incelenmiştir. Kompozit levhalar tasarlanırken epoksi reçine matris malzemesi olarak belirlenmiş, takviye malzemesi olarak karbon ve aramid elyaflar kullanılmıştır. Levhalar 3 katmanlı olacak şekilde ve bağlayıcı iplik bulunması/bulunmaması durumu ile 4 farklı levha şeklinde MSC Digimat programında tasarlanmıştır. MSC Digimat programında bez ayağı kumaş örgü modeli ile tasarlanan 3 boyutlu kompozit levhaların mekanik özellikleri program üzerinden alınarak sonlu elemanlar analizlerinde malzeme modeli olarak kullanılmıştır. ABAQUS programında VUMAT alt programı kullanılarak oluşturulan kompozit malzeme modelleri levhalara tanımlanmıştır. Balistik bir analiz yapabilmek adına mermi çekirdeği modeli için Parabellum 9x19 mm fişek tercih edilmiştir. Analizlerde mermi modeli rijit cisim olarak tasarlanmış olup merminin levhaya çarpmadan önceki ilk hızı ve çarptıktan sonraki son hızlarının karşılaştırması nümerik olarak yapılmıştır. NIJ 0108.01 standardı test prosedürüne göre ABAQUS programında Dinamik/Eksplicit olarak çözümlenen sonlu elemanlar analizleri sonucunda merminin ilk ve son hızı, merminin kinetik enerjisi, levhaların absorbe ettiği enerji ve mermi çekirdeğinin levhaya temas ettiği bölgedeki deplasmanlar nümerik olarak incelenmiştir. Karşılaştırmalı olarak sunulan simülasyon sonuçları doğrultusunda 3 katmanlı kompozit levhaların mermiyi yavaşlattığı ancak durduramadığı görülmüştür. Bağlayıcı z-ipliklerin levhaların performanslarına bazı olumlu etkilerinin olduğu ortaya çıkmıştır.

Ballistic analysis of 3-layer fiber reinforced composites

ARTICLE INFO

Article history:

Received 14 May 2024

Received in revised form 1 July 2024

Accepted 18 July 2024

Available online

Keywords:

3 layer composite

Ballistic

Finite element analysis

Carbon fiber

Aramid fiber

ABSTRACT

In this study, the ballistic properties of 3-layer designed composite plates with connecting thread in the z direction were numerically examined with the established finite element model. Here, the contributions of connector z-threads to the ballistic properties of composite sheets were examined. When designing composite sheets, epoxy resin was determined as the matrix material, and carbon and aramid fibers were used as reinforcement materials. The sheets were designed in the MSC Digimat program as 3 layers and 4 different sheets with/without connecting thread. The mechanical properties of 3D composite plates designed with the fabric foot fabric knitting model in the MSC Digimat program were taken from the program and used as material models in finite element analyses. Composite material models established using the VUMAT subprogram in the ABAQUS program were defined on the sheets. In order to perform a ballistic analysis, Parabellum 9x19 mm cartridge was preferred for the bullet model. In the analysis, the bullet model was designed as a rigid body, and the comparison of the initial speed of the bullet before it hit the plate and the final speed after it hit was made numerically. As a result of the finite element analyzes solved Dynamically/Explicitly in the ABAQUS program according to the NIJ 0108.01 standard test procedure, the initial and final speed of the bullet, the kinetic energy of the bullet, the energy absorbed by the plates and the displacements in the area where the bullet core contacts the plate were numerically examined. In line with the simulation results presented comparatively, although it was seen that the 3-layer composite plates slowed down the bullet but could not stop it, it was revealed that the connecting z-threads had some positive effects on the performance of the plates.

I. GİRİŞ

Günümüzde teknolojinin gelişimiyle ortaya çıkan ihtiyaçlar doğrultusunda malzemelerin çok daha üstün performans göstermesi, beklentiler arasındadır. Bu beklenti gün geçtikçe konvansiyonel malzemelerin yerine kompozit malzemelerin kullanımını yaygınlaştırmıştır. Bu malzemeler, geleneksel olarak adlandırdığımız malzemelerin sahip olmadığı en iyileştirilebilir düzeyde tolerans ve performans göstergelerine sahiptirler. Tasarım esnekliği açısından tek fazlı olarak adlandırılan yapılara kıyasla kolay işlenebilirlik, üstün ısı yük dayanımı, yüksek mukavemet, absorbe edebilme kabiliyeti, daha iyi mekanik, elektrik, termal vb. özelliklerinden dolayı tercih sebebidirler.

Kompozit malzemeler farklı malzemelerin kendine has bazı özelliklerini bir araya getirerek daha üstün yeni yapılar ortaya çıkarma amacı ile birçok alanda kullanılmaktadırlar. Hafifliğin ve mukavemetin önemli olduğu, birbirine zıt fonksiyonları yerine getirmesi beklenen komponentlerde kompozit malzemelerin kullanımı önemlidir ve yaygındır. Özellikle hafifliğin ön planda tutulduğu havacılık ve otomotiv sektörlerinde, balistik ve araç zırhı amaçlı kullanımı açısından ise savunma sanayisinde sıklıkla tercih edilmektedirler [1].

Savunma sanayi alanında sürekli olarak gelişen mühimmat çeşitliliği ve mühimmatların yıkıcı güçlerinin de bununla birlikte artması, kompozit malzemelerin bu alanda kullanılmasını da yaygınlaştırmıştır. Kompozit malzemelerin absorbe etme yeteneğinin birçok malzemeye göre üstün olması, personel koruma amacıyla kullanılan kaskların ve kurşungeçirmez yeleklerin üretiminde kullanılmasına olanak sağlamıştır. Bir başka açıdan bakıldığında ise koruma seviyesini artırmak amacıyla zırhlı araçların yapımında yine kompozit malzemeler kullanılmaktadır. Dolayısıyla kompozit malzemelerin savunma sanayine sağlamakta olduğu ve gelecekte sağlayacağı katkıların çeşitliliği açısından bu alanda araştırma ve geliştirme çalışmaları tüm hızıyla sürmektedir.

Yanen ve Solmaz, tabakalı hibrit kompozitlerin bireysel zırh malzemesi olarak kullanılabilirliğini deneysel olarak araştırmışlardır. Çalışma kapsamında farklı fiber takviye açılarına, tabaka sayılarına ve kalınlıklara sahip cam fiber/aramid fiber/karbon fiber tabakalı kompozit plakaların balistik deneyleri yapılmış ve sonuçları incelenmiştir. Bu amaçla 200x200 mm boyutlarındaki farklı fiber takviye açılarına ve kumaş dokuma şekillerine sahip çok tabakalı farklı kalınlıklardaki plakaların balistik performanslarını incelemişlerdir. Çalışma sonucunda twill dokuma kumaşların daha iyi balistik performans sergilediği sonucuna ulaşmışlardır [2].

Yazıcı ve ark., kompozit yüzey plakalı ve alüminyum çekirdekli sandviç levhaların balistik performanslarını sonlu elemanlar yöntemi ile incelemişlerdir. Bu çalışmada amaç, kompozit malzemenin enerji sönmeme mekanizmalarını kullanarak ön kompozit plakada mermi enerjisinin düşürülmesi, orta alüminyum plakanın plastik deformasyon ve sürtünme kabiliyetinden yararlanma, arka kompozit plakada ise merminin nihai enerjisinin yayılarak tamamen yok edilmesi şeklindedir. Bu kapsamda çalışmada karbon ve aramid takviyeli epoksi matrisli kompozit levhaların arasında alüminyum çekirdek kullanılmış ve Parabellum FMJ (Full Metal Jacket) fişek tercih edilmiştir. LS-DYNA üzerinde rijit yapıda bir mermi kullanarak sonlu elemanlar modeli kurulmuş ve farklı hızlarda dinamik olarak sonlu elemanlar analizleri gerçekleştirilmiştir. Farklı NIJ standartlarına uygun (NIJ II-A ve NIJ II) mermi hızlarında merminin sandviç yapıyı delmediği gözlemlenmiştir [3].

Hassoon ve ark., farklı kalınlık ve katman sayısına sahip Kevlar 49 ve Ultra Yüksek Moleküler Ağırlıklı Polietilen (UHMWPE) ile güçlendirilmiş epoksi için ABAQUS programında düşük hızda düşme deneyi (drop weight test)

kullanarak bir sonlu elemanlar analizi gerçekleştirmişlerdir. Kullanıcı tanımlı malzeme olan VUMAT alt programı tabanlı progresif hasar modeli ve ABAQUS Dynamic/Explicit sonlu elemanlar kodunda uygulanan Hashin hasar kriterlerini kullanmışlardır. Ek olarak katmanlar arası hasar modelleri, kohezyonlu bölge modeline (CZM) bağlıdır. Sayısal modelin güvenilirliğini doğrulamak için sayısal simülasyon sonuçlarını deney verileriyle karşılaştırmışlardır [4].

Muñoz ve ark., yaptıkları çalışmada asimetrik lif dağılımına sahip hibrit bir 3D dokuma ortogonal kompozitin balistik etkisi altındaki mekanik davranışını, darbe testlerini ve hasar mekanizmalarını X-ışını bilgisayarlı tomografi analizinin bir kombinasyonu aracılığıyla incelemişlerdir. Bu çalışma kapsamında kullanılan karbon-cam elyafli dokuma kumaşa, parçanın kalınlık doğrultusunda uzanan ve z-ekseni doğrultusunda yerleşen bağlayıcı liflerin balistik performansa etkisini incelemişler ve ABAQUS programında kullanıcı tanımlı VUMAT alt programı tabanlı Hashin progresif hasar modeli malzeme tasarımını kullanarak kompozit tanımını yapmışlar ve dinamik/explicit analizler için sonlu elemanlar modeli oluşturmuşlardır. Oluşturulan bu yapıda sonlu elemanlar yöntemi ile elde edilen ve aynı zamanda deneysel olarak elde edilen verileri karşılaştırmışlardır. Kalınlık boyunca z-ipliklerin varlığının, her iki durumda da hasarın mermi yörüngesi çevresinde lokalize olması nedeniyle 2D dokuma kompozitlerle karşılaştırıldığında balistik performansı önemli ölçüde iyileştirmediği görülmüştür. Bununla birlikte hibrit 3D dokuma kompozitler tarafından dağıtılan enerji, karbon elyafa çarptığında artmıştır. Son olarak artık hız eğrilerinin yanı sıra enerji dağılım mekanizmalarının, sonlu elemanlar analizi çerçevesinde gömülü eleman yöntemine dayanan sayısal simülasyonlar yoluyla yeniden üretilebileceğini göstermişlerdir [5].

Bu alanda yapılan çalışmalar incelendiğinde, bezayağı dokuma yöntemi ile tasarlanan karbon ve aramid elyafli 3D kompozit yapılarda z-eksenindeki bağlayıcı ipliklerin mekanik özelliklere etkisinin incelenmiş olduğu, balistik performansa etkisinin de incelenmesi gerektiği yönünde bir çalışma ihtiyacı olduğu görülmüştür.

Yapılan bu çalışmada ise karbon elyaf ve aramid elyafli epoksi kompozit malzeme ile tasarlanan 3 katmanlı kompozit levhaların z-eksenindeki bağlayıcı ipliklerinin balistik performansa etkisi sonlu elemanlar yöntemi ile incelenmiştir. Kompozit malzemelerin tasarımı MSC Digimat programında gerçekleştirilmiştir. Balistik değerlendirmeler için NIJ 0108.01 standartına göre sonlu elemanlar analizleri ise ABAQUS programında gerçekleştirilmiştir.

Bu çalışma sonucunda, eklenen bağlayıcı z-iplikler sayesinde levhaların rijitliğinin artırıldığı görülmektedir. Rijitliğin artması her ne kadar aramid elyafın mermiyi durdurma gücünü artırmamış olsa da burada elde edilen veriler ışığında bağlayıcı z-iplikli elyafların mermiye karşı direnç ihtiyacı gerektiren tasarımlarda kullanılmasının mümkün olduğu görülmüştür. Bu çalışmayla balistik amaçlı kompozitlerde sadece tek tip takviye kullanılması yerine birden fazla elyaf içeren hibrit takviyesi kullanılmasıyla optimum rijitlik, mukavemet ve enerji sönmeme özelliğine ulaşılabileceği ve kompozit yapılarda hedeflenen balistik yeterliliğin kolaylıkla sağlanabileceği sonucuna varılmıştır.

II. TEORİK METOD

2.1 Kumaş ve Kompozit Malzeme Tasarımı

Kumaş tasarımı için makro yapının matrisi olarak epoksi reçine tercih edilmiştir. Karbon elyaf malzeme için TORAY markasının T300 kodlu ürünü tercih edilmiştir. Tercih edilen karbon elyaf, 3000 filament sayısına sahiptir. Elyaf çapı 7 mikrometredir. Aramid elyaf için DUPONT markasının Kevlar-49 kodlu ürünü tercih edilmiştir. Tercih edilen aramid elyaf, 768 filament sayısına sahiptir. Elyaf çapı 12 mikrometredir. Kumaş tasarımlarında kullanılan malzemelerin elastisite modülü, yoğunluk ve poisson oranı değerleri Tablo 1’de verilmiştir. Bu çalışmada kullanılan elyafların özellikleri Tablo 2’de görülmektedir.

Tablo 1. Kumaş tasarımı için kullanılan malzemelerin temel özellikleri

Malzeme	Elastisite Modülü (GPa)	Yoğunluk (g/cm ³)	Poisson Oranı (ν)
Epoksi Reçine	35.9	1.15	0.389
Karbon Elyaf	230	1.76	0.27
Aramid Elyaf	112.4	1.44	0.36

Kumaş tasarımı, MSC Digimat programında MF modülü yardımıyla gerçekleştirilmiştir. MF modülünde Tablo.1’de verilen malzeme özellikleri tanımlanarak kullanılacak ana malzemeler programa tanımlanmıştır. Malzeme özellikleri tanımlandıktan sonra yapı oluşturma ekranında ‘Fabric’ seçeneği işaretlenerek örgü yapı oluşturma tanımı yapılmıştır. Burada oluşturulan malzemelerden epoksi reçine matris olarak, karbon ve aramid elyaflar ise iplik olarak seçilmiştir.

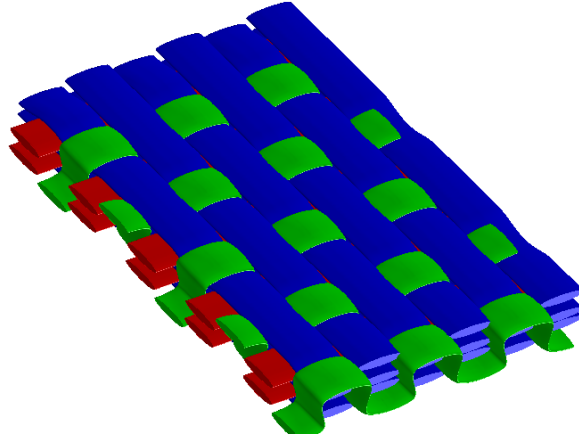
Tablo 2. İplik tasarım özellikleri

İplik	Elyaf Çapı (µm)	Filament Sayısı	İplik Genişliği (mm)	İplik Yüksekliği (mm)
Karbon	7	3000	1	0.15
Aramid (Kevlar)	12	768	0.75	0.15

Bezayağı örgü modelinde 3 katmanlı bir kumaş tasarımı gerçekleştirilmiştir. Kumaşın tasarımında karbon elyaf için cm²’de 9 atkı ve çözüğü tanımı yapılmıştır. Aramid elyafın iplik genişliği daha düşük olduğundan kumaş modeli çıkarılırken cm²’de 13 atkı ve çözüğü tanımı gerçekleştirilmiştir. Tasarımda 3 katlı kumaş oluşturulduğunda, 4 levha için de oluşan toplam kalınlık 0.9 mm olmuştur. Bağlayıcı iplikler 3 kat kumaşta dikey yönde 3 katı birden tutmaktadır (Şekil 1). MSC Digimat programı tarafından elde edilen kompozit malzemelerin mekanik özellikleri Tablo 3’te verilmiştir.

Tablo 3. Digimat MF tarafından hesaplanan yapıların mekanik özellikleri

Malzeme	Tutucu İplik	E ₁ (GPa)	E ₂ (GPa)	E ₃ (GPa)	ν ₁₂	ν ₁₃	ν ₂₃	G ₁₂ (GPa)	G ₁₃ (GPa)	G ₂₃ (GPa)	d (g/cm ³)
Karbon-Epoksi	Var	121,57	139,69	105,14	0,24	0,38	0,35	40,55	35,05	36,693	1,53
Karbon-Epoksi	Yok	150,64	150,64	116,38	0,26	0,36	0,36	54,79	39,64	39,64	1,58
Aramid-Epoksi	Var	79,64	82,31	74,72	0,34	0,38	0,38	26,77	25,32	25,84	1,35
Aramid-Epoksi	Yok	84,54	84,54	75,93	0,35	0,39	0,39	31,9	28,8	28,8	1,34



Şekil 1. Bağlayıcı iplikli 3D kumaş tasarım örneği

2.2 Matematiksel Model

Bu çalışmada kullanılan karbon ve aramid elyafli epoksi kompozit malzemelerin hasar başlangıcı görülebilmesi için matematiksel model hazırlanırken ‘Hashin Hasar Kriterleri’ kullanılmıştır. Hasar başlangıcı, maddesel bir noktada bozulmanın başlamasını ifade eder. ABAQUS'te elyaf takviyeli kompozitler için hasar başlangıcı kriterleri, Hashin'in teorisine dayanmaktadır [6, 7]. Bu kriterler dört farklı hasar başlatma mekanizmasını göz önünde bulundurur: fiber çekme, fiber basma, matris çekme ve matris basma olarak tanımlanabilir. Bu hasar başlangıcı mekanizmasının takip ettiği temel matematiksel model ise Denklem (1), (2), (3) ve (4) ile verilmiştir.

Fiber çekme ($\hat{\sigma}_{11} \geq 0$) :

$$F_f^t = \left(\frac{\hat{\sigma}_{11}}{X^T} \right)^2 + \alpha \left(\frac{\hat{\tau}_{12}}{S^L} \right)^2 \quad (1)$$

Fiber basma ($\hat{\sigma}_{11} < 0$)

$$F_f^c = \left(\frac{\hat{\sigma}_{11}}{X^C} \right)^2 \quad (2)$$

Matris çekme ($\hat{\sigma}_{22} \geq 0$)

$$F_m^t = \left(\frac{\hat{\sigma}_{22}}{Y^T} \right)^2 + \left(\frac{\hat{\tau}_{12}}{S^L} \right)^2 \quad (3)$$

Matris basma ($\hat{\sigma}_{22} < 0$)

$$F_m^c = \left(\frac{\hat{\sigma}_{22}}{2S^T}\right)^2 + \left[\left(\frac{Y^C}{2S^T}\right)^2 - 1\right] \left(\frac{\hat{\sigma}_{22}}{Y^C}\right) + \left(\frac{\hat{\tau}_{12}}{S^L}\right)^2 \quad (4)$$

Denklem takımında belirtilen X^T boyuna çekme dayanımı, X^C boyuna basma dayanımı, Y^T enine çekme dayanımı, Y^C enine basma dayanımı ve $S^{L,T}$ ise boyuna ve enine kayma dayanımlarını temsil etmektedir. Yine aynı şekilde denklem takımında görünen α , kayma geriliminin elyaf çekme yönünde hasar başlangıcı kriterine katkısını belirleyen bir katsayıdır. $\hat{\sigma}_{11}$, $\hat{\sigma}_{22}$ ve $\hat{\tau}_{12}$ ise etkin gerilim tensörünün bileşenleridir.

$\hat{\sigma}$, hasar başlangıç kriterlerini değerlendirmek için kullanılır ve aşağıdaki denklem takımından hesaplanır:

$$\hat{\sigma} = M\sigma$$

Burada σ nominal gerilmeyi, M ise hasar operatörünü temsil eder:

$$M = \begin{bmatrix} \left(\frac{1}{1-d_f}\right) & 0 & 0 \\ 0 & \left(\frac{1}{1-d_m}\right) & 0 \\ 0 & 0 & \left(\frac{1}{1-d_s}\right) \end{bmatrix} \quad (5)$$

d_f , d_m , d_s değişkenleri; fiber, matris ve kayma hasarını karakterize eden hasar değişkenleridir. Bu değişkenler hasar değişkenlerinden türetilen d_f^t , d_f^c , d_m^t , d_m^c ve 4 moda karşılık gelen değişkenlerdir.

$$d_f = \begin{cases} d_f^t & \text{if } (\hat{\sigma}_{11} \geq 0) \\ d_f^c & \text{if } (\hat{\sigma}_{11} < 0) \end{cases} \quad (6)$$

$$d_m = \begin{cases} d_m^t & \text{if } (\hat{\sigma}_{22} \geq 0) \\ d_m^c & \text{if } (\hat{\sigma}_{22} < 0) \end{cases} \quad (7)$$

$$d_s = 1 - (1 - d_f^t)(1 - d_f^c)(1 - d_m^t)(1 - d_m^c) \quad (8)$$

Herhangi bir hasar başlangıcı ve evriminden önce M , hasar operatörü birim matrise eşittir yani $\hat{\sigma} = \sigma$ olur. En az bir mod için hasar başlangıcı ve gelişimi gerçekleştiğinde hasar operatörü, diğer modların hasar başlatma kriterlerinde önemli hale gelir. Etkin gerilimin, iç kuvvetlere etkili bir şekilde direnen hasarlı alan üzerinde etkili olan gerilimi temsil etmesi amaçlanır [6, 7].

Hasarın başlamasından önce malzeme, bir ortotropik malzemenin düzlem gerilme rijitlik matrisi ile doğrusal olarak elastiktir. Daha sonra, malzemenin tepkisi şu şekilde hesaplanır:

$$\sigma = C_d \varepsilon, \quad (9)$$

Burada ε birim şekil değiştirme ve C_d hasarlı esneklik matrisidir:

$$C_d = \frac{1}{D} \begin{bmatrix} (1-d_f)E_1 & (1-d_f)(1-d_m)\vartheta_{21}E_1 & 0 \\ (1-d_f)(1-d_m)\vartheta_{12}E_2 & (1-d_m)E_2 & 0 \\ 0 & 0 & (1-d_s)GD \end{bmatrix} \quad (10)$$

Bu matriste $D = 1 - (1-d_f)(1-d_m)\vartheta_{21}\vartheta_{12}$, d_f fiber hasarının mevcut durumunu, d_m matris hasarının mevcut durumunu, d_s kayma hasarının mevcut durumunu, E_1 fiber doğrultusundaki elastisite modülünü, E_2 matris doğrultusundaki elastisite modülünü, G kayma modülünü, ϑ_{21} ve ϑ_{12} poisson oranlarını temsil eder.

Hasar ilerlemesinde 4 hasar modunun her biri için eşdeğer gerilme ve eşdeğer deplasman aşağıdaki Tablo 4'teki gibi tanımlanır, burada L_c karakteristik uzunluğu temsil etmektedir.

Tablo 4. Her mod için eşdeğer gerilme ve eşdeğer yer değiştirme [8]

Hasar modu	Eşdeğer Yer Değiştirme	Eşdeğer Gerilme
Fiber çekme hasarı	$L_c \sqrt{(\epsilon_{11})^2 + (\epsilon_{12})^2 + (\epsilon_{31})^2}$	$L_c(\sigma_{11}\epsilon_{11} + \sigma_{12}\epsilon_{12} + \sigma_{31}\epsilon_{31})/\delta_{1,eq}$
Fiber basma hasarı	$L_c \sqrt{(-\epsilon_{11} - (\epsilon_{33}) \cdot E_{33}/E_{11})^2}$	$L_c(E_{11}(-\epsilon_{11} - (\epsilon_{33}) \cdot E_{33}/E_{11}))/\delta_{2,eq}$
Matris çekme hasarı	$L_c \sqrt{(\epsilon_{22})^2 + (\epsilon_{12})^2 + (\epsilon_{23})^2}$	$L_c(\sigma_{22}\epsilon_{22} + \sigma_{12}\epsilon_{12} + \sigma_{23}\epsilon_{23})/\delta_{3,eq}$
Matris basma hasarı	$L_c \sqrt{(-\epsilon_{22} - (\epsilon_{33}) \cdot E_{33}/E_{22})^2 + (\epsilon_{12})^2}$	$L_c(E_{22}(-\epsilon_{22} - (\epsilon_{33}) \cdot E_{33}/E_{22}) + \sigma_{12}\epsilon_{12})/\delta_{2,eq}$

Bu denklem takımlarının yardımı ile Abaqus programında kompozit malzemelerin Hashin hasar tanımlamaları Tablo 5'te verilmiştir.

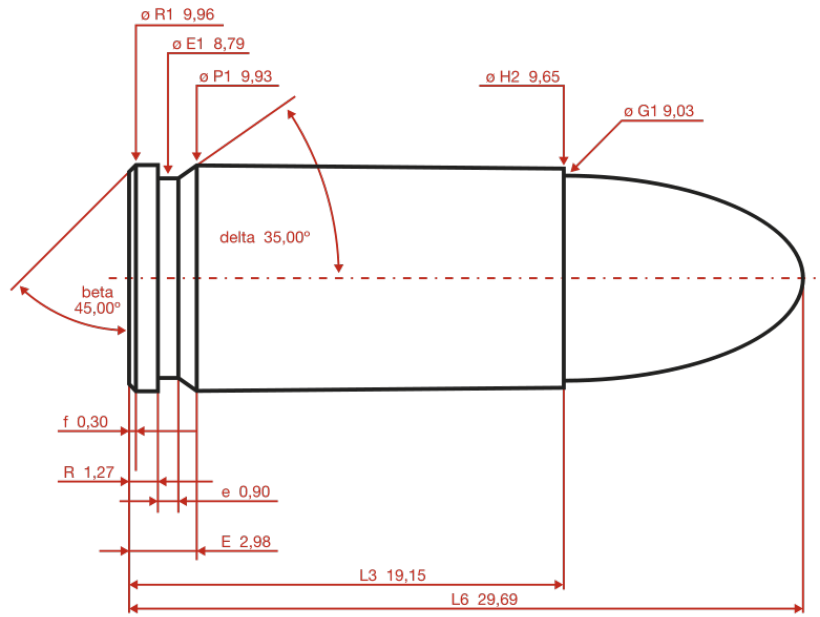
Tablo 5. Hashin hasar tanımları [4,5]

	X_t (MPa)	X_c (MPa)	Y_t (MPa)	Y_c (MPa)	$S_{t,c}$ (MPa)	G_{It} (N/mm)	G_{Ic} (N/mm)	G_{2t} (N/mm)	G_{2c} (N/mm)
Karbon-Epoksi	2210	1800	69	111	42	127	94	1	8
Aramid-Epoksi	2490	700	800	700	53	81.5	106.3	0.28	0.79

Tablo 5'te belirtilen X_t boyuna çekme dayanımı, X_c boyuna basma dayanımı, Y_t enine çekme dayanımı, Y_c enine basma dayanımı, $S_{t,c}$ ise enine ve boyuna kayma dayanımı olarak temsil etmektedir. G sembolü ile gösterilen değerler ise kırılma tokluklarını temsil etmektedir. Burada G değerleri, eşdeğer gerilme ve eşdeğer yer değiştirme eğrisinin altında kalan alan hesaplanarak elde edilmektedir.

2.3 Parabellum Mermi Ölçüleri ve Standartlar

Mermi çekirdeği için 9x19 mm Parabellum mermi modeli de Şekil 2'ye uygun olacak şekilde modellenmiştir.



Şekil 2. 9x19 mm Parabellum mermi ölçüleri [9]

Mermi çekirdeği modellenirken rijit eleman şeklinde modellenmiş olup, uç noktasına 8 gr kütle tanımlaması yapılmıştır. Abaqus programında oluşturulan model Şekil 3'te verilmiştir.

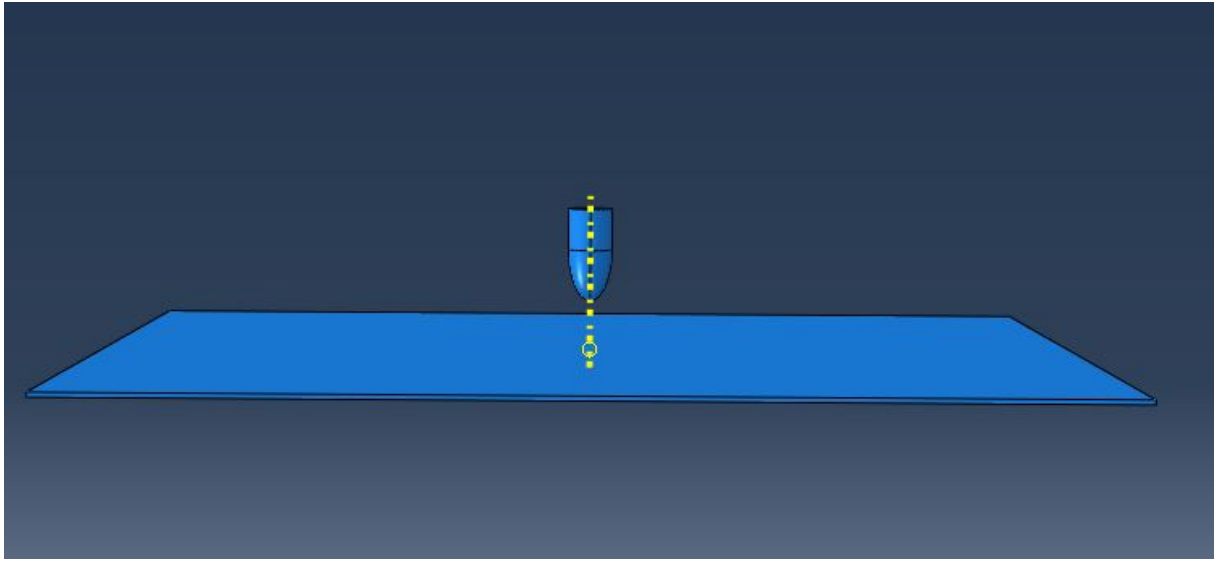
Sonlu elemanlar modeli hazırlanırken ise mermi hızını belirlemek için Tablo 6'da verilen NIJ 0108.01 koruma seviyeleri ve mermi hızlarından faydalanılmıştır.

Tablo 6. NIJ 0801.01 koruma seviyeleri ve mermi hızları [10]

Koruma Seviyesi	Test Mühimmاتی	Nominal Mermi Çekirdek Kütleсі	Önerilen Namlu Uzunluğu	Gerekli Mermi Hızı (m/s)	Numune Başına Gerekli Vuruş	İzin Verilen Penetrasyon
II-A	9 mm	8 g	10-12 cm	332 ± 12	5	0
II	9 mm	8 g	10-12 cm	358 ± 12	5	0
III-A	9 mm	8 g	24-26 cm	426 ± 12	5	0

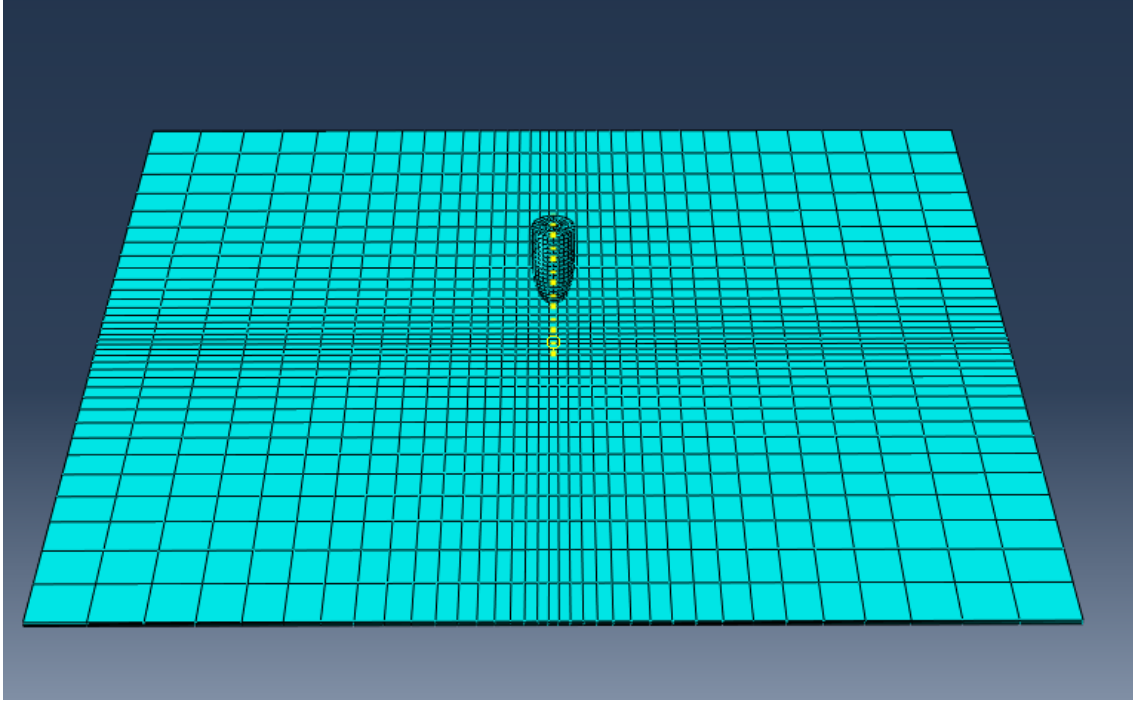
2.4 Sonlu Elemanlar Modeli

Sonlu elemanlar modeli oluşturulurken levha ve mermi modellemeleri 3 boyutlu şekilde yapılmıştır. ABAQUS programında kompozit plakalar için 200x200x9 mm levha modellenmiştir. Tablo 3'teki malzeme özellikleri VUMAT alt program (subroutine) tanımı ile levhalara ayrı ayrı tanımlanmıştır. Aynı şekilde bu analizde ek olarak Tablo 5'teki Hashin kompozit hasar modelleri de levhaların malzeme kartlarına eklenmiştir. Kompozit levha 0.3 mm katman kalınlığına sahip 3 katmandan oluşmaktadır. Malzeme özellikleri 3 katman birleşmesinden hesaplatıldığı için kompozit levha toplam kalınlığı olan 0.9 mm kalınlığında, tek katmandan oluşacak şekilde modellenmiştir.



Şekil 3. ABAQUS programında hazırlanan mermi ve levha modeli

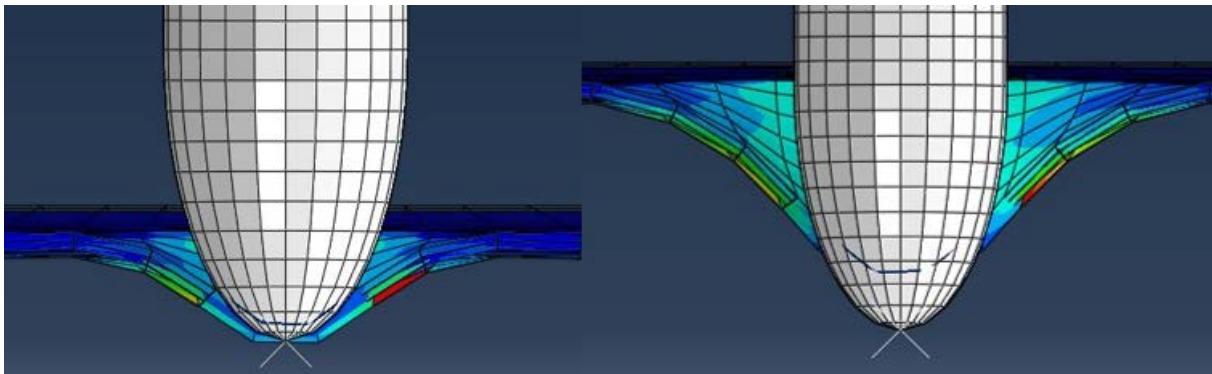
Modelin oluşturulmasından sonra sınır şartları belirlenmiştir. Sınır şartları tanımlamaları yapılırken, levha 4 kenarından ankastre mesnetlenerek her doğrultudaki öteleme ve dönme hareketi kısıtlanmıştır. Mermi için ise, dikey doğrultuda öteleme hareketi serbestliği verilmiştir. Oluşturulan modelde mermiye NIJ-II A koruma standartlarına göre 344 m/s ilk hız tanımlanmıştır. Mermi levhaya çarptıktan sonra merminin hızında meydana gelen değişim incelenmek istendiğinden bu tanımlama gerçekleştirilmiştir. Ayrıca mermi, rijit bir cisim olarak modellendiği için herhangi bir malzeme tanımlaması mermiye tanımlanmamıştır. Sonlu elemanlar analizinin gerçekleştirilebilmesi için kompozit levhanın ve mermi modelinin mesh ağı oluşturularak matematiksel model hazırlanmıştır. Sonlu elemanlar modelinde kompozit levha için "Continuum Shell" tanımı yapılmış ve SC8R kodlu elemanlar kullanılmıştır. Kompozit levhanın mesh yapısı 5184 düğüm noktası ve 3675 elemandan oluşmaktadır. Mermi çekirdeği ise 504 adet R3D4 ve 48 adet R3D3 kodlu rijit elemanlardan ve toplam 530 düğüm noktasından oluşmaktadır. Oluşturulan mesh modelde eleman erozyonu da açılarak hasar alan elemanların sonuç ekranında silinmesi amaçlanmıştır. Oluşturulan sonlu elemanlar modeli Şekil 4'te verilmiştir. Oluşturulan bu model ABAQUS programında Dynamic/Explicit analiz modeli olarak çözümlenmiştir.



Şekil 4. Sonlu elemanlar modeli

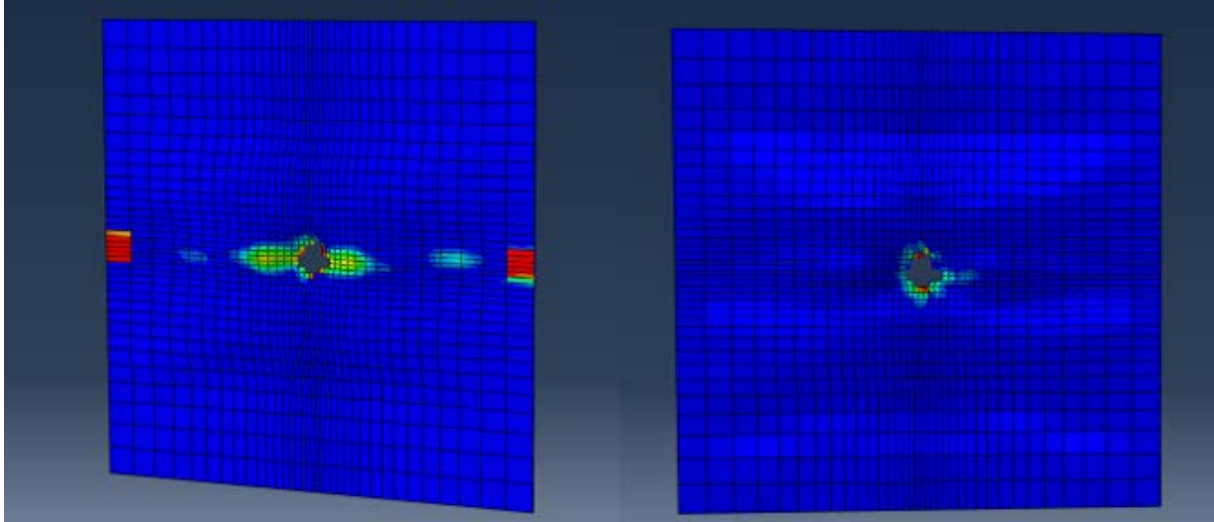
III. BULGULAR VE TARTIŞMA

Dinamik/Eksplicit sonlu elemanlar analizleri sonucunda mermi çekirdeği 4 kompozit levhayı da delip ilerlemeye devam etmiştir. Bunun sebeplerinden biri bu modelde kullanılan kompozit levhaların kalınlıklarının normalde kullanılanlara göre ince tasarlanmış olması ve 10-15 katmanlı yapılar yerine sadece 3 katman için değerlendirilmiş olmasıdır. Merminin ilk temas anı ve temas sonrası levhayı delme anında elde edilen görsel Şekil 5'te verilmiştir.

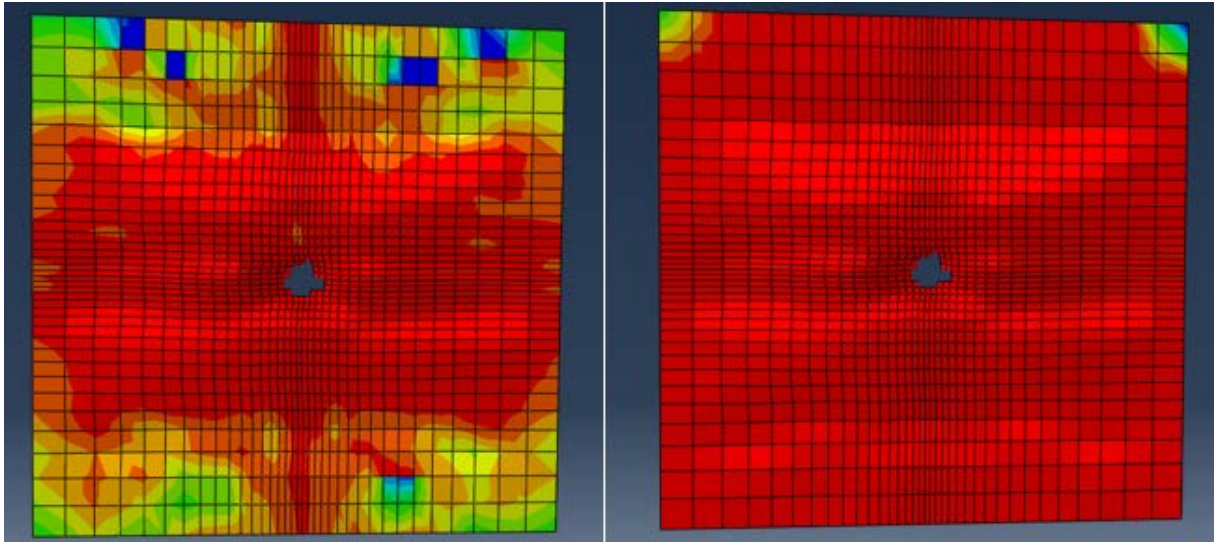


Şekil 5. Merminin temas anı(solda) ve merminin levhayı delme anı(sağda)

Merminin levhalar üzerinde bıraktığı fiber ve matris için çekme ve basma hasarları Şekil 6'da ve Şekil 7'de verilmiştir.



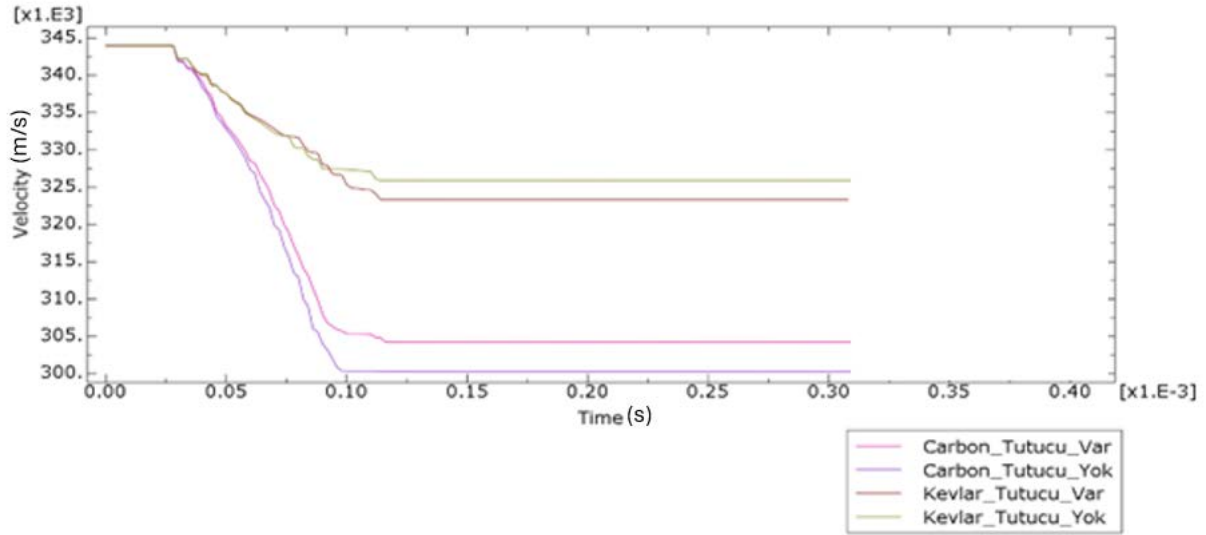
Şekil 6. Fiber basma(solda) ve fiber çekme(sağda) hasar bölgeleri



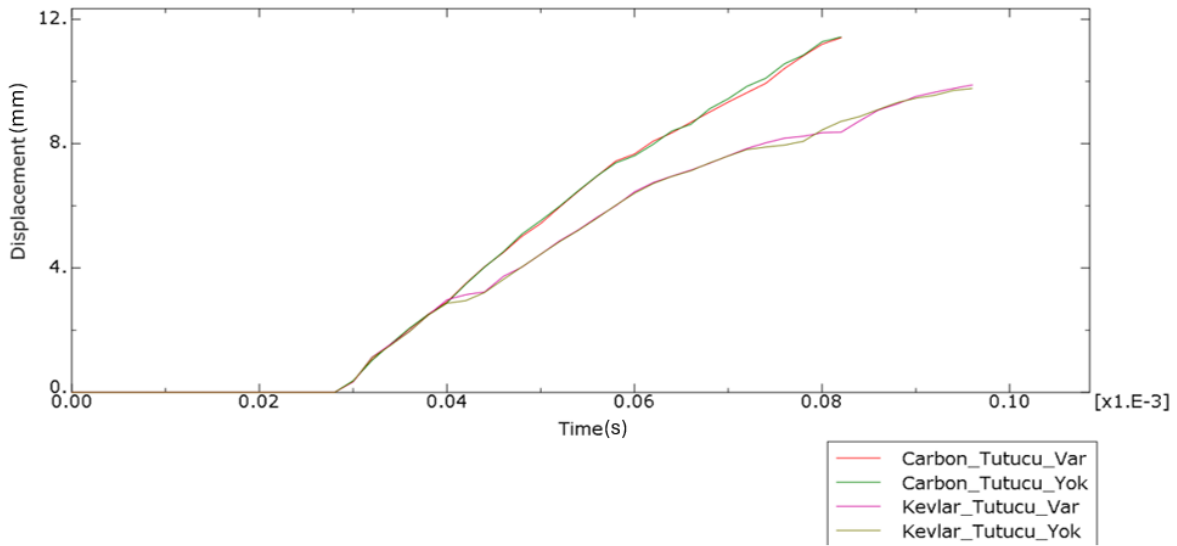
Şekil 7. Matris basma(solda) ve matris çekme(sağda) hasar bölgeleri

Mermi çekirdeğinden alınan ilk ve son hız verileri, analizi yapılan 4 farklı kompozit levha için de karşılaştırmalı olarak Şekil 8’de verilmiştir.

İlk hızının 344 m/s olduğu bilinen mermi çekirdeğinin son hızı, karbon ve aramid elyaflar için karşılaştırılmıştır. Burada yapılan analizlerde tutucu ipliklerin mermi çekirdeğinin hızında büyük farklılıklara yol açmadığı görülürken, karbon ve aramid elyaflar arasında farklılıklar söz konusudur. Bu analizlerde kullanılan hasar kriterleri ve malzeme özelliklerindeki farklılıklardan ötürü aramid elyaf ile karbon elyaf arasında 20 m/s’ye yakın mermi hızında farklılıklar olduğu görülmüştür. Mermi hızlarının farklılığına levhaların tasarımında kullanılan filamentlerin sayısındaki değişkenliğin (bkz. Tablo 2), bu değişkenliğin etkilemiş olduğu alansal yoğunluğun ve E_1 , E_2 ve E_3 değerlerinin farklılığının sebep olduğu söylenebilir. Levhanın mermi çekirdeği ile temas ettiği bölgede oluşan deplasman değerleri Şekil 9’da verilmiştir.



Şekil 8. Mermi çekirdeğinin hızı

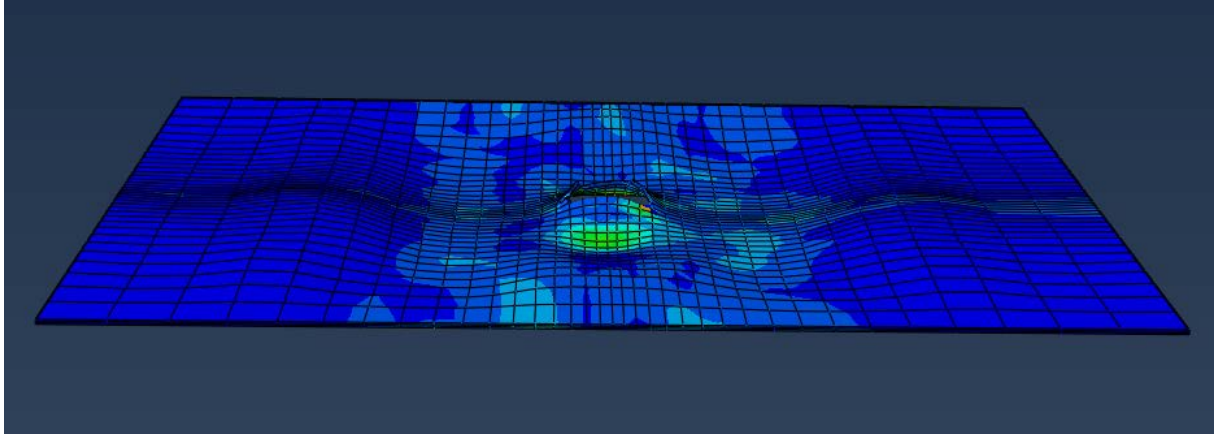


Şekil 9. Levhanın mermi çekirdeği ile temas ettiği bölgede oluşan deplasman

Merminin levhaya temas ettiği bölgede oluşan deplasman değerleri incelendiğinde, aramid elyafların kopmadan evvel karbon elyaflara göre az da olsa daha uzun süre dayandığı ve karbon elyaflara göre daha az deplasmana uğradığı görülmektedir. Aynı şekilde bu grafikten çıkarılabilecek yorumlardan bir diğeri, katman tasarımında tutucu iplik bulunan levhaların bulunmayanlara göre daha fazla deplasmana uğraması ancak daha uzun süre kopmadan dayanabilmesidir.

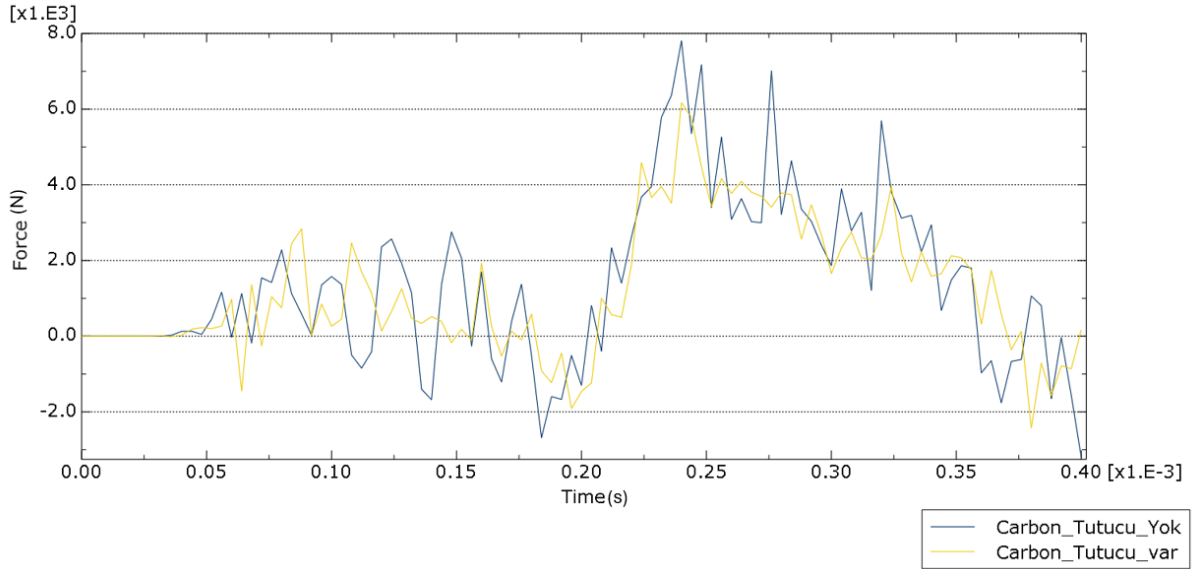
Mermi çekirdeğinin kompozit levhaya çarpması ile oluşan darbe kuvvetinin etkisi sonucu kompozit levha üzerinde ani bir gerilme dalgası oluşur. Bu dalganın yayılımı düzlem dışı deplasmanlara neden olarak levha boyunca her

iki yönde sinüzoidal bir dalga hareketi ortaya çıkarır. Oluşan bu şok dalgasının levhada neden olduğu formun belli bir andaki görünümü Şekil 10'da görülmektedir.



Şekil 10. Levhalarda oluşan dalgalanma hareketi

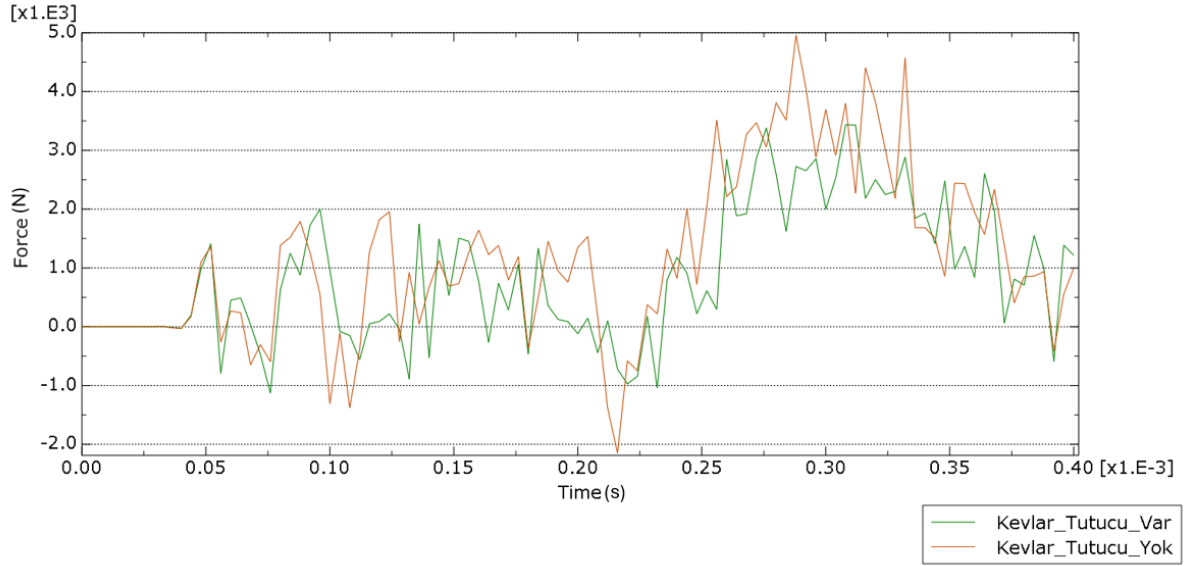
Levha dalgalandığı süre boyunca tepki kuvvetleri de yön değiştirir. Karbon ve aramid epoksi kompozit levhaların ayrı ayrı tepki kuvvetlerini gösteren grafikler Şekil 11 ve Şekil 12'de gösterilmiştir.



Şekil 11. Karbon elyaflı kompozit levhaların tepki kuvvetleri

Grafikler dikkatlice incelendiğinde, tutucu ipliklerin tepki kuvvetine karşı gösterdiği rijitlik açıkça görülmektedir. Hem karbon elyaflı hem de aramid elyaflı kompozit levhalar için tasarımında tutucu iplik kullanılan yapılar daha rijit hale geldiğinden dolayı bu iplikler dalgalanma hareketleri esnasında tepki kuvvetinin yönünün büyük sayısal değerler ile değiştirmesini engellemiştir. Ayrıca tutucu iplik bulunmayan kompozit levhalar, her iki yönde de

maksimum tepki kuvvetine ulaşan levhalar olmuşlardır. Bir diğer yandan karşılaştırılacak olursak, aramid elyafli kompozit levhanın tepki kuvvetlerinin zaman boyunca karbon elyafli levhalar kadar yüksek olmadığı kanısına varılabilir. Karbon elyafli levhalar maksimum 6 ila 8 N tepki kuvvetine maruz kalırken, aramid elyafli kompozit levhalar maksimum 5 N değerlerinde tepki kuvvetine maruz kalmışlardır.

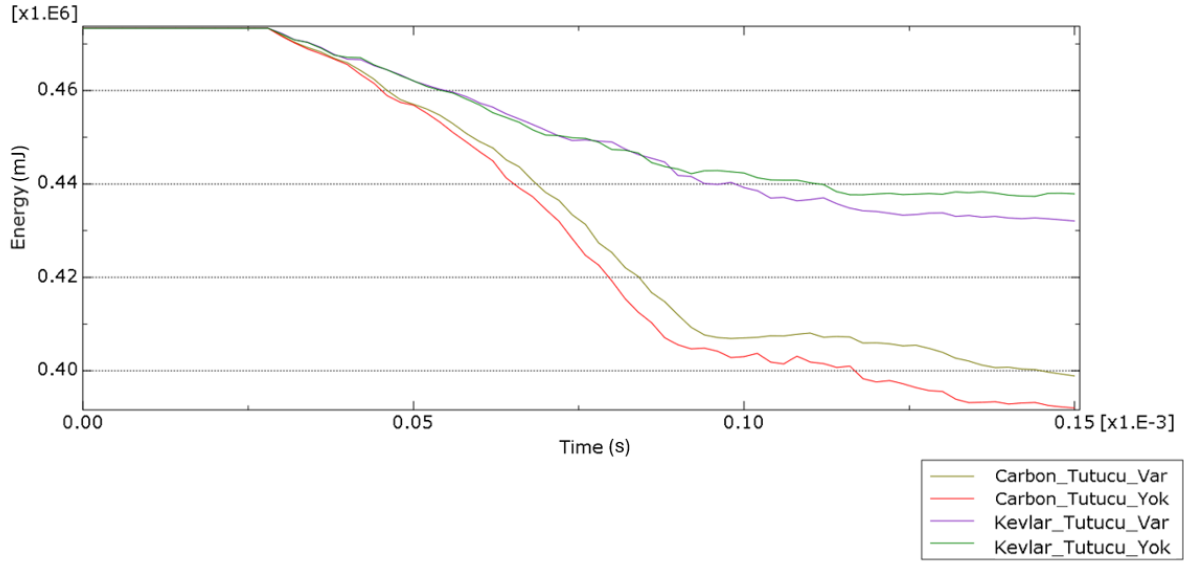


Şekil 12. Aramid elyafli kompozit levhaların tepki kuvvetleri

Analizler sonucu elde edilen grafiklerden bir diğeri, kinetik enerjideki azalmalar olmuştur. Şekil 13'te Karbon ve Kevlar için ayrı ayrı kinetik enerjideki azalmalar görülmektedir. Kinetik enerji, hıza bağlı olduğundan mermi çekirdeği için çizdirilen hız grafiklerine benzer sonuçlar elde edilmiştir.

Grafikler dikkatlice incelendiğinde, tutucu ipliklerin tepki kuvvetine karşı gösterdiği rijitlik açıkça görülmektedir. Hem karbon elyafli hem de aramid elyafli kompozit levhalar için tasarımında tutucu iplik kullanılan yapılar daha rijit hale geldiğinden dolayı bu iplikler dalgalanma hareketleri esnasında tepki kuvvetinin yönünün büyük sayısal değerler ile değiştirmesini engellemiştir. Ayrıca tutucu iplik bulunmayan kompozit levhalar, her iki yönde de maksimum tepki kuvvetine ulaşan levhalar olmuşlardır. Bir diğer yandan karşılaştırılacak olursak, aramid elyafli kompozit levhanın tepki kuvvetlerinin zaman boyunca karbon elyafli levhalar kadar yüksek olmadığı kanısına varılabilir. Karbon elyafli levhalar maksimum 6 ila 8 N tepki kuvvetine maruz kalırken, aramid elyafli kompozit levhalar maksimum 5 N değerlerinde tepki kuvvetine maruz kalmışlardır.

Analizler sonucu elde edilen grafiklerden bir diğeri, kinetik enerjideki azalmalar olmuştur. Şekil 13'te Karbon ve Kevlar için ayrı ayrı kinetik enerjideki azalmalar görülmektedir. Kinetik enerji, hıza bağlı olduğundan mermi çekirdeği için çizdirilen hız grafiklerine benzer sonuçlar elde edilmiştir.



Şekil 13. Farklı levhalara çarpan mermi çekirdeğinin kinetik enerji değişimi

Bu sonlu elemanlar analizleri sonucunda elde edilen sayısal verilerin karşılaştırması Tablo 7’de verilmiştir. Tablo 7’deki sonuçlar incelendiğinde karbon elyafli kompozit levhanın absorbe ettiği enerji miktarının, aramid elyafli kompozit levhaya göre yaklaşık 5 kat yüksek olduğu söylenebilir. Absorbe edilen enerji miktarının fazla olması sebebiyle aramid elyafli kompozit levhaya göre karbon elyafli kompozit levhanın, merminin hızını daha fazla yavaşlattığı görülmektedir.

Tablo 7. Karbon epoksi ile aramid epoksinin tutucu iplikli ve tutucu ipliksiz modellerinin karşılaştırmalı sayısal sonuçları

	Mermi Son Hızı (m/s)	Max. Deplasman (mm)	Absorbe Edilen Enerji (mJ)
Karbon Epoksi Tutucu İplikli	304,20	11,19	6336,16
Karbon Epoksi Tutucu İpliksiz	300,24	11,41	7659,75
Aramid Epoksi Tutucu İplikli	323,36	9,89	1704,04
Aramid Epoksi Tutucu İpliksiz	325,905	9,79	1309,72

IV. SONUÇLAR

Bu çalışmada, balistik alanında kullanılabilecek bezayağı dokuma yöntemi ile 3 katmanlı olarak tasarlanan karbon ve aramid elyafli 3D kompozit yapılarda z-eksenindeki bağlayıcı ipliklerin enerji absorpsiyonuna etkisi, sonlu elemanlar yöntemi ile incelenmiştir.

Yapılan bu çalışma sonucunda elde edilen sonuçlar şu şekildedir;

- Modellemelerin hepsi 3 katman ve ince yapılar olmasından dolayı mermiyi durdurmaya yetmemiştir.
- Eklenen bağlayıcı z-iplikler sayesinde levhaların rijitliği artmıştır.
- Bağlayıcı z-iplikli elyafların mermiye karşı direnç ihtiyacı gerektiren tasarımlarda kullanılmasının mümkün olduğu görülmüştür.

- Mermi çekirdeğinin kompozit levhalara çarptıktan sonra levhaların dalgalanma hareketinin aramid elyafli kompozit levhalarda karbona göre, aynı şekilde de bağlayıcı z-iplikli olan tasarımların ipliksiz olanlara göre daha rijit davranış gösterdiği görülmüştür.
- Kompozit levhaların tasarımında kullanılan aramid ve karbon elyafın lif genişliğinin ve fiber çaplarının farklı olması sebebi ile aramid elyafli kompozit levhalar karbon elyafli kompozit levhalara göre tek başına üstünlük sağlayamamıştır.
- Bağlayıcı z-ipliklerin tasarımı, alansal yoğunluğun düşmesine sebep olmuştur. Ayrıca tasarlanan levhaların alansal yoğunlukları arasında farklılıklar olması, aramid elyafli ve karbon elyafli kompozitler arasında mermi durdurma kabiliyetleri arasında farklılıklar ortaya çıkarmıştır.
- Levhaların sadece 3 katmanlı tasarlanmış olması ve % 100 karbon ve % 100 aramid elyaf ile tasarlanmış olması sebebiyle levhalar mermiyi durdurmak için yeterli mukavemete erişememişlerdir.

Sonuçlar değerlendirildiğinde bu çalışmada yapılan modellemelerin hepsi 3 katman ve ince yapılar olmasından dolayı mermiyi durdurmaya yetmemiştir. Ancak eklenen bağlayıcı z-ipliklerin sayesinde levhaların rijitliğinin artırıldığı görülmektedir. Rijitliğin artması her ne kadar aramid elyafın mermiyi durdurma gücünü artırmamış olsa da burada elde edilen veriler ışığında bağlayıcı z-iplikli elyafın mermiye karşı direnç ihtiyacı gerektiren tasarımlarda kullanılmasının mümkün olduğu görülmüştür.

Yüksek mukavemetli elyaf ile oluşturulan kompozit malzemelerde elyaf özelliklerine göre kompozitin rijitliği ve enerji sönmeme davranışları arasında birbirlerine göre üstün veya zayıf yanları oluşmaktadır. Ele alınan kompozitlerin sadece tek tip takviye ile kullanılması yerine birden fazla elyaf içeren hibrit takviyeli çözümlerle optimum rijitlik, mukavemet ve enerji sönmeme özelliğine ulaşılabileceği ve kompozit yapıda hedeflenen balistik yeterliliğin kolaylıkla sağlanabileceği sonucuna varılmıştır.

KAYNAKLAR

1. Bitlisli B, Yazıcı M (2019) Araç zırhlamada kullanılan kompozit malzemelerin balistik performanslarının incelenmesi. Uludağ University Journal of The Faculty of Engineering, 24(1):25–34. <https://doi.org/10.17482/uumfd.494262>
2. Yanen C, Solmaz M (2015) Tabakalı hibrit kompozitlerin bireysel zırh malzemesi olarak üretimi ve balistik performanslarının incelenmesi. El-Cezeri Fen ve Mühendislik Dergisi, 2016(2):351–362. <https://doi.org/10.31202/ecjse.67164>
3. Yazıcı M, Boztoprak Y, Uygun S (2021) Kompozit yüzey plakalı ve alüminyum çekirdekli sandviç levhaların balistik performanslarının sonlu elemanlar analiz yöntemi ile incelenmesi. Avrupa Bilim ve Teknoloji Dergisi, (31):933-942. <https://doi.org/10.31590/ejosat.999576>
4. Hassoon O, Abed M, Olewi J, Tarfaoui M (2022) Experimental and numerical investigation of drop weight impact of aramid and UHMWPE reinforced epoxy. J Mech Behav Mater 31:71-82. <https://doi.org/10.1515/jmbm-2022-0008>
5. Muñoz R, Martínez F, Hergueta F, Gálvez C, González J, Lorca L (2015) Ballistic performance of hybrid 3D woven composites: experiments and simulations, Compos Struct 127:141-151, <https://doi.org/10.1016/j.compstruct.2015.03.021>
6. Hashin Z, Rotem A (1973) A fatigue criterion for fiber-reinforced materials. J Compos Mater 7:448–464.
7. Hashin, Z. (1980). Failure criteria for unidirectional fiber composites. J Appl Mech 47:329–334.

8. Xin SH, Wen HM (2015) A progressive damage model for fiber reinforced plastic composites subjected to impact loading. Int J Impact Eng 75:40-52. <https://doi.org/10.1016/j.ijimpeng.2014.07.014>
9. URL (2021) Retrieved December 2, https://tr.wikipedia.org/wiki/9x19mm_Parabellum
10. National Institute of Justice (1985) Ballistic Resistant Protective Materials NIJ Standard 0108.01.



Araştırma Makalesi

Journal of Innovative Engineering
and Natural Science

(Yenilikçi Mühendislik ve Doğa Bilimleri Dergisi)

<https://dergipark.org.tr/en/pub/jiens>

Tiyol-epoksi click reaksiyonu ile hazırlanan halloysit/termoset nanokompozitlerinin mekanik karakterizasyonu

ID Seda Bekin Açar^{a,*}^aYalova Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Polimer Malzeme Mühendisliği Bölümü, Yalova, 77200, Türkiye.

MAKALE BİLGİSİ

Makale Geçmişi:

Geliş 20 Mayıs 2024

Düzeltilme 2 Temmuz 2024

Kabul 22 Temmuz 2024

Çevrimiçi mevcut

Anahtar Kelimeler:

Halloysit

Mekanik özellikler

Nanokompozit

Termosetler

Tiyol-epoksi click kimyası

ÖZET

Bu çalışmada, saf halloysit (HNT) içeren termoset nanokompozitler tiyol-epoksi click reaksiyonu ile hazırlanmıştır. Farklı oranlarda (ağırlıkça %0, 1, 2, 3 ve 5) HNT nanotüpleri, trimetilolpropan triglisidil eter ve trimetilolpropan tris(3-merkaptopropionat) monomer karışımında nanodolgu olarak kullanılmıştır. Saf HNT, saf termoset ve HNT/termoset nanokompozitlerinin yapısal özellikleri Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FT-IR), termal özellikleri ise termogravimetrik analiz (TGA) ile incelenmiştir. HNT nanotüplerinin termoset matris içindeki dağılımı taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile gözlemlenmiştir. Termoset matrisine değişen miktarlarda HNT nanodolgu eklenmesinin mekanik özellikler üzerindeki etkisi çekme testi ile belirlenmiştir. En gelişmiş mekanik özellikler, HNT ile termoset matris arasındaki etkili etkileşimleri destekleyen en iyi dağılım nedeniyle ağırlıkça %3 saf HNT içeren nanokompozitte tespit edilmiştir. Matrisine eklenen HNT'nin daha fazla artması nanotüplerin aglomerasyonuna ve dolayısıyla mekanik özelliklerin bozulmasına neden olmuştur.

Mechanical characterization of halloysite/thermoset nanocomposites prepared by thiol-epoxy click reaction

ARTICLE INFO

Article history:

Received 20 May 2024

Received in revised form 2 July 2024

Accepted 22 July 2024

Available online

Keywords:

Halloysite

Mechanical properties

Nanocomposite

Thermosets

Thiol-epoxy click chemistry

ABSTRACT

In this study, thermoset nanocomposites containing pure halloysite (HNT) were prepared by thiol-epoxy click reaction. HNT nanotubes with different concentrations (0, 1, 2, 3 and 5 wt%) were used as nanofiller in a mixture of trimethylolpropane triglycidyl ether and trimethylolpropane tris(3-mercaptopropionate) monomers. The structural and thermal properties of pure HNT, neat thermoset and HNT/thermoset nanocomposites were investigated by Fourier-transform infrared spectroscopy (FT-IR) and thermogravimetric analysis (TGA), respectively. The distribution of HNT nanotubes in the thermoset matrix was observed by scanning electron microscopy (SEM). The effect of various HNT loadings into the thermoset matrix on the mechanical properties was determined by tensile test. The most improved mechanical properties were detected in the nanocomposite including 3 wt% pure HNT due to the best dispersion of nanofiller and effective interactions between HNT and thermoset matrix. Further increase in the amount of HNTs resulted in agglomeration of nanotubes and hence deterioration of mechanical properties.

I. GİRİŞ

Nanomalzemelerin polimer matrislerine dahil edilmesi polimerlerin özelliklerini geliştirmek için kullanılmaktadır [1-4]. Polimer matris ile fiziksel ve kimyasal olarak kolayca birleştirilebilen potansiyel bir

*Sorumlu yazar. Tel.: +90-226-815-5424; e-mail: seda.acar@yalova.edu.tr

dolgu maddesi olan haloysit nanotüpleri, polimerlerin termal ve mekanik özelliklerini geliştirmek için kullanılan nano boyutlu malzemeler arasındadır [5, 6]. Haloysit (HNT), $Al_2Si_2O_5(OH)_4 \cdot nH_2O$ temel formülüne sahip olan ve doğal olarak bulunabilen bir tür nanomalzemedir [2, 7]. Nano ölçekli iç ve dış çaplar ile boru şeklinde bir morfolojiye sahip olan bu silindirik silikat bazlı kil yapıları, karbon nanotüplere göre daha kolay elde edilebilir ve çok daha ekonomiktir [8-10]. Ayrıca, yüksek uzunluk/çap oranı, biyouyumluluk ve yüksek işlevsellik gibi benzersiz özellikleri, termoplastik ve termoset nanokompozit üretimi de dahil olmak üzere farklı uygulamalarda kullanılmasına olanak sağlamaktadır [6, 11, 12].

Termoset nanokompozitler, gelişmiş özellikler elde etmek amacıyla termoset polimer matrislerin nano ölçekli dolgu maddeleriyle birleşimiyle oluşur [13]. Nanodolguların polimer matrisi içindeki dağılımı, nanokompozitin performansını belirlemede kritik bir rol oynar ve homojen bir dağılım gelişmiş mekanik özellikler ve yapısal bütünlük sağlar [14, 15].

Click kimyası verimlilik, seçicilik ve çok yönlülük ile karakterize edilen yeni nesil kimyasal reaksiyonları içermektedir [16, 17]. Click reaksiyonlarını sınıflandırmak için şu kategoriler kullanılmaktadır: (a) Diels-Alder reaksiyonu gibi doymamış bileşik siklokatılmaları, (b) aziridin ve epoksiler gibi halka açma reaksiyonları, (c) hidrazon, üre veya tiyoüre sentezi gibi aldol olmayan karbonil kimyası, (d) tiyol-en ve Michael katılmaları gibi karbon-karbon çoklu bağ katılmaları [18, 19]. Click reaksiyonları arasında tiyol-epoksi reaksiyonu, hidroksil ve tiyoeter gruplarının tek adımda oluşmasını ve bu grupların metal içermeyen katalizör sistemi ile karmaşık yapılara dönüştürülmesini sağlaması nedeniyle oldukça ilgi çekicidir [20, 21]. Son zamanlarda tiyol-epoksi click kimyası, polimer nanokompozitleri üretmek için kullanılan yöntemlerden biri haline gelmiştir [22, 23]. Ayrıca tiyol-epoksi click reaksiyonu, fonksiyonlandırılmış polimerler ve çapraz bağlı ağ yapıları ile kaplamalar, yapıştırıcılar ve biyomedikal malzemeler dahil olmak üzere gelişmiş malzemelerin sentezi için kullanılmaktadır. Tiyol-epoksi click reaksiyonu, tiyol (-SH) ve epoksi ($-O-CH_2-CH_2-$) fonksiyonel grupları arasında kovalent bağlar oluşturmak için kullanılan ve genellikle bir Lewis asidi veya baz katalizörü tarafından kolaylaştırılan kararlı bir tiyoeter bağı ($-S-CH_2-CH_2-O-$) oluşturmak üzere bir hidroksil grubunun salınmasıyla gerçekleşen oldukça etkili bir kimyasal süreçtir [24]. İlimli koşullar altında hızla ilerleyen bu reaksiyon, moleküler düzeyde kovalent bağların oluşumunu kolaylaştırarak elde edilen kompozitlerde gelişmiş mekanik özellikler, termal stabilite ve kimyasal direnç sağlar.

Literatürde HNT ile polimer nanokompozitlerin hazırlandığı çok sayıda çalışma bulunmaktadır. Ancak tiyol-epoksi click reaksiyonu kullanılarak HNT içeren termoset nanokompozitlerin hazırlanmasına yönelik bir çalışmaya rastlanmamıştır. Bu çalışmada, farklı oranlarda saf HNT nanodolgunu içeren (%0, 1, 2, 3 ve 5) termoset nanokompozitler, trimetilolpropan triglisidil eter ve trimetilolpropan tris(3-merkaptopropiyonat) monomerleri ile 1-metilimidazol katalizörü varlığında tiyol-epoksi click reaksiyonu kullanılarak hazırlanmıştır. Elde edilen termoset nanokompozitlerin yapısal, termal ve morfolojik karakterizasyonu sırasıyla FT-IR, TGA ve SEM yöntemleri ile incelenmiştir. Ayrıca, HNT nanodolgununun nihai nanokompozitlerin mekanik özellikleri üzerindeki etkisi çekme testi ile değerlendirilmiştir.

II. DENEYSEL METOT

2.1 Malzemeler

Tiyol-epoksi click reaksiyonunda, epoksi matrisi olan trimetilolpropan triglisidil eter (TTE, teknik sınıf, Sigma Aldrich) ve tiyol matrisi olan trimetilolpropan tris(3-merkaptopropiyonat) (TMPMP, $\geq 95\%$, Sigma Aldrich) bileşikleri saflaştırılmadan temin edildiği haliyle kullanılmıştır. Ayrıca katalizör olarak 1-metilimidazol (1-MI, %99, Acros Organics) kullanılmıştır. Halosit nanotüpleri, Sigma Aldrich'ten satın alınmış ve formülasyonlarda kullanılmadan önce 24 saat boyunca 100 °C'de vakum etüvünde tutulmuştur.

2.2 Karakterizasyon

HNT içeren termoset nanokompozitlerin kimyasal yapıları, tek yansımali elmas kristali içeren ATR modülüne sahip bir Bruker-Tensor II FT-IR spektrometresinde ortam sıcaklığında 500-4000 cm^{-1} dalga boyunda incelenmiştir.

Termogravimetrik analiz Perkin-Elmer Diamond TA/TGA ile 10 °C/dk ısıtma hızı ve 30 ila 600 °C arasında, 200 mL/dk azot akışı ile gerçekleştirilmiştir.

Numunelerin mekanik özellikleri, çekme testi cihazı olarak kullanılmak üzere katı hal çekme testi geometrisi ile donatılmış bir rotasyonel dinamik salınımlı reometre (Discovery Hybrid Rheometer-1, DHR-1, TA, ABD) ile ASTM D412 standardına göre analiz edilmiştir. Kalınlığı ölçülen ve 10 mm eninde şerit şeklinde kesilen numunelerin çekme testleri oda sıcaklığında ve 10 mm/dk çekme hızında gerçekleştirilmiştir.

Nanokompozitlerin ortalama nanodolgu dağılımı ve morfolojisi Zeiss Sigma 300 Alan Emisyonlu Taramalı Elektron Mikroskobu (FESEM) ile haritalanmıştır.

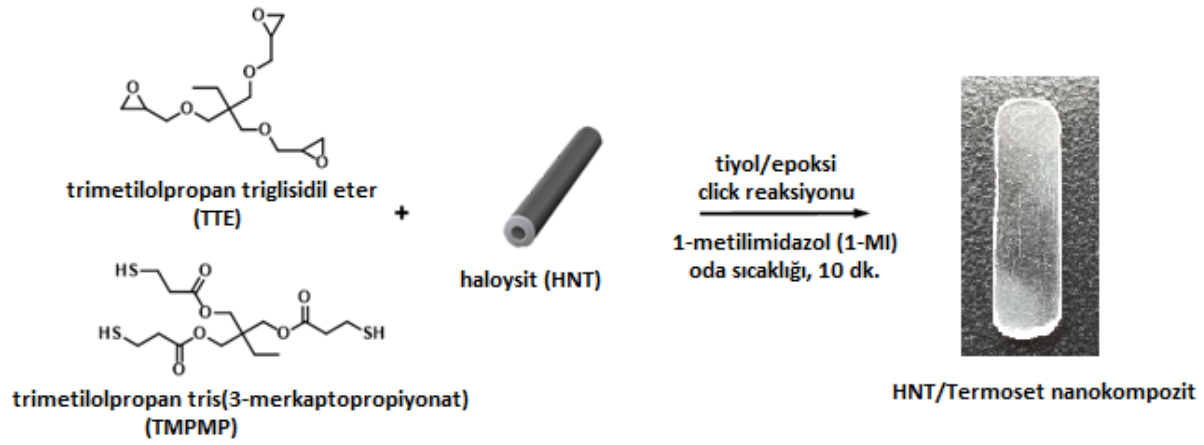
2.3 HNT/Termoset Nanokompozitlerinin Hazırlanması

TTE ve TMPMP monomerlerinin her ikisi de üç fonksiyonel gruba sahip olduğundan TTE:TMPMP oranı 1:1 mol olarak ayarlanmıştır. İlk olarak, TTE ve TMPMP deney tüpüne belirlenen miktarda konulmuş ve birkaç dakika karıştırılmıştır. Daha sonra aynı tüpe farklı miktarlarda (ağırlıkça %0, 1, 2, 3 veya 5) saf HNT ilave edilmiş ve 30 dakika boyunca ultrasonik banyo yardımıyla, daha sonra ise homojenizatör ile monomerlerin içinde dağıtılmıştır. Son olarak formülasyona 1-MI katalizörü eklenerek karıştırılmış ve elde edilen homojen çözelti şerit şeklindeki teflon kalıba dökülmüştür. HNT/termoset nanokompozitleri, tiyol-epoksi click kimyası ile ekzotermik reaksiyonun bir sonucu olarak çözücü olmadan 10 dakika sonra hızlı bir şekilde elde edilmiştir.

III. BULGULAR VE TARTIŞMA

Polimer nanokompozitler, az miktarda nanodolgu maddesi içerse bile saf polimere kıyasla gelişmiş termal ve mekanik özellikler sergileyebilirler. Halosit nanotüpleri de polimerlere gelişmiş özellikler sağlayan nanodolgulardan biridir. HNT'nin bu avantajından faydalanmak için mevcut çalışmada, ağırlıkça %1, 2, 3 ve 5 oranında saf HNT içeren bir dizi termoset nanokompozit ile özellikleri kıyaslamak için HNT içermeyen saf termoset tiyol-epoksi click reaksiyonu ile TTE ve TMPMP monomerleri kullanılarak hazırlanmıştır. Burada,

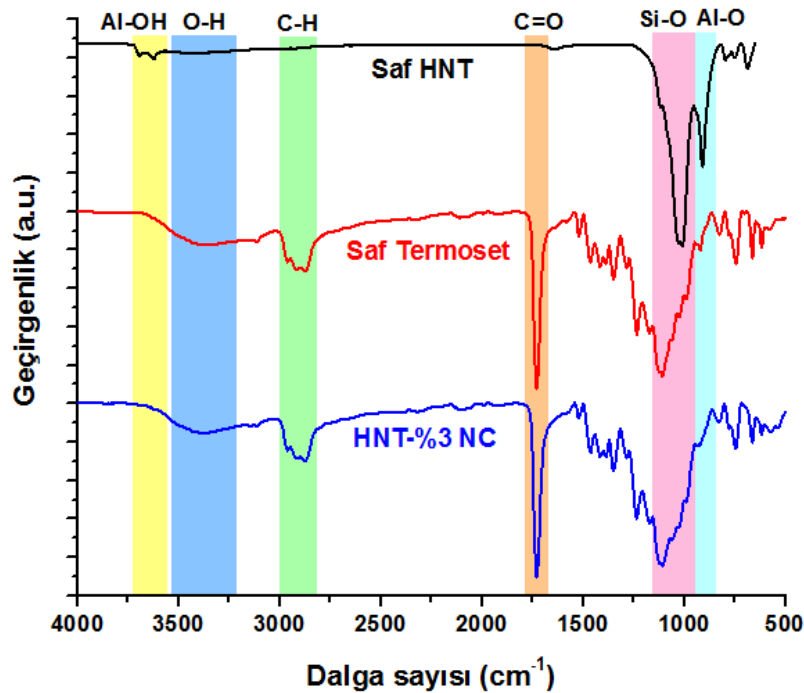
TTE'nin epoksi halkaları baz katalizör varlığında TMPMP'nin tiyol grupları tarafından açılmıştır. 1-MI, oda sıcaklığında gerçekleştirilen tüm click reaksiyonlarını etkinleştirmek için katalizör olarak kullanılmıştır (Şekil 1).



Şekil 1. HNT/termoset nanokompozitlerinin tiyol-epoksi click kimyası ile hazırlanması

3.1 FT-IR Karakterizasyonu

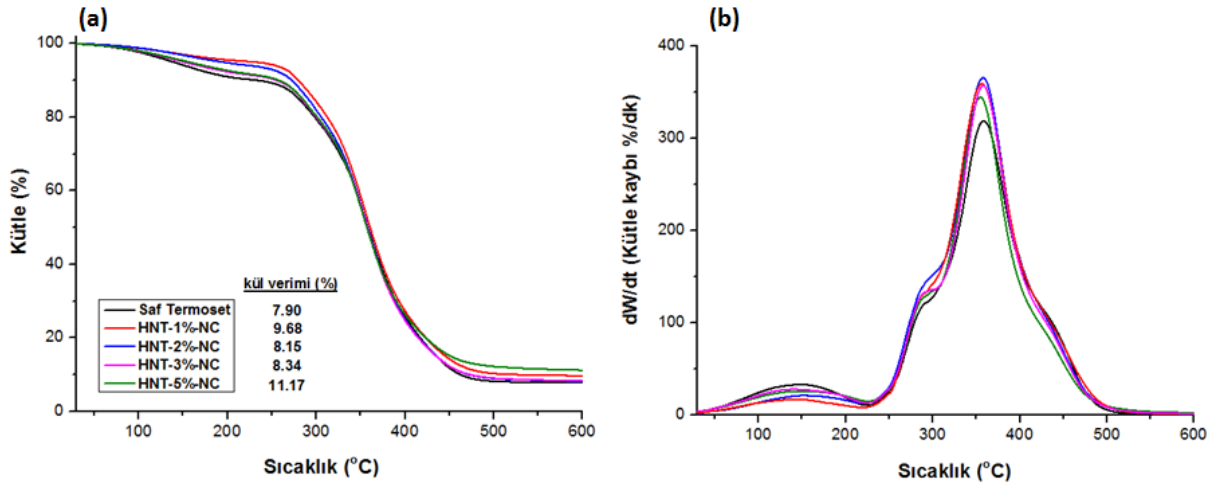
HNT/termoset nanokompozitlerinin FT-IR spektrumları Şekil 2'de verilmiştir. 3690 cm^{-1} ve 3625 cm^{-1} 'deki Al-OH gruplarının OH gerilme titreşimleri, 1020 cm^{-1} ve 1100 cm^{-1} 'deki O-Si-O absorpsiyonu ve 910 cm^{-1} 'deki Al-O-OH titreşim pikleri halositin karakteristik pikleridir [25]. Bu karakteristik piklerin saf termoset polimerde görülmezken nanokompozitin FT-IR spektrumunda görülmesi termoset nanokompozitin yapısında HNT varlığını kanıtlamaktadır. Ayrıca 1100 cm^{-1} civarında bulunan C-O-C bağlarına ait pikin gözlenmesi termoset nanokompozit sentezinin başarıyla gerçekleştiğini kanıtlar niteliktedir.



Şekil 2. Saf HNT, saf termoset ve %3 HNT içeren termoset nanokompozitlerin FT-IR spektrumları

3.2 Termal Karakterizasyon

Saf termoset ve hazırlanan HNT/termoset nanokompozitlerin termal karakterizasyonu TGA analizi ile belirlenmiştir. 225-500 °C arasında C-H, C-C, C-S ve C-O-C bağ kopmaları nedeniyle tek aşamalı bozunma sergileyen numunelerin TGA ve DTG eğrileri Şekil 3'te verilmiştir. Bu eğrilere göre, başlangıç (T_{10}) ve maksimum (T_{50}) bozunma sıcaklıklarında önemli bir değişiklik görülmemesine rağmen, HNT'nin matrise dahil edilmesi ve termoset yapıdaki miktarının artmasıyla katı kalıntı miktarı artmıştır. Nihai nanokompozitlerin kül miktarları, saf termosete ağırlıkça %1 saf HNT eklenmesiyle %7,90'dan %9,68'e, ağırlıkça %5 saf HNT eklenmesiyle ise %11,17'ye yükselmiştir. Bu artış, inorganik haloysit nanotüplerin polimer zincirlerinin termoset matris içindeki hareketini kısıtlamasından kaynaklanmaktadır.



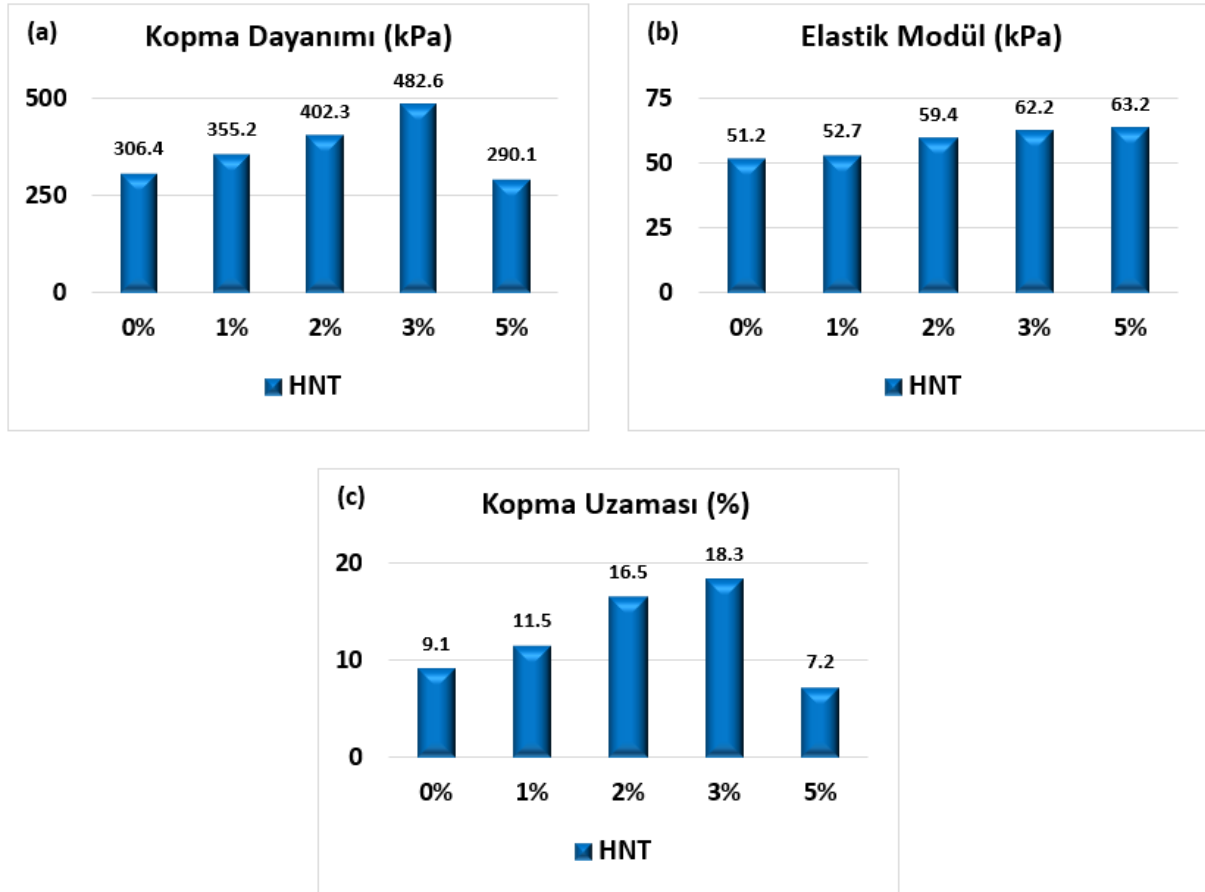
Şekil 3. Saf termoset ve nihai HNT/termoset nanokompozitlerinin (a) TGA ve (b) DTG termogramları

3.3 Mekanik Karakterizasyon

HNT/termoset nanokompozitlerin mekanik özellikleri, saf termoset ile karşılaştırmalı olarak Şekil 4'te verilmiş ve Tablo 1'de özetlenmiştir. Polimer nanokompozitlerin mekanik mukavemeti, nanomalzemelerin dağılımı veya aglomerasyonunun yanı sıra polimer matris ile nanodolgu arasındaki etkileşimden büyük ölçüde etkilenir. Ayrıca, dolgu/nanodolgu türü ve miktarı kompozitlerin/nanokompozitlerin kopma dayanımı üzerinde önemli bir etkiye sahiptir [14]. Hazırlanan nanokompozitler arasında en gelişmiş mekanik özellikleri ağırlıkça %3 HNT içeren termoset nanokompozit göstermiştir. HNT içermeyen referans numunesinin kopma dayanımı 306,4 kPa iken, HNT-%1 NC (%1 saf HNT içeren termoset nanokompozit) ve HNT-%3 NC (%3 saf HNT içeren termoset nanokompozit) için bu değer sırasıyla 355,2 ve 482,6 kPa'dır. Saf termoset ile karşılaştırıldığında, tiyol-epoksi click kimyası ile hazırlanan termoset nanokompozitlerin kopma dayanımı, matrise ağırlıkça %3 oranında HNT nanodolgusu eklenerek %57 oranında artırılmıştır. Ayrıca, en gelişmiş mekanik mukavemet %3 HNT kullanılarak elde edilmiş olsa da, ağırlıkça %1 HNT kullanıldığında bile, kopma dayanımı %16 oranında artmıştır. Kopma dayanımı ağırlıkça %3'e kadar HNT miktarındaki artışa paralel olarak artmış, ancak %5 HNT kullanıldığında, termoset matristeki olası aglomerasyonlar nedeniyle oldukça şiddetli şekilde azalmıştır (Şekil 4-a).

Nihai nanokompozitlerin elastik modülü de nanodolgunun takviye etkisi ve artan rijitlik nedeniyle, matrise HNT eklenmesi ve miktarının artmasıyla paralel olarak artmıştır (Şekil 4-b).

Elde edilen nanokompozitlerin kopmadaki uzama değerleri, saf HNT'nin %1'den %3'e kadar eklenmesiyle kademeli olarak artmıştır. Bu değer referans numuneye %3 HNT ilavesi ile 9,1'den 18,3'e yükselerek %101 gibi yüksek bir oranında artmıştır. Daha fazla HNT eklenmesiyle ise (ağırlıkça %5), ilgili nanokompozitin kopma uzaması değeri HNT'nin olası topaklanmaları nedeniyle azalmıştır (Şekil 4-c).



Şekil 4. Saf termoset ile nihai HNT/termoset nanokompozitlerinin (a) kopma dayanımı, (b) elastik modülü ve (c) kopma uzaması

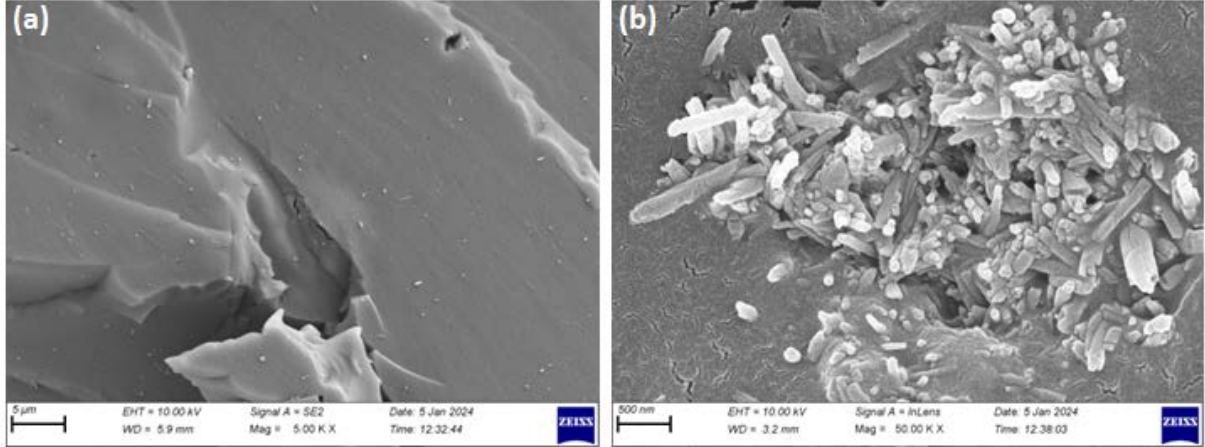
Tablo 1. HNT/termoset nanokompozitlerin mekanik özellikleri

Örnek	Kopma Dayanımı (kPa)	Elastik Modülü (kPa)	Kopmadaki Uzama (%)
Saf termoset (referans)	306,4	51,2	9,1
HNT-%1 NC	355,2	52,7	11,5
HNT-%2 NC	402,3	59,4	16,5
HNT-%3 NC	482,6	62,2	18,3
HNT-%5 NC	290,1	63,2	7,2

3.4 Morfolojik Karakterizasyon

Çekme testi sonuçlarına göre %3 HNT içeren termoset nanokompozit daha gelişmiş mekanik özellikler gösterdiği için bu nanokompozitteki HNT nanodolgununun termoset matriste daha homojen bir şekilde dağıldığı öngörülmektedir. Bu nedenle, bu nanokompozitin çekme testinde kopan yüzeyinden morfolojik özellikleri taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile incelenmiştir. HNT-%3 NC'ye ait farklı büyütmelelerdeki SEM

görüntüleri Şekil 5'te verilmiştir. Beyaz kısımlar haloysit nanotüplerini, gri alanlar ise termoset matrisi temsil etmektedir. SEM görüntüleri incelendiğinde, HNT'nin termoset matris içinde oldukça homojen dağıldığı görülmektedir. Bu sonuç HNT/termoset nanokompozitinin yüksek mekanik özellikler sergilemesiyle uyumludur. Görüntünün büyütme oranı artırıldığında ise yer yer olası HNT aglomerasyonları gözlenmiştir. Bu durum, nanomalzemeler için beklenen bir sonuçtur.



Şekil 5. HNT-%3 NC'nin kopma yüzeylerinin (a) düşük (5 µm) ve (b) yüksek (500 nm) büyütme oranlarındaki SEM görüntüleri

IV. SONUÇLAR

Bu çalışmada, HNT içeren termoset nanokompozitler tiyol-epoksi click kimyası ile hazırlanmıştır. Hazırlanan termoset nanokompozitlerin kimyasal yapıları FT-IR spektroskopisi ile doğrulanmıştır. Termal analiz sonucunda, hazırlanan nanokompozitlerin saf termosete kıyasla daha yüksek kül miktarı ve dolayısıyla yanmaya karşı daha fazla dayanım gösterdiği sonucu çıkarılmıştır. Nanotüplerin varlığı ve aglomere/aglomere olmayan dağılımları SEM analizi ile doğrulanmıştır. Ayrıca, çekme testi sonuçlarına göre, termoset matrise ağırlıkça %3 HNT yüklenmesiyle nanokompozitlerin en gelişmiş mekanik özellikleri sergilediği belirlenmiştir. Tiyol-epoksi click reaksiyonu ile hazırlanan termoset nanokompozitlerin kopma dayanımı ve kopmadaki uzama değerleri, saf termosete kıyasla, matrise ağırlıkça %3 HNT eklenmesiyle sırasıyla %57 ve %101 oranında artmıştır. Ayrıca, nanokompozitlerdeki nanodolgu miktarının artmasıyla, rijitlik ve dolayısıyla elastik modül değerleri de artmıştır.

TEŞEKKÜR

Bu çalışma 2022/AP/0004 numaralı Yalova Üniversitesi BAPKO Araştırma Projesi kapsamında desteklenmiştir.

KAYNAKLAR

1. Bekin Acar, S, Ozdemir K, Raihane M, Lahcini M, Tasdelen MA (2023) Thermoset nanocomposites reinforced by vinyl-functionalized halloysite. *Polymer Composites* 44(1):148-155.
2. Hamou KB, Kadimi A, Meri RM, Gaidukov S, Kaddami H, Raihane M, Lahcini M, Erchiqui F (2020) Synergistic effect of halloysite nanotube and nanocellulose on thermal and mechanical properties of poly (ethylmethacrylate-co-acrylonitrile) bionanocomposites. *Journal of Renewable Materials* 8(3):301-317.

3. Cecílio DM, Cerrada ML, Perez E, Fernandes A, Lourenço JP, McKenna TFL, Ribeiro MR (2023) A novel approach for preparation of nanocomposites with an excellent rigidity/deformability balance based on reinforced HDPE with halloysite. *European Polymer Journal* 184, 111765.
4. Ming Y, Zhou Z, Hao T, Nie Y (2022) Polymer Nanocomposites: Role of modified filler content and interfacial interaction on crystallization. *European Polymer Journal* 162, 110894.
5. Liu M, Jia Z, Jia D, Zhou C (2014) Recent advance in research on halloysite nanotubes-polymer nanocomposite. *Progress in polymer science* 39(8):1498-1525.
6. Açar SB, Tasdelen MA, Karaağaç B (2023) Haloyisit içeren stiren-bütadien kauçuk nanokompozitlerinin hazırlanması ve mekanik özelliklerinin incelenmesi. *Journal of Innovative Engineering and Natural Science* 3(2):89-102.
7. Hemmatpour H, Haddadi-Asl V, Khanipour F, Stuart MC, Lu L, Pei Y, Mamaqani HR, Rudolf P (2022) Mussel-inspired grafting pH-responsive brushes onto halloysite nanotubes for controlled release of doxorubicin. *European Polymer Journal* 180, 111583.
8. Murphy Z, Kent M, Freeman C, Landge S, Koricho E (2020) Halloysite nanotubes functionalized with epoxy and thiol organosilane groups to improve fracture toughness in nanocomposites. *SN Applied Sciences* 2(12), 2130.
9. Acar SB, Ciftci M, Bouharras FE, Raihane M, Tasdelen MA (2021) In-situ preparation of halloysite nanotube-epoxy termoset nanocomposites via light-induced cationic polymerization. *European Polymer Journal* 158, 110682.
10. Lvov YM, Shchukin DG, Mohwald H, Price RR (2008) Halloysite clay nanotubes for controlled release of protective agents. *ACS nano* 2(5):814-820.
11. Turp O, Acar SB, Ozdemir K, Bouharras FE, Raihane M, Tasdelen MA (2020) Halloysite Containing Thermoset Nanocomposites via Free Radical Photocrosslinking Polymerization. *Macromolecular Chemistry and Physics* 221(21), 2000197.
12. Kausar A (2018) Review on polymer/halloysite nanotube nanocomposite. *Polymer-Plastics Technology and Engineering* 57(6):548-564.
13. Saleem H, Edathil A, Ncube T, Pokhrel J, Khoori S, Abraham A, Mittal V (2016) Mechanical and thermal properties of termoset-graphene nanocomposites. *Macromolecular Materials and Engineering* 301(3): 231-259.
14. Açar SB, Taşdelen MA, Karaağaç B (2023) The effect of POSS nanoparticles on crosslinking of styrene-butadiene rubber nanocomposites. *Turkish Journal of Chemistry* 47(2):417-425.
15. Koerner H, Misra D, Tan A, Drummy L, Mirau P, Vaia R (2006) Montmorillonite-thermoset nanocomposites via cryo-compounding. *Polymer* 47(10):3426-3435.
16. Binder WH, Sachsenhofer R (2008) 'Click'chemistry in polymer and material science: an update. *Macromolecular Rapid Communications* 29(12-13):952-981.
17. Hoyle CE, Lowe AB, Bowman CN (2010) Thiol-click chemistry: a multifaceted toolbox for small molecule and polymer synthesis. *Chemical Society Reviews* 39(4):1355-1387.
18. Uygun M, Tasdelen MA, Yagci Y (2010) Influence of type of initiation on thiol-ene "click" chemistry. *Macromolecular Chemistry and Physics* 211(1):103-110.
19. Arslan M, Acik G, Tasdelen MA (2019) The emerging applications of click chemistry reactions in the modification of industrial polymers. *Polymer Chemistry* 10(28):3806-3821.
20. De S, Khan A (2012) Efficient synthesis of multifunctional polymers via thiol-epoxy "click" chemistry. *Chemical Communications* 48(25):3130-3132.
21. Stuparu MC, Khan A (2016) Thiol-epoxy "click" chemistry: Application in preparation and postpolymerization modification of polymers. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* 54(19):3057-3070.
22. Purut Koc O, Bekin Acar S, Uyar T, Tasdelen MA (2018) In situ preparation of termoset/clay nanocomposites via thiol-epoxy click chemistry. *Polymer Bulletin* 75:4901-4911.
23. Arslan M, Tasdelen MA (2017) Polymer nanocomposites via click chemistry reactions. *Polymers* 9(10), 499.
24. Guzmán D, Ramis X, Fernández-Francos X, Serra A (2015) Preparation of click thiol-ene/thiol-epoxy termosets by controlled photo/thermal dual curing sequence. *RSC advances* 5(123):101623-101633.
25. Cabrera IC, Berlioz S, Fahs A, Louarn G, Carriere P (2020) Chemical functionalization of nano fibrillated cellulose by glycidyl silane coupling agents: A grafted silane network characterization study. *International Journal of Biological Macromolecules* 165:1773-1782.



Effect of heat treatment conditions on the phase transformation characteristics of nitinol

 Levent Öncel^{a,*} ve  M. Ercan Açma^b

^a*Metallurgical and Materials Engineering Department, Faculty of Engineering and Architecture, Sinop University, Sinop 57000, Turkey*

^b*Department of Metallurgical and Materials Engineering, Faculty of Chemical and Metallurgical Engineering, Istanbul Technical University, Istanbul 34469, Turkey*

ARTICLE INFO

Article history:

Received 15 May 2024

Received in revised form 22 June 2024

Accepted 18 July 2024

Available online

Keywords:

Nitinol

Superelasticity

Shape memory alloy

Heat treatment

ABSTRACT

Nitinol is the most widely used shape memory alloy in medical applications. In this study, the effect of different heat treatment conditions on the phase transformation characteristics of medical-grade nitinol was investigated. Nickel-rich nitinol wires containing 50.6% nickel with a diameter of 120 μm were used in the experimental studies. The nitinol wires were heat treated for 10 minutes at heat treatment temperatures between 540 and 570 $^{\circ}\text{C}$. Then, nitinol wires were heat treated at a heat treatment temperature of 550 $^{\circ}\text{C}$ between 8 and 14 minutes. The austenitic and martensitic transition temperatures of these samples were measured using differential scanning calorimetry (DSC). In the experiments with 10 minutes of heat treatment time, transition temperatures decreased, and hysteresis increased with the increase in heat treatment temperature. This is related to the amount of precipitates in the structure. In the experiments carried out at 550 $^{\circ}\text{C}$, transition temperatures decreased, and hysteresis increased with increasing heat treatment time. Experimental studies showed that the austenite finish (A_f) temperature of all nitinol wire samples was below 37 $^{\circ}\text{C}$, and they will exhibit superelasticity in the human body.

I. INTRODUCTION

Conventional engineering materials are inadequate for some engineering applications due to their limitations. Their ability to be exposed to high elastic strain without undergoing plastic deformation and to achieve the desired design with temperature change make shape memory alloys (SMAs) a privileged class of materials. The unique properties of SMAs make it possible to create products that cannot be produced with conventional engineering materials.

Since the discovery of martensitic transformation in steels at the end of the nineteenth century, numerous studies have been carried out on this subject. While martensitic transformation is an irreversible process in steels, this process is reversible in SMAs [1]. This allows the emergence of products with innovative designs using SMAs. In 1963, the discovery of the shape memory effect in nitinol, a Ni-Ti alloy, marked a turning point for shape memory alloys [2]. Nitinol's good shape memory effect and remarkable mechanical properties have increased interest in shape memory alloys, leading to more studies in this field and the emergence of industrial applications [3-7]. As with every new material, there were technical problems with nitinol, and attempts were made to eliminate these problems until 1982. At this time, Miyazaki et al. explained the relationship between microstructure and mechanisms, including shape memory effect and superelasticity, at a fundamental level [8]. As a result of understanding these mechanisms, many technical problems of SMAs have been eliminated with the results obtained from various studies [9]. As a result, the use of SMAs in industrial applications has increased rapidly.

*Corresponding author. Tel.: +90-368-271-5757; e-mail: loncel@sinop.edu.tr

There are three main classes of SMAs: NiTi-based, Fe-based, and Cu-based SMAs. Of these three classes of materials, the most commonly employed is NiTi-based SMAs. Nitinol's one-way and two-way shape memory effect capabilities are critical characteristics that make it stand out. Nitinol's superiority as a shape memory alloy can be attributed to several properties, including its high fatigue resistance, high corrosion resistance, high electrical resistance, high ductility, and very good biocompatibility [10]. The high price of nitinol has encouraged companies to use other shape memory alloys in some applications. Among the SMAs used as alternatives to nitinol, copper-based SMAs stand out [11]. High thermal and electrical conductivity are attractive properties of copper-based SMAs. Compared to nitinol, copper-based SMAs have a narrower temperature hysteresis. This results in phase transitions occurring in a lower temperature range.

Martensitic phase transformation is the phenomenon that enables the unique capabilities of SMAs, like shape memory effect and superelasticity, which have made SMAs a popular choice in various industries. Phase transformation in crystalline materials can occur in two ways; diffusional transformation and diffusionless transformation. The main difference between diffusionless transformation and diffusional transformation is that in diffusionless transformation, atoms do not leave their positions in the crystal structure due to an external factor. In diffusionless transformation crystal structure is altered by a cooperative movement. Also, in diffusional transformation, the transformation takes a longer time to complete [9]. Martensitic phase transformation is a diffusionless phase transformation. Martensitic phase transformation is also divided into two as thermoelastic and non-thermoelastic martensitic transformation. Non-thermoelastic martensitic transformation occurs in irons and steels, and thermoelastic martensitic transformation occurs in SMAs. During the thermoelastic martensitic transformation, the formation and development of martensite plates occur due to the temperature decrease, whereas the temperature increase leads to the shrinkage and disappearance of these plates. The formation, growth, shrinkage, and disappearance of martensite plates occur within a very small temperature range [12, 13].

SMAs have two phases - austenite at high temperatures and martensite at low temperatures. The high-temperature phase possesses high symmetry of crystallographic lattice, and the low-temperature phase possesses low symmetry of the crystallographic lattice. The austenite phase usually has a cubic crystal structure, whereas the martensite phase has an orthorhombic, tetragonal, or monoclinic crystal structure [1].

The distinct characteristics of SMAs are grounded on the reversible transformation between austenite and martensite. Austenite remains stable at high temperatures, while martensite remains stable at low temperatures. If nitinol is in the austenite phase, when cooled, an exothermic reaction will occur, and it will transform into the martensite phase. The process of converting from austenite phase to martensite phase is known as forward transformation. If the material is heated, the alloy undergoes an endothermic reaction to return to the austenite phase. This process is called the reverse transformation [14].

Forward and reverse transformations are completed within a particular temperature interval. These alloys have four distinct temperatures associated with their phase transformations. The initial temperature is known as M_s temperature (martensite start), which indicates the point at which the alloy begins to convert from austenite to martensite. The second temperature is called the M_f temperature (martensite finish), which is the temperature at which the conversion from austenite to martensite is fully accomplished. The third temperature is A_s temperature (austenite start), indicating the onset of the transformation from martensite to austenite. Finally, the fourth

temperature is known as A_f temperature (austenite finish), and it marks the point at which the transformation from martensite to austenite reaches completion [1, 15].

SMA's are in the austenite phase above their A_f temperature. When a SMA in the austenite phase is subjected to stress, it undergoes stress-induced martensitic transformation. When stress is removed, it returns to its original shape and austenite phase. This phenomenon is called superelasticity. For the occurrence of shape memory effect in a SMA, it is necessary for the alloy to be in the twinned martensite phase. The material, which is below the A_s temperature, is heated over the A_f temperature. When the temperature of SMA is over the austenite finish temperature, it will be in the austenite phase completely. As a result of this transformation, it will regain its original shape [1, 16].

SMA's can display either shape memory effect, superelasticity, or a combination of both. Below the M_f temperature, the structure is in 100% martensite phase, and above the A_f temperature, the structure is in 100% austenite phase. The material structure contains both phases between the M_f temperature and the A_f temperature. Between M_f and A_f temperatures, both mechanisms are active. Only the shape memory effect occurs if the temperature is below the M_f temperature. If the temperature is over the A_f temperature, the only active mechanism will be superelasticity [16]. The shape memory effect occurs when an alloy deformed below its A_f temperature returns to its original shape upon heating above A_f . On the other hand, superelasticity occurs when an alloy deformed above A_f returns to its original shape upon removal of stress without the need for heating.

Calorimetric and electrical resistivity measurements are used to detect phase transformations in shape memory alloys. Among these methods, the most used method to detect phase changes is differential scanning calorimetry (DSC). DSC is a method used for thermal analysis that helps to determine how the heat capacity of a substance changes as its temperature changes. In this technique, a substance with a known mass is either heated or cooled. The changes in the material's heat capacity are monitored as changes in the heat flow. In the initial stage, the amount of heat energy required to increase the temperature of the reference material is determined. Subsequently, the quantity of heat energy needed to raise the temperature of the reference material is also calculated.

In this study, the effects of heat treatments applied to nitinol at different temperatures and at different times in order to provide shape memory effect and superelasticity, on its phase transition properties were examined using the DSC method.

II. EXPERIMENTAL METHOD

The focus of this research was to examine how nitinol's phase transformation characteristics are affected by various heat treatment conditions. Fort Wayne Metals supplied the nitinol used in the experiments. It is in wire form with a diameter of 120 μm and contains 50.59 nickel (at.%). The austenite finish (A_f) temperature of nitinol is 15 $^\circ\text{C}$. The chemical composition of the wires used in experimental studies is given in Table 1.

Table 1. Chemical composition of the nitinol wires (at.%)

Ni	Ti	O	C	Fe	Cu	Co	Cr	H
50.59	Bal.	0.10	0.12	0.012	0.003	0.001	0.0005	<0.26

The nitinol wires underwent heat treatment using the Nabertherm N30/65 HA high-temperature oven. Initially, the wires were subjected to heat treatment for a duration of 10 minutes at temperatures of 540, 550, 560, and 570 °C. Subsequently, the wires were heat treated for a range of 8 to 14 minutes at 550 °C. Perkin Elmer DSC8000 was used in DSC analyses to determine the heat-treated samples' martensitic and austenitic transition temperatures. In analyses performed in a nitrogen environment, heating and cooling rates are 5 °C/minute. Each sample was initially heated to 100 °C, and analysis was commenced following 3-minute period of maintaining this temperature. The temperature of sample was brought down to -80 °C and maintained at this temperature for 3 minutes. Then, they were heated again to 100 °C, and the analysis was concluded by maintaining this temperature for 3 minutes. Leica ICC50 HD was employed for taking optical microscope micrographs.

III. RESULTS AND DISCUSSION

Differential scanning calorimetry is the most widely employed method used today to determine the phase transition characteristics of a material. In this study, DSC was employed to determine the phase transformation characteristics of nitinol material that comprises 50.6% nickel.

The DSC analysis result of the nitinol wire supplied by the manufacturer is given in Figure 1 and Table 2. When the calorimetric change is examined, it appears that the endothermic transformation begins at 4.27 °C, the peak is reached at 10.32 °C, and the transformation is completed at 17.13 °C. The endothermic enthalpy of the transformation is 2.5643 J/g. Upon evaluation of the acquired data, one can observe that the austenite start (A_s) temperature is 4.27 °C, where the endothermic behavior begins. Above this temperature, nitinol begins to transition into the austenite phase. 17.13 °C is the austenite finish (A_f) temperature at which endothermic behavior is completed. The NiTi alloy is in a 100% austenite phase at this temperature and above. 14.57 °C is the martensite start temperature (M_s), where exothermic behavior begins, and -5 °C, where exothermic behavior ends, is the martensite finish (M_f) temperature. Below M_f , the NiTi alloy is in the 100% martensite phase.

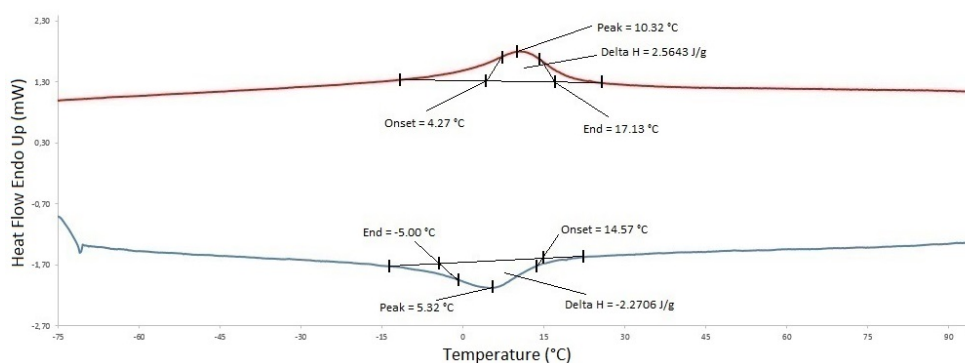


Figure 1. DSC analysis of nitinol wire supplied from the manufacturer

Figure 2 and Table 2 display the outcomes of DSC analyses of nitinol wires heat-treated at different temperatures for 10 minutes. Upon evaluation of the analysis results, it appears that the sample that underwent heat treatment at 540 °C had higher A_s , A_f , M_s , and M_f temperatures than those heat treated at 550, 560, and 570 °C. Furthermore, an increase in heat treatment temperature led to a decline in transition temperatures.

Figure 3 shows the microstructure of the nitinol sample subjected to heat treatment at 540 °C for 10 minutes. Upon inspection of the microstructure, it is evident that the quantity of precipitates present in the structure is high. As the amount of precipitates increase in the nickel-rich nitinol material, the amount of nickel in the matrix decreases, which causes the transition temperatures to increase [17]. Hysteresis increased with increasing heat treatment temperature, and endothermic and exothermic enthalpy showed irregular changes with increasing heat treatment temperature.

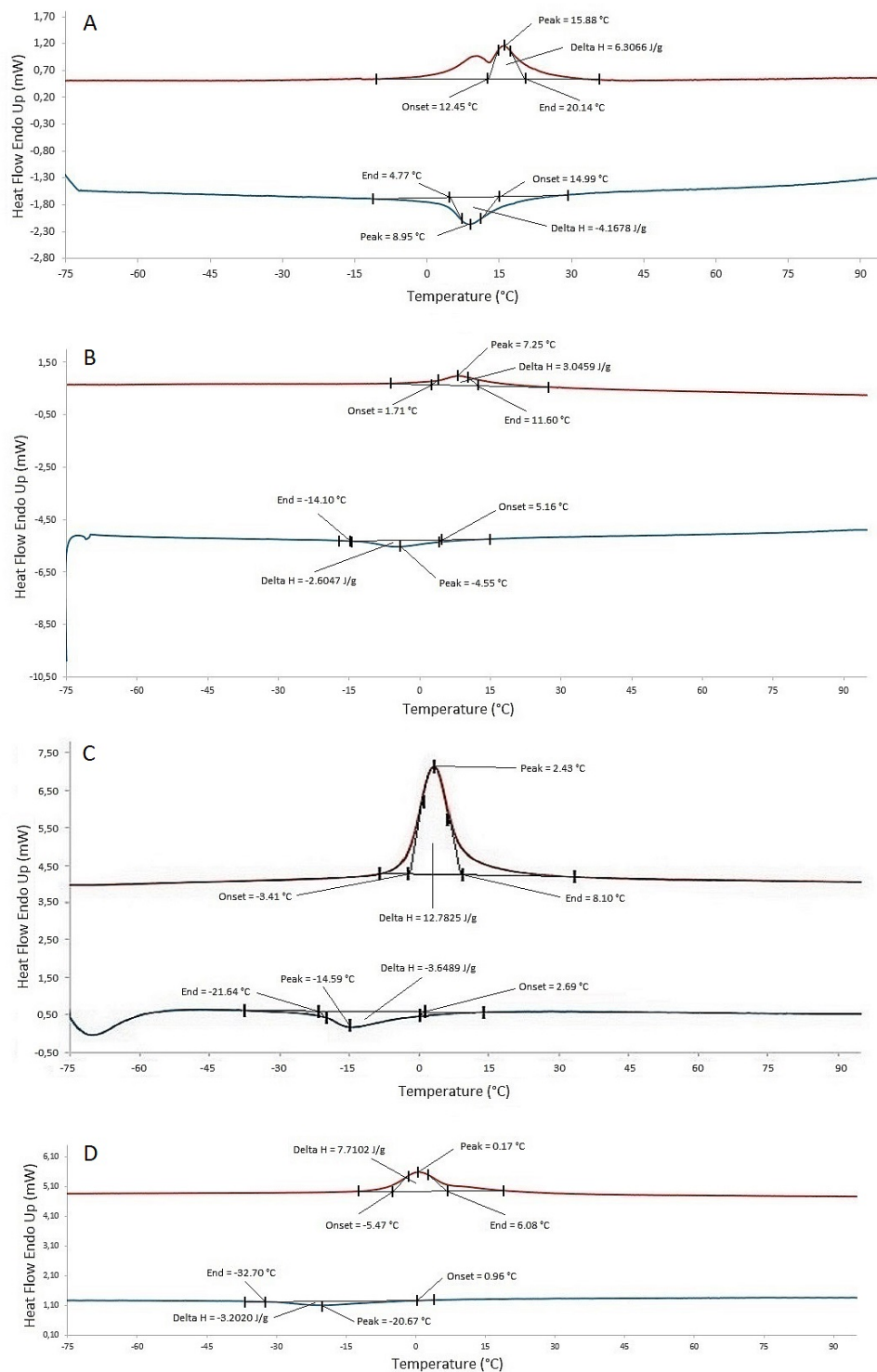


Figure 2. DSC analyzes of samples heat treated for 10 minutes (a) 540 °C (b) 550 °C (c) 560 °C (d) 570 °C

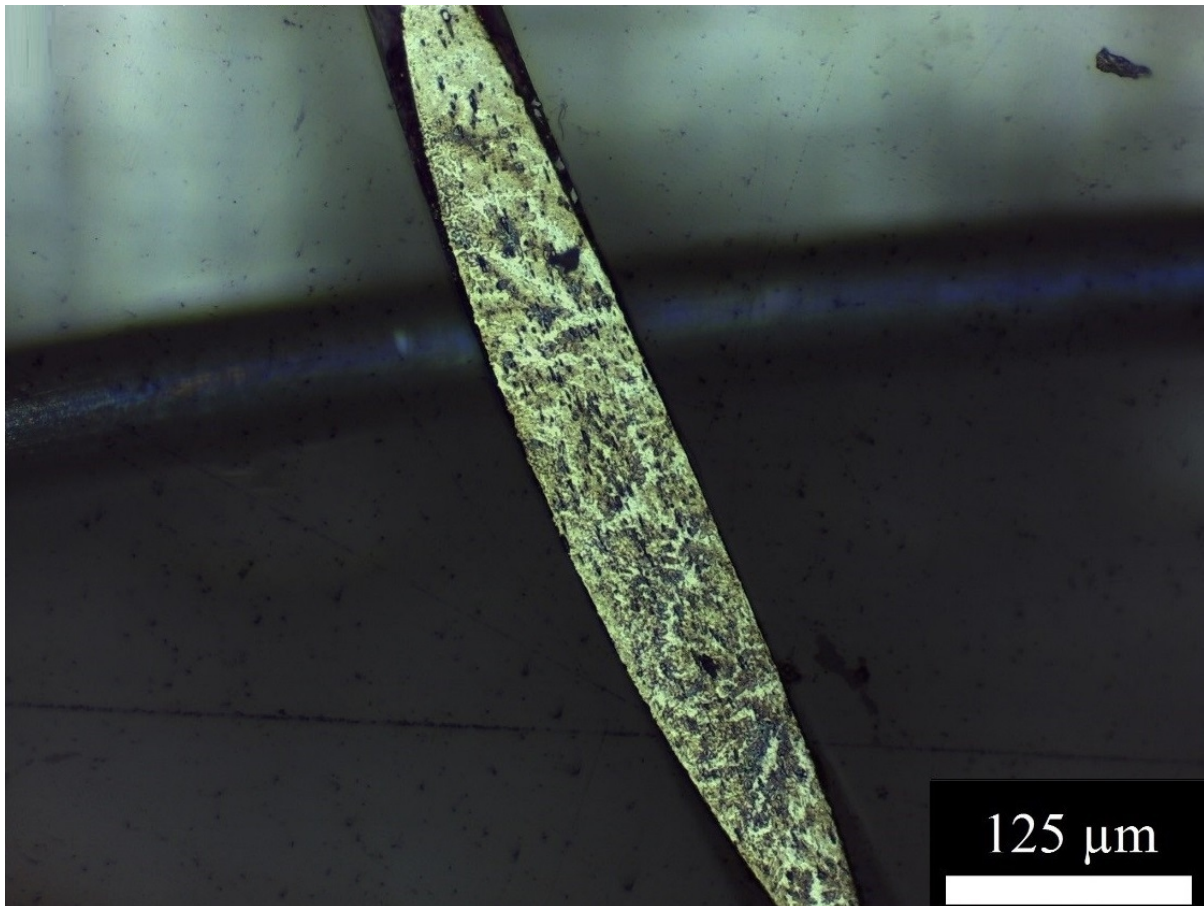


Figure 3. Optical micrograph of nitinol wire heat treated at 540 °C for 10 minutes

Figure 4 and Table 2 display the findings of DSC analyses of nitinol wires that were subjected to heat treatment at 550 °C for varying durations. Upon scrutiny of the analysis results, it was observed that the A_s , A_f , M_s , and M_f temperatures of the sample exposed to a heat treatment process lasting for 8 minutes are higher compared to the samples subjected to longer heat treatments. As the heat treatment time increased, it was noticed that the transition temperatures exhibited a decline. The reduction in transition temperatures as the heat treatment time increased was less rapid compared to the decline observed as a result of raising the temperature. This is because the decrease rate of precipitates occurring in the material structure with increasing heat treatment time is lower than the decrease rate of precipitates formed with increasing heat treatment temperature. As experienced with increasing heat treatment temperature, hysteresis also increased with increasing heat treatment time. Out of the seven distinct heat treatment times tested, the only anomaly was the reduction in hysteresis that occurred when the time was extended from 12 minutes to 13 minutes. When endothermic and exothermic enthalpies were examined, it was evident that increasing the heat treatment time caused irregular changes in the enthalpies.

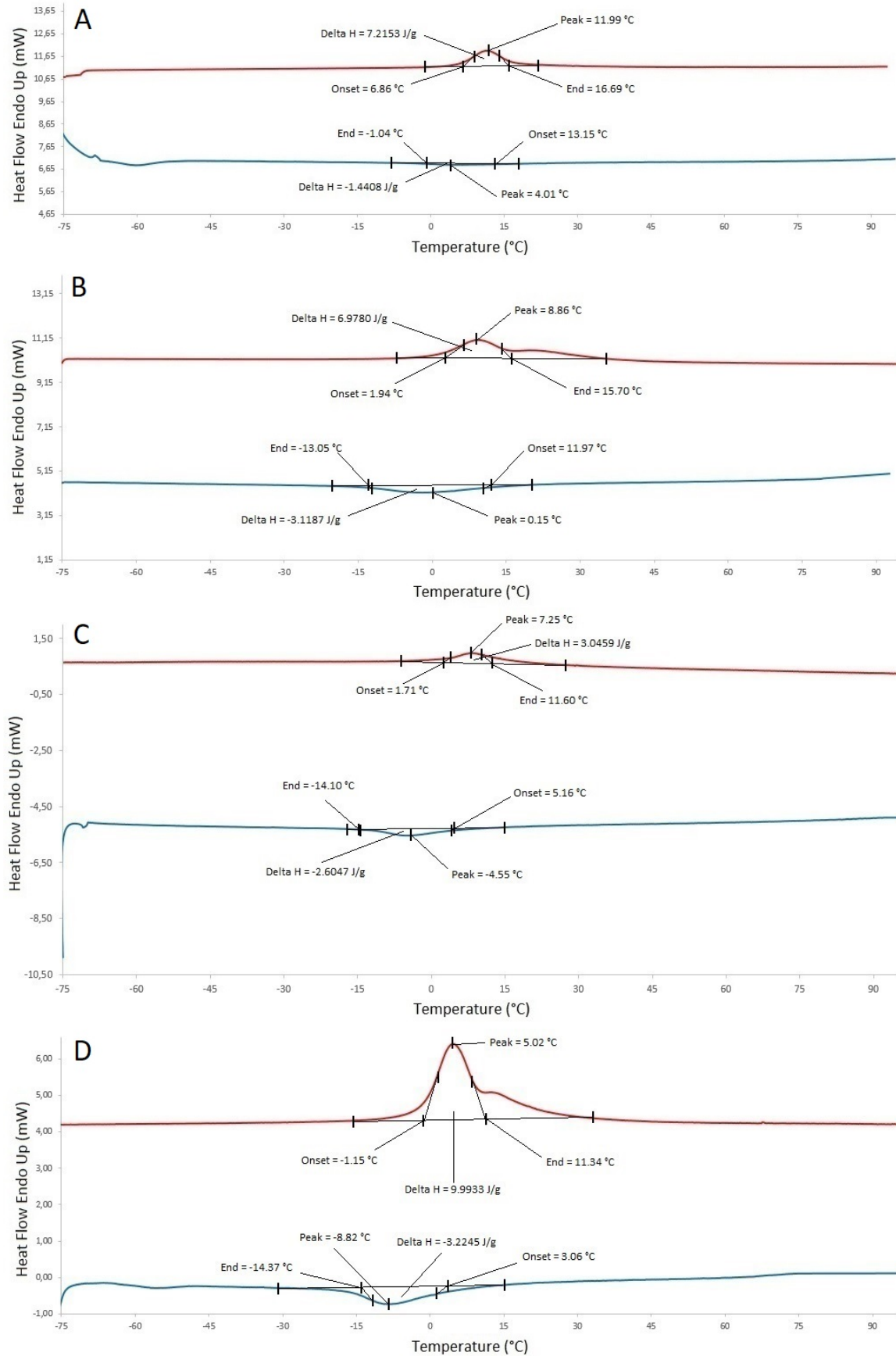


Figure 4. DSC analyzes of samples heat treated at 550 °C (a) 8 minutes (b) 9 minutes (c) 10 minutes (d) 11 minutes

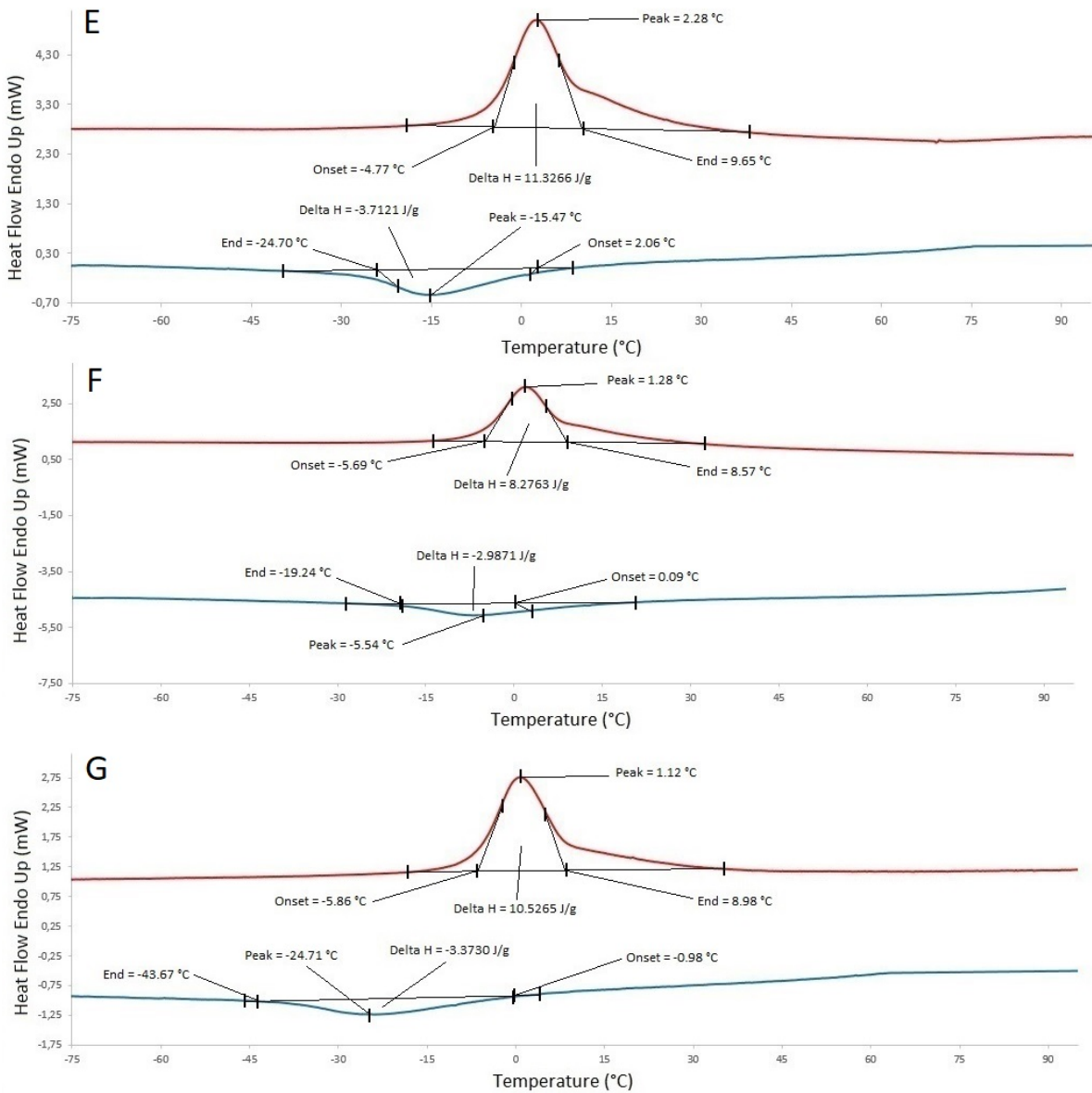


Figure 4. (Continuum) DSC analyzes of samples heat treated at 550 °C (e) 12 minutes (f) 13 minutes (g) 14 minutes

Table 2. DSC analysis results of nitinol wires subjected to heat treatment under different heat treatment conditions

Heat Treatment Condition	A _f (°C)	A _s (°C)	Endo. Enthalpy (J/g)	M _s (°C)	M _f (°C)	Exo. Enthalpy (J/g)	Hysteresis A _{peak} - M _{peak} (°C)
Non-heat treated	17.13	4.27	2.56	14.57	-5.00	-2.27	5.00
540 °C/10 min.	20.14	12.45	6.30	14.99	4.77	-4.16	6.93
550 °C/10 min.	11.60	1.71	3.04	5.16	-14.10	-2.60	11.80
560 °C/10 min.	8.10	-3.41	12.78	2.69	-21.64	-3.64	17.02
570 °C/10 min.	6.08	-5.47	7.71	0.96	-32.70	-3.20	20.84
550 °C/8 min.	16.69	6.86	7.21	13.15	-1.04	-1.44	7.98
550 °C/9 min.	15.70	1.94	6.97	11.97	-13.05	-3.11	8.71
550 °C/10 min.	11.60	1.71	3.04	5.16	-14.10	-2.60	11.80
550 °C/11 min.	11.34	-1.15	9.99	3.06	-14.37	-3.22	13.84
550 °C/12 min.	9.65	-4.77	11.32	2.06	-24.70	-3.71	17.75
550 °C/13 min.	8.57	-5.69	8.27	0.09	-19.24	-2.98	6.82
550 °C/14 min.	8.98	-5.86	10.52	-0.98	-43.67	-3.37	25.83

IV. CONCLUSION

In this study, the effect of different heat treatment conditions on the phase transition characteristics of nitinol, the most commonly employed SMA in medical applications, was investigated. Initially, nickel-rich nitinol wires containing 50.6% nickel were heat treated at 540, 550, 560 and 570 °C for 10 minutes. Then, the nitinol wires were subjected to heat treatments at a constant temperature of 550 °C, but for varying durations of 8, 9, 10, 11, 12, 13, and 14 minutes.

After analyzing the samples using DSC, it was found that the sample exposed to heat treatment at 540 °C for 10 minutes had higher transition temperatures compared to the samples heat treated at 550, 560, and 570 °C. As the heat treatment temperature increased, it was observed that the transition temperatures decreased while the hysteresis increased. The increase in hysteresis resulted from a reduction in the austenitic transition temperatures, and a greater decrease in the martensitic transition temperatures, both directly caused by the elevated heat treatment temperature.

In the DSC analysis of the samples obtained in the heat treatments using a constant temperature of 550 °C, the data revealed that the transition temperatures of the nitinol wire subjected to heat treatment for 8 minutes were comparatively higher than the samples that underwent heat treatment for a prolonged period. As the heat treatment time increased, there was a decline in the transition temperatures and an increase in hysteresis. Similar to the effect of temperature increase, hysteresis increased as the decrease in martensitic transition temperatures was greater than the decrease in austenitic transition temperatures with the increase in heat treatment time.

The experimental studies revealed that the A_f transition temperatures of all samples were below 37 °C as a result of all the heat treatments performed. This shows that the nitinol wire will be 100% austenite at body temperature and will exhibit superelasticity.

REFERENCES

1. Machado LG, Lagoudas DC (2008) Modeling of SMAs. Springer US, Boston
2. Buehler WJ, Gilfrich J V, Wiley RC (1963) Effect of low-temperature phase changes on the mechanical properties of alloys near composition TiNi. *J Appl Phys* 34(5):1475-1477. <https://doi.org/10.1063/1.1729603>
3. Ziolkowski A (2015) Pseudoelasticity of Shape Memory Alloys. Elsevier, Oxford
4. Donkersloot HC, Van Vucht JHN (1970) Martensitic transformations in gold-titanium, palladium-titanium and platinum-titanium alloys near the equiatomic composition. *J Less Common Met* 20(2):83-91. [https://doi.org/10.1016/0022-5088\(70\)90092-5](https://doi.org/10.1016/0022-5088(70)90092-5)
5. Melton KN, Mercier O (1978) Deformation behavior of NiTi-based alloys. *Metall Trans A* 9(10):1487-1488. <https://doi.org/10.1007/BF02661822>
6. Sato A, Chishima E, Soma K, Mori T (1982) Shape memory effect in $\gamma \rightleftharpoons \epsilon$ transformation in Fe-30Mn-1Si alloy single crystals. *Acta Metall* 30(6):1177-1183. [https://doi.org/10.1016/0001-6160\(82\)90011-6](https://doi.org/10.1016/0001-6160(82)90011-6)
7. Maki T, Kobayashi K, Minato M, Tamura I (1984) Thermoelastic martensite in an ausedged FeNiTiCo alloy. *Scr Metall* 18(10):1105-1109. [https://doi.org/10.1016/0036-9748\(84\)90187-X](https://doi.org/10.1016/0036-9748(84)90187-X)
8. Miyazaki S, Ohmi Y, Otsuka K, Suzuki Y (1982) Characteristics of Deformation and Transformation Pseudoelasticity in Ti-Ni Alloys. *J Phys (Paris), Colloq.* 43(12):C4255. <https://doi.org/10.1051/jphyscol:1982434>
9. Yamauchi K, Ohkata I, Tsuchiya K, Miyazaki S (2011) Shape Memory and Superelastic Alloys. Woodhead Publishing Limited, Cambridge
10. Es-Souni M, Es-Souni M, Fischer-Brandies H (2005) Assessing the biocompatibility of NiTi shape memory alloys used for medical applications. *Anal Bioanal Chem* 381(3):557-567. <https://doi.org/10.1007/s00216-004-2888-3>
11. Dasgupta R (2014) A look into Cu-based shape memory alloys: Present scenario and future prospects. *J*

- Mater Res 29(16):1681-1698. <https://doi.org/10.1557/jmr.2014.189>
12. Otsuka K, Kakeshita T (2002) Science and technology of shape-memory alloys: New developments. MRS Bull 27(2):91-100. <https://doi.org/10.1557/mrs2002.43>
 13. Duerig TW, Melton KN (1990) Engineering Aspects of Shape Memory Alloys. Elsevier, London
 14. Otsuka K, Wayman CM (1998) Shape Memory Materials. Cambridge University Press, Cambridge
 15. Lexcelent C (2013) Shape-Memory Alloys Handbook. Hoboken, John Wiley & Sons, Inc, New Jersey
 16. Yoneyama T, Miyazaki S (2008) Shape Memory Alloys for Biomedical Applications. Woodhead Publishing, Cambridge
 17. Otsuka K, Ren X (2005) Physical metallurgy of Ti-Ni-based shape memory alloys. Prog Mater Sci 50(5):511-678. <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2004.10.001>



Design of a two-pole electromagnet and its analysis under different load conditions

Sena Çevlikli^{a,*}, Selim Öncü^a and Adem Dalcalı^b

^aDepartment of Electrical and Electronics Engineering, Karabük University, Karabük, Türkiye.

^bDepartment of Electrical and Electronics Engineering, Bandırma Onyedü Eylül University, Bandırma, Balıkesir, Türkiye.

ARTICLE INFO

Article history:

Received 6 May 2024

Received in revised form 3 July 2024

Accepted 18 July 2024

Available online

Keywords:

Electromagnet

Finite element analysis,

Flux density

Beam blank

ABSTRACT

Electromagnets can be used in devices, such as motors, generators, and transformers, and in tasks, such as lifting and transporting object. This study aimed to lift and transport iron blocks in iron and steel factories and rolling mills. The design and analysis of a two-pole electromagnet with a carrying capacity of up to 1.5 tons were performed. It was aimed to design an electromagnet in such a way that it would provide transport with minimum copper loss without reaching the saturation at an appropriate ampere-turn value according to the type and size of the load to be carried. By performing analytical calculations, a suitable model for the requirement was designed and Finite Element Analysis (FEA) was conducted. In the analysis, magnetic flux density, winding current ratios, and force values were examined. Analyses were investigated for different load quantities and numbers.

I. INTRODUCTION

Unlike conventional magnets, electromagnets show their magnetic properties only when an electric current is applied. Electromagnets are obtained by passing the current through a conductor spirally wound on an iron core [1, 2]. Their magnetic property continues as the current passes through the coil [3]. The force of attraction of electromagnets can be adjusted by the applied current and the number of windings of the coil [4]. When conventional magnets reach Curie temperatures, they irreversibly lose their magnetic properties. Electromagnets lose their magnetic properties when the current is removed. However, they regain their magnetic properties when the current is applied. The magnetic field obtained from electromagnets can be larger compared to conventional magnets [3].

Electromagnets can be used for carrying and lifting the load in electrical machines and high-speed trains [5-8]. The electromagnet's performance can be optimized by the materials used, the excitation current, the position of the winding, and the design of the magnetic circuit [9-11]. By altering the geometry of the poles of the electromagnet, losses can be reduced, and efficiency can be increased. In the study conducted as part of a magnetic robotic platform, a series of electromagnet designs and optimizations were carried out. The coil design was created considering the workspace size and magnetic field performance [12]. A similar study has been conducted on the shape optimization of the inner and outer electromagnets used in a superconducting linear acceleration system. In the optimization carried out using a genetic algorithm, the pellet speed was increased [13]. In a different application of the electromagnet, a design has been carried out for medium-speed maglev trains. Through mathematical modeling and analysis of the electromagnet, controllability at all speed values has been achieved [14]. In a study

*Corresponding author. Tel.: +90-266-717-0117; e-mail: senacevlikli@gmail.com

where a cylindrical electromagnet was designed and manufactured, the electromagnet design was carried out by considering both magnetic and thermal behavior [15]. By changing the geometry of the electromagnet's poles, it is possible to reduce losses and increase efficiency. In the study by Makarichev and Ivannikov, the electromagnet also increased energy efficiency by reducing the effect of high harmonics. However, a small decrease was determined in the force of attraction of the electromagnet [16]. There are also studies on winding, another variable that affects performance. The higher force was obtained at the small volume and same excitation by replacing the coils of the electromagnet having aluminum coils with a superconductor [17].

Electromagnets are commonly used for transporting iron blocks (billets) in the iron and steel industry [9, 18]. The transport process can be used in industry with only magnets or hybrid systems formed by the combination of magnets and electromagnets. However, the mass of the load in the iron and steel industry and the risk of breaking the magnet in case of impact bring the use of only electromagnets to the fore. Nevertheless, since the magnetic field is provided by both magnets and the coil in electromagnets with a permanent magnet, the flux density distribution is complex [19]. Adjusting the force value by the trial-and-error method for load lifting in electromagnet lifters is an adverse condition in terms of both time and occupational safety. In this study, the excitation value of the winding required to lift different loads and the magnetic flux distributions on the core were obtained by both analytical and FEA. Suitable ampere-turn ratio is analyzed, different load types are tested with examined design.

II. ELECTROMAGNET MODEL

The force generated by electromagnets on the load varies in direct proportion to the number of windings and the applied current [20]. In the study, a two-pole electromagnet model capable of lifting loads of different sizes and quantities was designed using ANSYS EM. The detailed view of the two-pole electromagnet model designed to lift the load is shown in Figure 1.

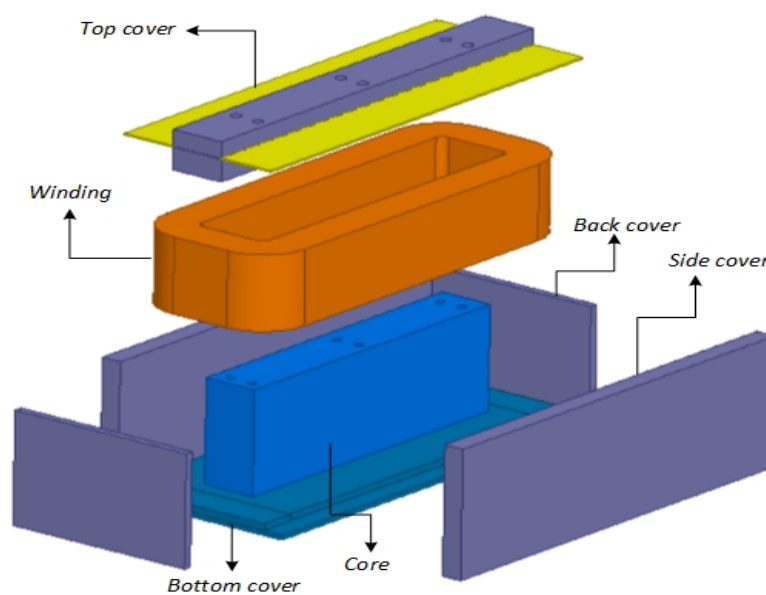


Figure 1. Detailed view of the designed electromagnet

Steel_1010 has been used as the core material and copper has been used as the winding material in the design of the electromagnet. The side cover dimensions are 1,080×376×50 mm, while the back cover dimensions are 480×330×20 mm. The part specified as the core is designed to be 815×306×135 mm. Since there was no magnetic flux transition in the upper cover, an insulating material was preferred by graphite material. A mild steel material was used in the lower base part. The BH curve of the Steel_1010 material used in the core is shown in Figure 2 [20]. It was observed that the core reached saturation at a value of approximately 2.2 T.

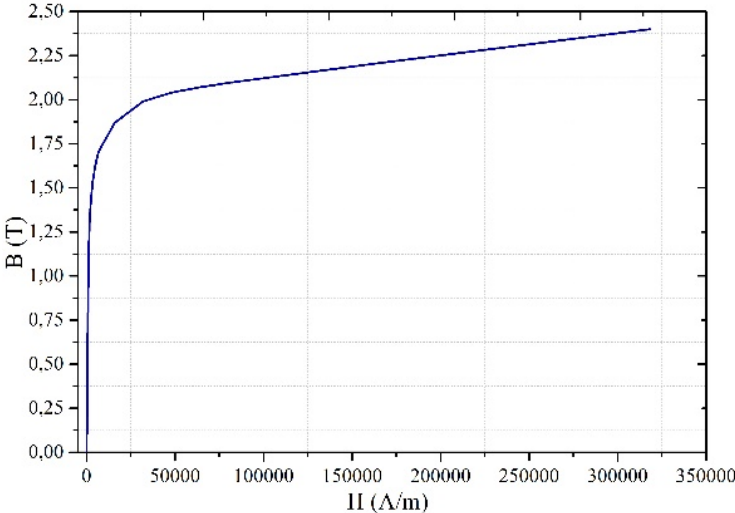


Figure 2. BH Curve of Steel_1010

In the study, the value of the lifting (holding) force that would occur on the loads was analyzed by the Finite Element Method (FEM). The process steps in Figure 3 were followed. The model of the electromagnet is designed according to the determined parameters. The model, to which the FEM is applied, is analyzed by considering variables such as magnetic flux density and the desired force. If the desired values are not within the specified limits, the model is revised until the final model is achieved.

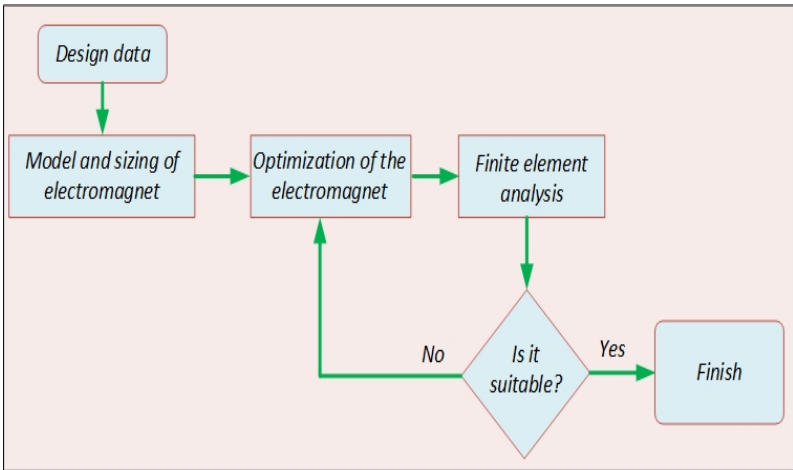


Figure 3. Process steps used in the design

The FEM is frequently used in many different sectors such as electrical-electronic, construction, materials and biomedical sectors [9,21]. This method emerged to solve problems whose changes over a certain area can be expressed by partial differential equations. It is possible to reach satisfactory results in problems using the FEM through computer programs and mathematical methods [22]. In this method, the solution region is divided into many small, interconnected subregions, called finite elements. In the solution stage, all these small finite elements are combined at points, called nodal points, and approximate results are found. FEA can be performed by creating a 3D model of the billet and electromagnet model with a computer-aided design program in order to apply the FEM to an electromagnet design. Thus, it is possible to obtain the desired design and behavior model of the system. It will be beneficial for the designer to use this method in terms of time and economy [23].

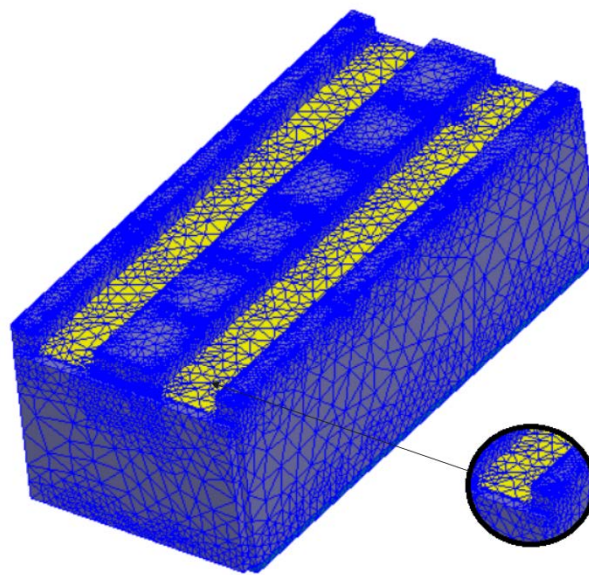


Figure 4. Mesh model of the electromagnet

The finite element mesh structure of the designed electromagnet is shown in Fig. 4. The solution regions were divided into many regions, and the results were obtained. From the solutions, it was observed that the number of meshes was higher at the sharp edges.

III. ANALYTICAL CALCULATIONS

The value of the force required to lift the load was calculated analytically, and the number of windings and the current value of the electromagnet were determined. The obtained current and winding values were used as ampere-turn values in the analysis, and magnetostatic analyses of the electromagnet were performed. From Eq. (1), the value of the force required to lift a single load is found by multiplying the mass of the load by gravitational acceleration [24].

$$F = m \cdot g \tag{1}$$

In the equation, m represents the mass of the load, and g represents gravitational acceleration (m/s^2). The volume of the load with the given dimensions was calculated as 0.1872 m^3 . Since 1 m^3 of Steel_1010 material was identified as $7,872 \text{ kg}$, mass of the single load was found as $1,473.6 \text{ kg}$. Accordingly, the value of the force required to lift single load was $1,473.6 \times 9.81 = 14,456 \text{ N}$. The ampere-turn value required to lift this force was obtained by conducting parametric analysis, as in Figure 5.

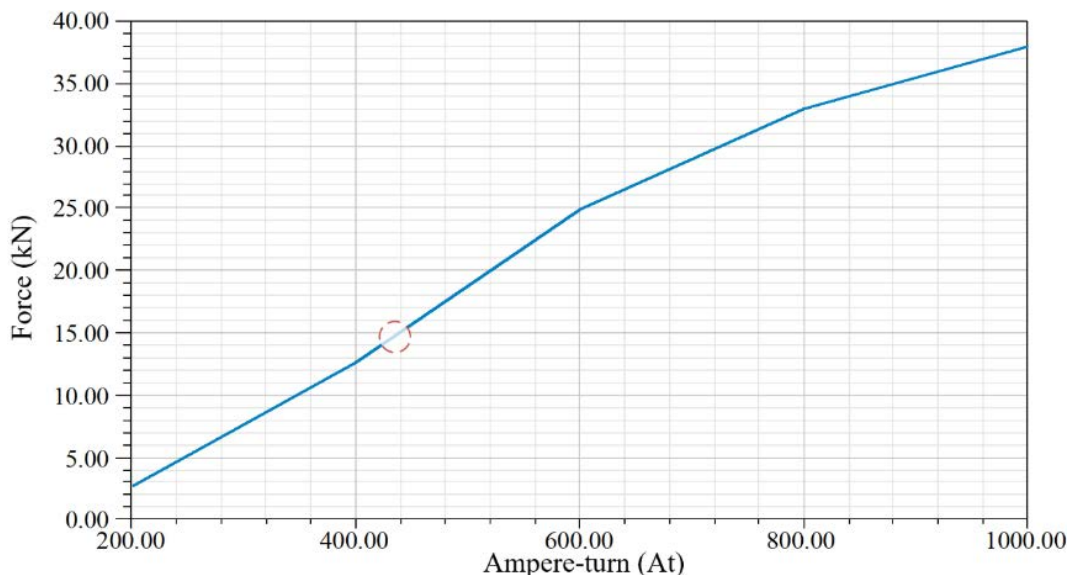


Figure 5. Ampere-turn value

As a result of the analysis, 440 At excitation current was applied to the electromagnet. $N=110$ turns were utilized by applying a conductor with a cross-section of 1mm^2 to the electromagnet. 4A current was applied from the formula of magnetomotive force in Eq. (2).

$$\mathfrak{F} = N \cdot I \tag{2}$$

The dimensions, volume, and calculation results of other loads intended to be transported are given in Table 1.

Table 1. Volume and force calculation of the loads used

Load Dimension (mm)	Volume (m^3)	Mass (kg)	Required Force(N)
150×150×8,320	0.1872	1,473.6	14,456
280×360×8,320	0.5495	4,325.6	42,434.1
400×500×8,320	0.9304	7,324.1	71,849.4

As a result of the analytical calculations, the magnetostatic analysis of the electromagnets was conducted with the appropriate ampere-turn value, and the simulation results were provided. In the analyses, the load models in different numbers and models were used, and their effects on the results were examined.

IV. FEM ANALYSIS

First, the billet load of 150×150×8,320 mm, whose 3D view is presented in Figure 6, was intended to be lifted using an electromagnet. The volume value of the load was known as 0.1872 m³ from Table 1. Since the density of Steel_1010 material was identified as 7,872 kg/m³, mass of the single billet was 1,473.6 kg. Accordingly, the force required to lift single billet was 14,456 N.

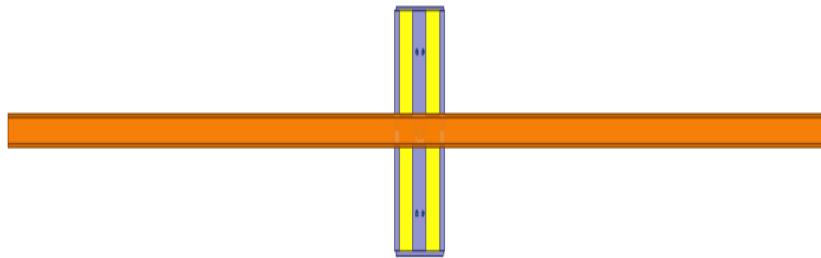


Figure 6. Load model (150×150×8,320 mm)

The magnetostatic analysis of the electromagnet was conducted after the analytical calculations, and the magnetic flux densities obtained as a result of the analysis are shown in Figure 7.

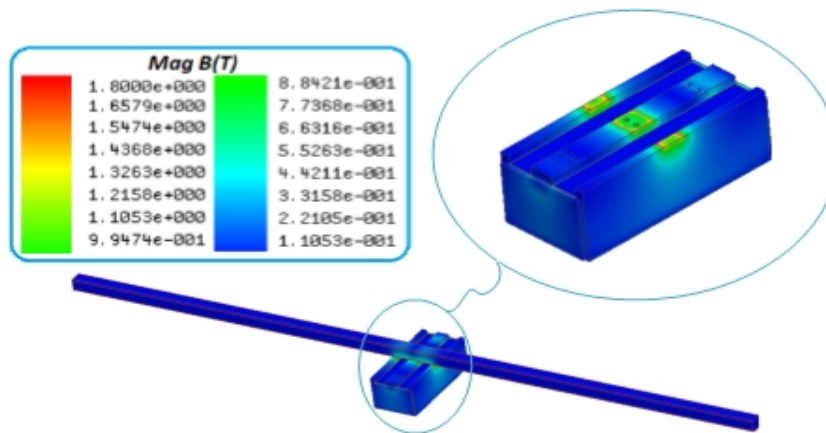


Figure 7. Magnetic flux density of the electromagnet and load

The analysis showed that the magnetic flux was concentrated in the regions where the load contacted the electromagnet. Upon examining the BH characteristics of Steel_1010, it was observed that the electromagnet did not reach the saturation point. The magnetostatic analysis was conducted on the 3D model using different numbers of loads. The following analyses were carried out using with two electromagnets to ensure the moment balance of the load and provide more reliable transport. Since the force required to lift single load was calculated as 14,456 N, the value of the lifting force required for 3 loads was 43,368 N. From the results of the parametric analysis, magnetostatic analyses were performed by giving 1,000 At. excitation to each electromagnet, and the magnetic flux density distribution is shown in Figure 8. 9.1 A current of was applied using 110 turns in the electromagnets.

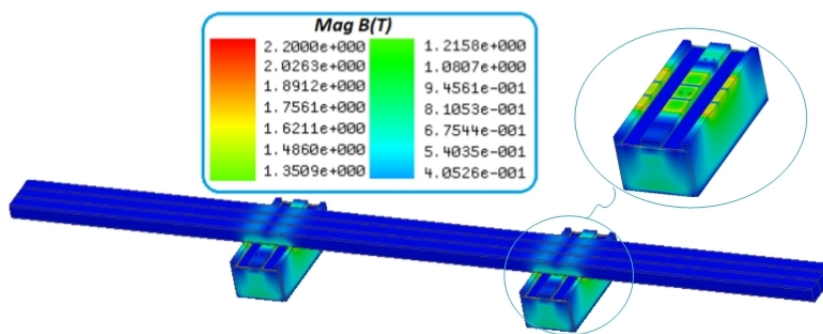


Figure 8. Magnetic flux distribution of 3 billets

Figure 9 shows the results of the magnetostatic analysis of the model created using 5 loads. The value of the force required to lift 5 billet loads was calculated as 72,280 N. 1,500 At excitation was given by applying 13.6 A to each electromagnet.

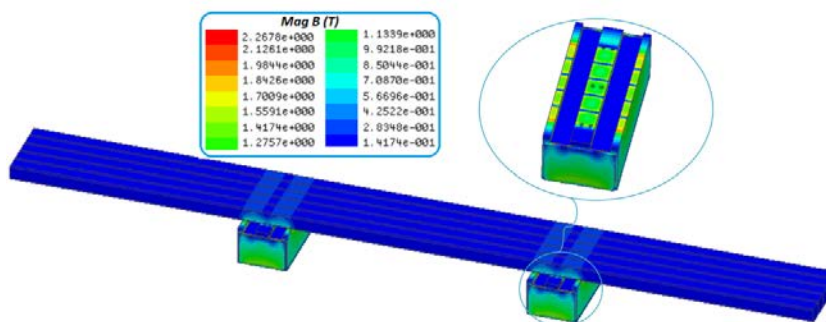


Figure 9. Magnetic flux distribution of 5 billets

It was observed that the ampere-turn ratio increased when the number of billets used was increased. Since the force of attraction was generated at the contact points of the billets with the electromagnet, the magnetic flux was concentrated at these points. Considering the magnetic flux distribution, it was observed that the core did not reach saturation. The force of attraction can be increased by increasing the applied ampere-turn value. When the same electromagnets were analyzed by establishing a different load model, it was seen from the parametric analyses that the required ampere-turn value and, accordingly, the number of windings changed. The load called beam blank with different models and dimensions is shown in Figure 10.

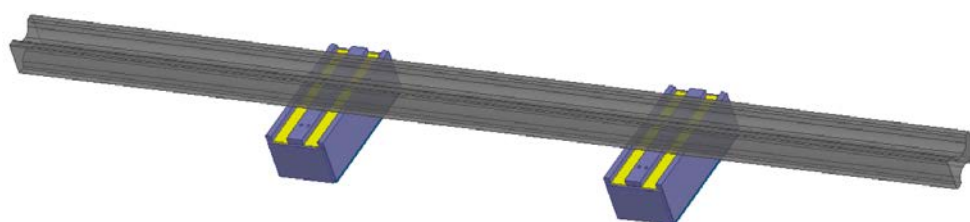


Figure 10. Beam blank load model

The volume of this load with dimensions 280×360×8,320 mm has been calculated as 0.5495 m³ due to its structure. Since Steel_1010 material had a density of 7,872 kg/m³, mass of the single load was 4,325.6 kg. From here, the value of the force required to lift single beam blank load was 4,325.6×9.81 = 42,434.1 N. For single load, 1,640 At excitation current was given to each electromagnet, 110 windings were used, and 14.9 A was applied. The obtained magnetic flux distributions are given in Figure 11.

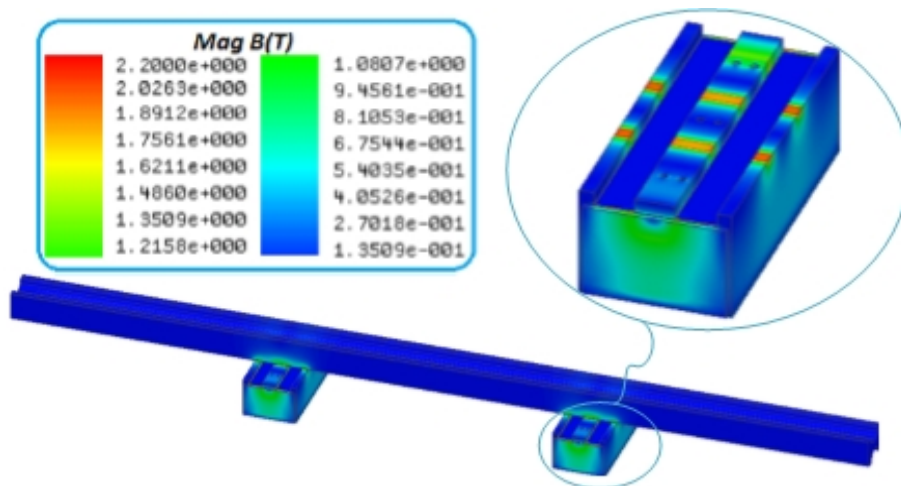


Figure 11. Magnetic flux density for beam blank load

The flux densities obtained as a result of the ampere-turn values applied in the parametric analysis are displayed in Figure 12. It was observed that the flux density increased as the ampere- turn value increased.

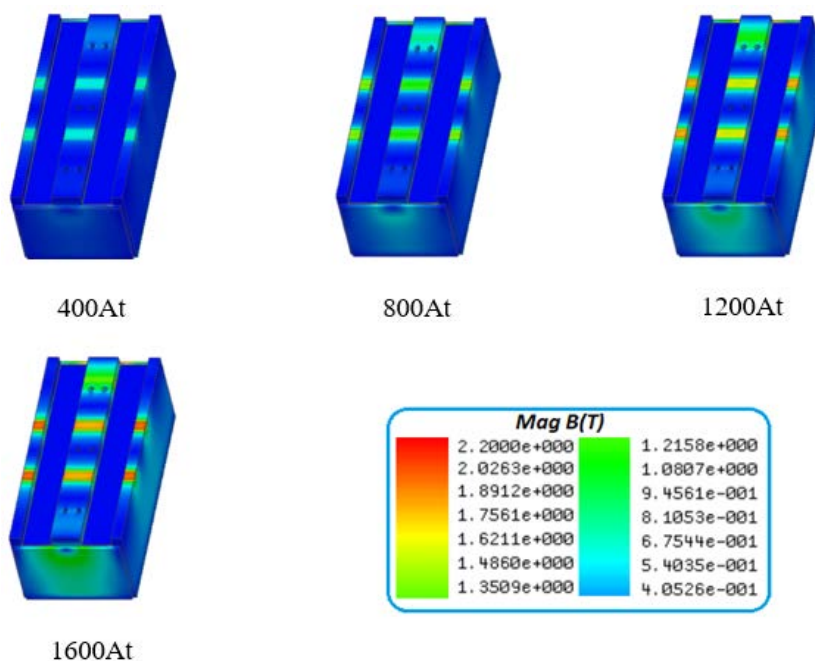


Figure 12. Flux densities obtained at different ampere-turns values

The magnetic flux distribution, which was designed using 3 loads and obtained as a result of the magnetostatic analysis, is shown in Figure 13. The force required to lift 3 loads was 12,7302.3 N. A current of 20 A was applied to 110 windings by applying 2,200 At excitation to each electromagnet. It is possible to reduce the applied current by increasing the number of windings.

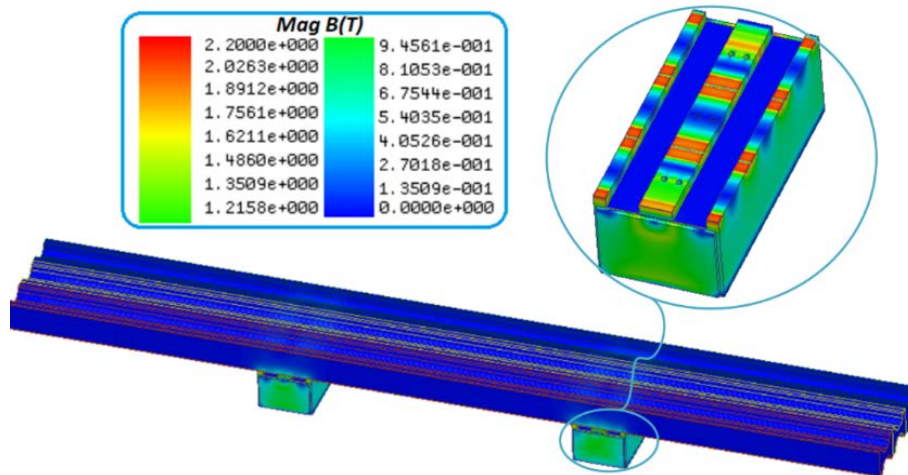


Figure 13. Magnetic flux distribution of 3 beam blanks

Since the contact surface of the load used was narrower compared to other loads, it was observed that the flux density was higher at the contact points. The magnetostatic analysis of the 3D model created for 2 loads with a dimension of 400×500×8,320 mm is given in Figure 14. The volume of the load is 0.9304 m³, due to its structure and the mass of the single load is 7,324.1 kg. A force of $7,324.1 \times 9.81 = 71,849.4$ N is required to lift single load. The lifting force required for two loads was calculated as 143.7 kN. It was considered to use 200 turns by applying a current of 15 A with 3,000 At excitation to each electromagnet. As in the previous analyses, if 110 turns of winding are preferred, a current of 27.7 A needs to be applied.

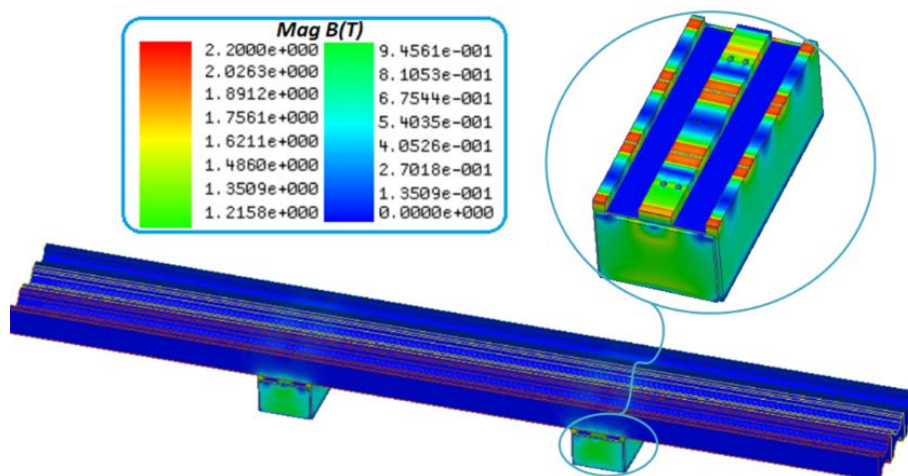


Figure 14. Magnetic flux distribution of two loads

The value of the magnetic flux density was concentrated on the adhesion surface of the load to the electromagnet. Since there was no interaction with any ferromagnetic material at other points of the electromagnet, the magnetic flux was very low at these points due to the magnetic field. Considering the magnetic flux distributions by examining the BH characteristics of the core material, it was concluded that the core could lift the loads desired to be carried without reaching saturation. The values of the applied current are an example of the design. It is also possible to transport larger loads at different ampere-turn values. Analyses can also be performed for this electromagnet using a high turn number with a lower current.

V. CONCLUSIONS

In this study, a two-pole electromagnet was designed for lifting and carrying the loads with given dimensions, and its analyses were conducted by employing the FEM. The materials used in the design were determined, their properties were given, and the analytical calculations of the electromagnet were carried out by considering the desired lifting load. The goal was to provide transport without reaching saturation at the appropriate ampere-turn ratio according to the load to be transported. The forces that would occur on the loads used were calculated by performing the FEA on the electromagnet's 3D model, and the magnetic flux distributions on the model were obtained.

Considering the results of the magnetostatic analysis, it was concluded that parameters such as the number, dimension, and model of the load affected the ampere-turn ratio applied to the electromagnet. The ampere-turn ratio increased when the number of loads to be transported increased. Secondly, it was observed that the applied ampere-turn ratio should be increased for loads with a narrower contact surface with the electromagnet, as the required lifting force was higher. Due to the decreased reluctance in the regions where the electromagnet was attached to the load, it was observed that the magnetic field and thus the magnetic flux density were concentrated in these parts. When the magnetic flux distributions obtained by examining the BH characteristic of the core were investigated, it was found that transport could be achieved before the core was saturated. With this study, electromagnet design will be possible using real design criteria, which is considered to serve as a model for the design of electromagnets to be produce.

REFERENCES

1. Yüksek M (2011) Design and control of magnetic levitation system. M.Sc. Thesis, Graduate School of Natural and Applied Sciences, Balıkesir University, Balıkesir, Türkiye.
2. Kolimas L, Sul P (2015) Computer design of electromagnets. In Proceedings of the 4th Electronic International Interdisciplinary Conference, pp. 211-214.
3. Bağatırlar AG (2016) Heat obtaining by using magnetic area. M.Sc. Thesis, Graduate School of Natural and Applied Sciences, Hitit University, Çorum, Türkiye.
4. Sancı ME (2016) Model based control of non linear one dimensional magnetic levitation system. M.Sc. Thesis, Graduate School of Natural and Applied Sciences, Pamukkale University, Denizli, Türkiye.
5. Hu X, Li B, Zhang B (2021) Optimal design of guiding electromagnet for high-speed maglev train. In Proceedings of Sixth International Conference on Electromechanical Control Technology and Transportation, Chongqing, China.
6. Despotović ŽV, Čupić B, Lekić Đ (2022) Design and Verification of 22kW/220Vdc Electromagnet for Separation of Steel Parts from Coal on Conveyor Belts for Delivery. In Proceedings of 21st International Symposium INFOTEH-JAHORINA, pp. 1-6.

7. Yang Q, Mao Q, Liu Y, Dong R, Zhu R, Jiang H (2020) Simulation and Experiment of Electromagnet for High-Speed On-Off Valve for Vehicle Shifting System. IEEE Global Fluid Power Society PhD Symposium, China.
8. He Y, Lu Q (2022) Permanent Magnet or Additional Electromagnet Compensation Structures of End Electromagnet Module for Mid-Low Speed Maglev Train. World Electr Veh J 13(5):72. <https://doi.org/10.3390/wevj13050072>
9. Tarnita D, Marghitu D, Calafeteanu D, Dumitru I, Tarnita DN (2021) Finite Element Analysis of The Effects of The Varus Angle and Antero-Posterior Tibial Inclination on The Stresses of The Prosthetic Human Knee. Acta Technica Napocensis-Series: Applied Mathematics, Mechanics, and Engineering 64(1-S2):439-448.
10. Gerasimenko AA, Li H, Korchagin VO, Peng C, Wang X, Deng Z (2021) Design Optimization of the Electromagnetic Turnout by Using a Compensation Coil. IEEE Trans Appl Supercond 31(8):1-4, <https://doi.org/10.1109/TASC.2021.3091070>
11. Lim J, Kim CH, Lee JM, Han HS, Park DY (2013) Design of magnetic levitation electromagnet for High Speed Maglev train. In Proceedings of International Conference on Electrical Machines and Systems, pp. 1975-1977.
12. Chen R, Folio D, Ferreira, A (2023) Optimal Design of a Multipole-Electromagnet Robotic Platform for Ophthalmic Surgery. Micromachines, 14, 91. <https://doi.org/10.3390/mi14010091>
13. Takayama T, Yamaguchi T, Saitoh A, Kamitani A (2022) Numerical Optimization of Electromagnet Current Distribution in Superconducting Linear Acceleration System. IEEE Transactions on Applied Superconductivity 32(6). <https://doi.org/10.1109/TASC.2022.3158374>
14. Yu R, Chen S, Gao M, Yang Q, Wang L, Li J (2020) Optimal Design of End Suspension Electromagnet for Medium Speed Maglev Train. Proceedings of the 39th Chinese Control Conference, pp. 5630-5636.
15. Hashemi A, Qaraei PY, Dehghani M, Taheri H (2024). Optimum design and manufacturing of the lifting cylindrical electromagnets considering magnetic, thermal, and mechanical limitations. International Journal on Interactive Design and Manufacturing 18:2345–2357. <https://doi.org/10.1007/s12008-023-01491-6>
16. Makarichev YA, Ivannikov YN (2021) Reduction of Magnetic Loss of Active Electromagnetic Suspension. In International Conference on Electrotechnical Complexes and Systems, pp. 648-653.
17. Li W, Fang J (2020) 3D finite element analysis and optimization of HTS suspension electromagnet. In Proceedings of IEEE International Conference on Applied Superconductivity and Electromagnetic Devices, pp. 1-2. <https://doi.org/10.1109/ASEMD49065.2020.9276255>
18. Hashemi A, Gharaei PY, (2019) A novel method for field analysis and design of electromagnet used in lifting applications. Advanced Electromagnetics 8(4):32-38. <https://doi.org/10.7716/aem.v8i4.1109>
19. Kawase Y, Yamaguchi T, Iwashita K, Kobayashi T, Suzuki K, (2006) 3-D finite element analysis of dynamic characteristics of electromagnet with permanent magnets. IEEE Trans Magn 42(4):1339-1342. <https://doi.org/10.1109/TMAG.2006.870966>
20. Çevlikli S, (2021) Design and analysis of electromagnets suitable for use in the iron and steel industry. M. Sc. Thesis, Karabük University, Graduate School of Natural and Applied Sciences, Karabük, Türkiye.
21. Phi HT, Hoang GV, Nguyen TK, Truong SH (2021) Numerical and Experimental Study on the Grinding Performance of Ti-Based Super-Alloy. Int j eng technol innov 11(3):191-203. <https://doi.org/10.46604/ijeti.2021.7199>
22. Çil A (2002) The Analysis and optimization of escalators with the finite element method. M. Sc. Thesis, Graduate School of Natural and Applied Sciences, Istanbul Technical University, Istanbul, Türkiye.
23. Dalcalı A (2019) Influence of Rotor Magnet Material and Stator Winding Geometry on Output Torque in Spherical Actuator. Journal of Engineering Sciences and Design 7(1):145-151.
24. Çevlikli S, Öncü S, Dalcalı A (2021) Design and Analysis of Two-Pole Electromagnet. In Proceedings of International Congress on Scientific Advances, pp. 1166-1167.



Original Paper

**Journal of Innovative Engineering
and Natural Science**

(Yenilikçi Mühendislik ve Doğa Bilimleri Dergisi)

<https://dergipark.org.tr/en/pub/jiens>

How to combine ML and MCDM techniques: an extended bibliometric analysis

 Mehmet Asaf Düzen^a  İsmail Buğra Bölükbaşı^{a,*} and  Eyüp Çalık^a

^aDepartment of Industrial Engineering, Yalova University, 77200, Yalova, Türkiye.

ARTICLE INFO

Article history:

Received 30 April 2024

Received in revised form 26 June 2024

Accepted 22 July 2024

Available online

Keywords:

Machine learning

Multi criteria decision making

Bibliometric analysis

VOSviewer

ABSTRACT

Machine Learning (ML) and Multi Criteria Decision Making (MCDM) are popular methods that have recently been widely used in many different fields. Due to the increasing use of these two methods together, there is a need for a bibliometric analysis in this area. In this study, an extended author-developed bibliometric analysis was performed on 1189 publications retrieved from the Web of Science (WoS) and Scopus databases between January 2000 and April 2024. In the initial bibliometric analysis, as a generic part, the VOSviewer program was used to make the data meaningful. In particular, the analysis was carried out according to years and relationships related to the keyword analysis. In addition, the most frequently used keywords were identified, and the direction of the trend was determined. During the initial bibliometric analysis, 308 publications were analysed, with 297 publications retrieved from the WoS database and 11 publications from Scopus. The study distinguishes itself from the existing literature by establishing new models and categories as an extended part of bibliometric analysis. Using these models and categories, we sought to answer questions about how researchers use ML and MCDM together and in what direction these methods are evolving. In this context, the distribution of models and categories in different research areas and their changes over the years were analysed. This study provides researchers with a comprehensive perspective on the various combination possibilities when integrating ML and MCDM techniques.

I. INTRODUCTION

The selection of the most appropriate alternative among multiple alternatives according to the specified criteria is referred to as decision-making. In recent years, the importance of hybrid methods for solving decision-making problems has increased. The combination of Machine Learning (ML) and Multi-Criteria Decision-Making (MCDM) methods is often used in the application of hybrid methods. ML is a component of artificial intelligence with a wide range of applications, although it is often associated with the data mining of large databases [1]. ML has attracted attention for solving highly complex problems over the last few decades [2]. Many ML algorithms have been applied in various studies. Choosing the best classification algorithm for a given dataset is important for accurate prediction. There is no single algorithm or model that can attain optimal performance for a particular problem domain [3]. Because of this, many ML algorithms have been applied in various studies and choosing the best classification algorithm for a given dataset is important for accurate prediction. Therefore, to solve a problem, multiple ML algorithms are used. The most appropriate algorithm is found by ranking the results obtained from different algorithms, to make the studies more effective and useful. Mean squared error, root mean square error, accuracy, sensitivity, and precision rates are used when comparing algorithm performances [4-5]. Besides ML, MCDM methods are also widely used in the decision-making process. The aim of MCDM is to identify the optimal option by considering multiple criteria during the selection process [6]. Therefore, combining both methods yields more effective results.

*Corresponding author. Tel.: +90-226-815-5361; e-mail: ismail.bolukbasi@yalova.edu.tr

Although ML provides the ability to learn from large data sets, it is difficult to process, organize and select important features. MCDM methods are used to determine which features are important and to process the data in a more meaningful way. Chowdhury et al. [7] integrated ML and MCDM methods to detect COVID-19 from cough sound in their study. Technique for Order Preference by Similarity to an Ideal Solution (TOPSIS) and Entropy methods were used in MCDM methods for criteria features, and 9 ML methods such as Random Forest (RF) and Multilayer Perceptron (MLP) were applied to classify the data.

MCDM methods can consider multiple criteria and provide a more precise indication of preference. Additionally, the utilization of MCDM techniques within ML methods can enhance their decision-making abilities [8]. Choudhary et al. [9] performed a study to compare the performance of two ML methods, Extreme Gradient Boosting (XGB) and Extreme Random Trees (ET), for the determination of groundwater potential zones using TOPSIS, one of the MCDM methods. Mustapha et al. [10] employed the Preference Ranking Organization Method for Enrichment Evaluation (PROMETHEE) technique to conduct a robust comparison of the performance of five different ML methods in their breast cancer screening study. As a result, more optimal, accurate and comprehensive results are obtained by using ML and MCDM methods together.

ML methods are data-driven, while MCDM methods such as Analytic Hierarchy Process (AHP) and Stepwise Weight Assessment Ratio Analysis (SWARA) are knowledge-driven, so they are compared by using them separately. This ensures that the subjective judgments in MCDM are compared with real values. Gudiyangada et al. [11] applied AHP and Analytic Network Process (ANP) methods from MCDM methods, RF and Support Vector Machine (SVM) methods from ML methods and compared the results of all methods. Viviani & Pasi [12] conducted a comparison of correctly classifying User Generated Content (UGC) MCDM method, in addition to the ML methods commonly used in the literature. The analysis showed that the MCDM method provides results comparable to the ML methods. The mentioned studies indicate that ML and MCDM methods are used together because they have complementary advantages. Çalık [12] evaluated the use of these two methods together in employee selection and found that four different approaches emerged. According to these findings, the first approach is to use ML methods first and then MCDM methods. The second approach involves the application of MCDM methods first and then the integration of ML methods. The third approach refers to an approach in which ML performance is ranked by using of MCDM methods. Finally, the fourth approach represents a methodology in which ML and MCDM methods are compared separately. However, Çalık [13], examined the integration of ML and MCDM methods only in the employee selection problem through these four models without any bibliometric analysis. In addition, Liao et al. [14] summarized the four challenges of applying MCDM today and investigated the use of ML methods for MCDM in criteria extraction, criteria interaction, parameter identification, and integrated solution problems through bibliometric analysis. Although this approach allowed the identification of the benefits that ML techniques can provide for MCDM, they focused on the single role of ML in MCDM in the topic of combining these two methods and addressed it in specific domains such as business management, industrial engineering, sustainable development, and emergency management. Considering these two studies, it should be noted that they do not fully investigate the integration of ML and MCDM methods in all aspects and their research areas are limited to specific fields. Despite the prevalence of studies using both ML and MCDM methods, there is no other study in the literature that provides a comprehensive bibliometric analysis of their combined use. In this context, to answer our research question on how ML and MCDM methods can be combined and to fill the gap in this field, this study presents an extended bibliometric analysis with proposed models and

categories of these methods without limiting any research area. This research is expected to shed light on the trend of combining ML and MCDM, in which research areas its use is increasing and how it has changed over the years.

The remainder of the study is organized as follows: Section 2 provides a detailed outline of the bibliometric analysis, including an extended version proposed as the research methodology. Section 3 presents the data visualized with VOSviewer and the results of the extended bibliometric analysis. Finally, the conclusion section summarizes the general findings and implications of the research with recommendations for future work.

II. TEORETICAL METHOD

In this chapter, the definition and scope of bibliometric analysis are first explained. Then, bibliometric analysis is treated in two steps. In the first step, the processes of initial bibliometric analysis are explained as a generic part, and in the second step, the extended bibliometric analysis is discussed. A flow chart of the methodology of the study is shown in Figure 1.

2.1 Definition and scope of bibliometric analysis

Bibliometric analysis can be defined as a systematic, popular, and effective method that allows the analysis and inference of studies in the literature based on certain characteristics through a large-scale search using mathematical and statistical techniques [15-17]. There are several types of bibliometric analysis, including keyword analysis, content analysis, country analysis, citation analysis, publication year analysis, journal analysis, and author analysis [18]. Based on the literature review, citation analysis and content analysis were the most widely used [19]. Databases such as Scopus, WoS, and PubMed were used for the bibliometric analysis. The WoS database was chosen for this study because it contains the oldest and most comprehensive record of citation indexes and is a useful analytical tool [20].

2.2 Initial version of bibliometric analysis

A review of the literature shows that the bibliometric analysis process is generally categorized under the headings of identification, screening, relevance, evaluation and included [21-22]. The initial bibliometric analysis is a generic step and in accordance with the Preferred Reporting Items for Systematic reviews and Meta-Analyses (PRISMA) guideline [23], this study was conducted in three phases: identification, screening, and compliance. These phases are illustrated in Figure 1. The query utilized for this research is presented in the identification category.

The search query used in WoS is as follows: TS = ("machine learning" OR "artificial learning" OR "data mining" OR "ML" OR "deep learning") AND TS= ("multi criteria" OR "multi objective decision making" OR "multi attribute" OR "multi-criteria" OR "multi-attribute" OR "multi-objective decision making" OR "MCDM" OR "MADM" OR "MODM"). As a result of this query, 1189 publications were obtained. When conducting research, it is expected that the research question fully addresses the purpose of the study. Therefore, it is crucial to select relevant statements that do not deviate from the objective of the research. In this query, the term "multi objective decision making" is used. When the term "multi objective" is added to the query instead of "multi objective

decision making", the number of publications increases from 1189 to 4266. Although the number of publications increased, the query lost its relevance as it went beyond the research area. For this reason, the term "multi objective decision making" is used in the query. In the screening and eligibility process, 297 studies were obtained by excluding 892 publications that were repetitive, irrelevant, non-English, and used only ML or MCDM methods from 1189 publications. 11 articles not found in the WoS database query but retrieved from the Scopus database were added. The finalized 308 publications are indicated in the included.

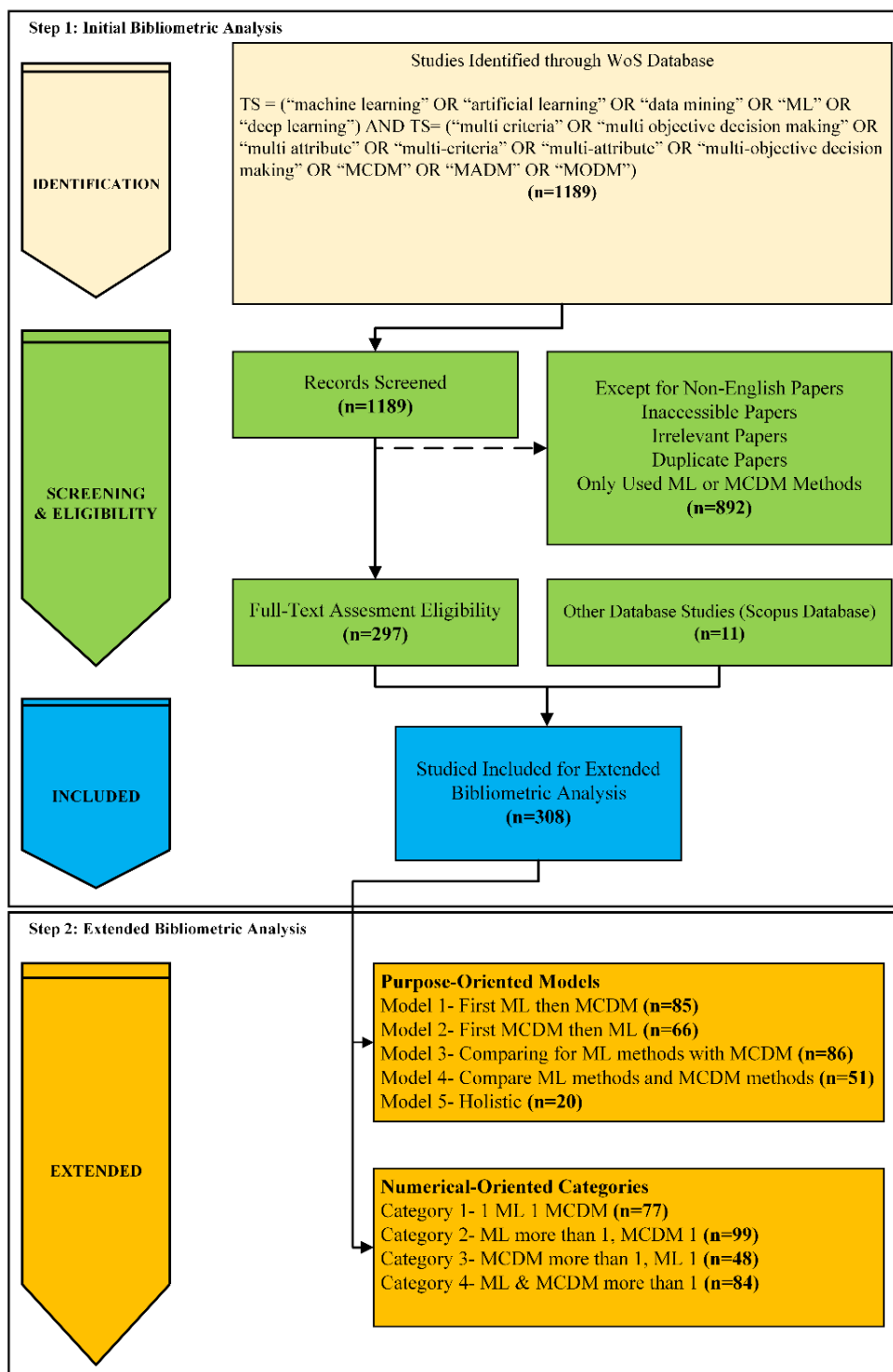


Figure 1. Flowchart of bibliometric analysis

The search query used in WoS is as follows: TS = (“machine learning” OR “artificial learning” OR “data mining” OR “ML” OR “deep learning”) AND TS= (“multi criteria” OR “multi objective decision making” OR “multi attribute” OR “multi-criteria” OR “multi-attribute” OR “multi-objective decision making” OR “MCDM” OR “MADM” OR “MODM”). As a result of this query, 1189 publications were obtained. When conducting research, it is expected that the research question fully addresses the purpose of the study. Therefore, it is crucial to select relevant statements that do not deviate from the objective of the research. In this query, the term "multi objective decision making" is used. When the term "multi objective" is added to the query instead of "multi objective decision making", the number of publications increases from 1189 to 4266. Although the number of publications increased, the query lost its relevance as it went beyond the research area. For this reason, the term "multi objective decision making" is used in the query. In the screening and eligibility process, 297 studies were obtained by excluding 892 publications that were repetitive, irrelevant, non-English, and used only ML or MCDM methods from 1189 publications. 11 articles not found in the WoS database query but retrieved from the Scopus database were added. The finalized 308 publications are indicated in the included.

2.3 Extended version of bibliometric analysis

Extended bibliometric analysis is the step in which purpose-oriented models are developed about the research topic and numerical-oriented categories are created and analyzed. This study differs from the studies in the literature in this regard. The purpose-oriented models are categorized into five models based on the combination of ML and MCDM methods. These models, their definitions and number of publications are described in Table 1.

Numerical-oriented models are classified into four categories based on the frequency of using MCDM and ML approaches. These categories, their definitions and number of publications are described in Table 2.

Table 1. Models and Definitions

Models	Definitions	Publications
Model 1 (First ML then MCDM)	First, ML methods are used to obtain outputs and solve the problem. Subsequently, these outputs serve as input in MCDM methods.	85
Model 2 (First MCDM then ML)	First, MCDM methods are employed to obtain outputs and solve the problem. These outputs are then utilized as input for ML methods.	66
Model 3 (Comparing ML methods with MCDM)	The performance of ML methods is compared using MCDM methods.	86
Model 4 (Comparing ML methods and MCDM methods)	MCDM and ML techniques were applied to the problem, and their results were compared.	51
Model 5 (Holistic)	ML and MCDM methods are used in holistic relationships. This model offers two distinct approaches: ML-MCDM-ML, and MCDM-ML-MCDM. The first approach leverages the ML method as input for the MCDM method, and then utilizes the output obtained from the MCDM method as input for the ML method. In the alternative approach, the MCDM method is first utilized as an input for ML. Then, the results obtained by the ML approach are used as inputs within the MCDM methodology.	20

The cluster size represents the frequency of occurrence of a term. Therefore, a larger cluster represents a higher frequency of an occurrence. The distance between keywords indicates the relevance between them. That is, shorter distance indicates stronger relevance and longer distance indicates weaker relevance. Each cluster is marked with a different color. The most important and largest cluster, machine learning, is colored blue. This cluster is closely related to 3 highly cited references such as deep learning, data mining and multi-criteria decision making. The 166 items are grouped into 12 classes. A map of the clusters of keyword items by average year of publication is shown in Figure 3.

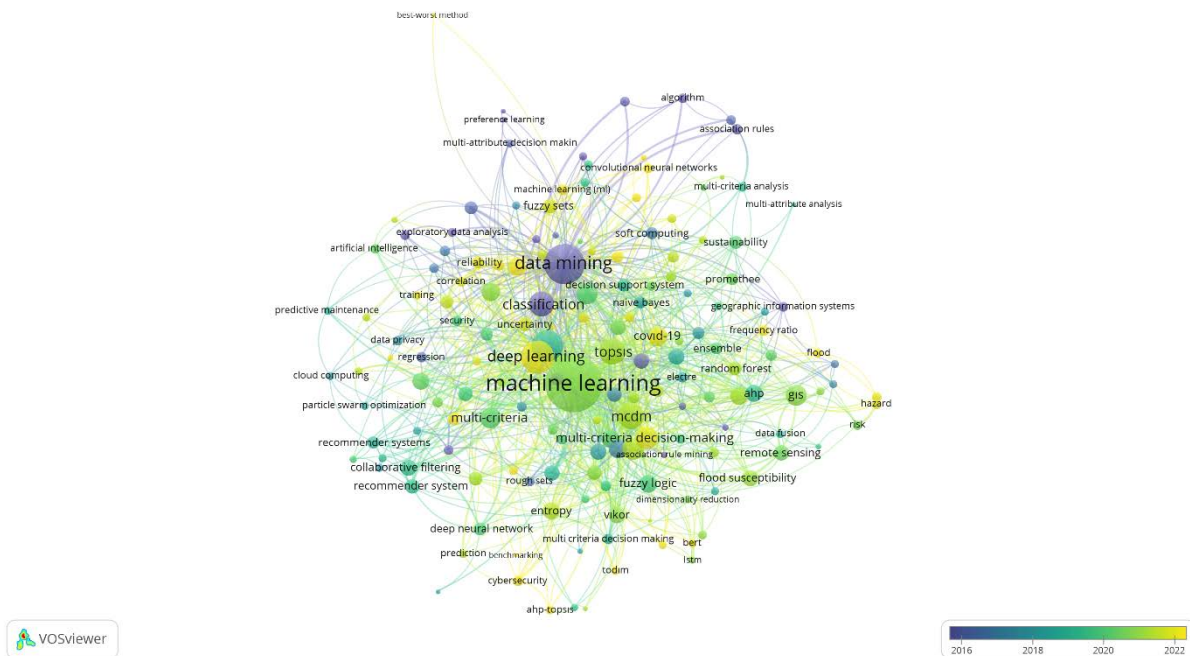


Figure 3. Keyword analysis by publication year [Data source: WoS, Search date: 23 April 2024]

Keyword items in 2022 are shown in yellow, and those in 2014 are shown in purple. The colors indicate the average publication year of the terms and their evolution over time in topics such as machine learning and deep learning. It can be observed that studies on data mining and classification were intensive between 2014-2016, machine learning and artificial intelligence were focused on between 2016-2020, and the interest in deep learning and multi-criteria decision-making have increased since 2020. The top 10 most frequently used words in the field of ML and MCDM are listed as shown in Table 3, which shows that the most frequently used keywords in the analyzed publications are "Machine learning", "Data Mining", "Multi-Criteria Decision Making" and "Deep learning". In general, studies on machine learning were the most popular topic.

Table 3. Top 10 keywords [Data source: WoS, Search date: 23 April 2024]

ID	Keyword	Occurrences	Occurrences (%)	Total link strength
1	machine learning	239	31	344
2	data mining	127	16	171
3	multi criteria decision making	114	15	194
4	deep learning	92	12	117
5	mcdm	44	6	73
6	classification	38	5	68
7	topsis	35	5	75
8	ahp	35	5	65
9	artificial intelligence	27	3	52
10	decision making	22	3	38

An extended bibliometric analysis was performed according to the flowchart in Figure 1 in the Methodology section. Accordingly, the 308 publications obtained from the initial bibliometric analysis were evaluated according to publication types, changes by years, research areas, journals, models, and categories.

Figure 4 shows that 308 publications fall into different publication categories. The analysis of the data shows that 83% of these works were classified as "Article", 9% as "Proceeding Paper", 6% as "Article; Early Access", 1% as "Review" and 1% as "Article; Proceedings Paper". Analyzing these results, the highest rate is for "Article". The ratio of articles to total publications is markedly higher than that of conference proceedings, suggesting that the research domain has reached a point of relative maturity.

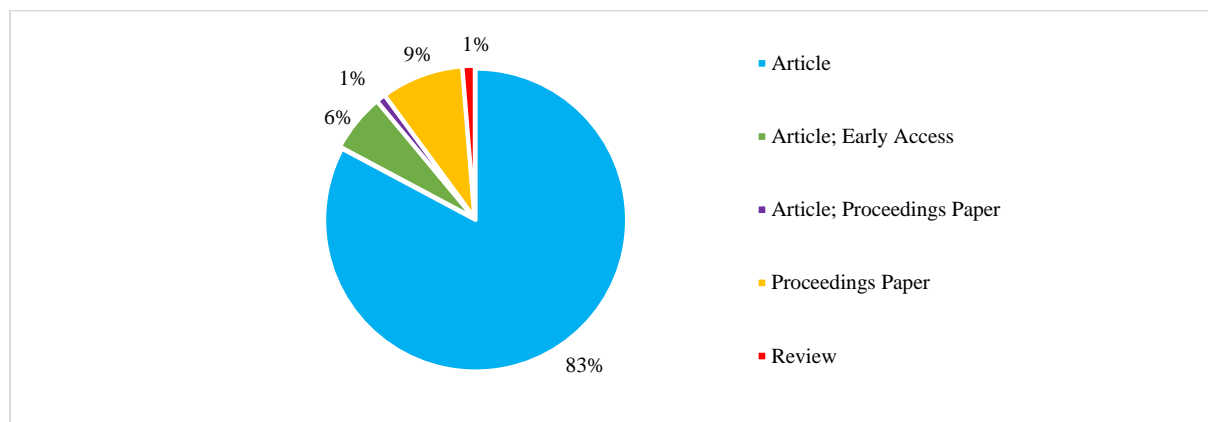


Figure 4. Classification of documents in terms publication types [Data source: WoS, Search date: 23 April 2024]

It was found that 308 papers integrated the use of ML and MCDM techniques. According to the results, there were relatively few studies integrating ML and MCDM approaches between 2000 and 2017. However, since 2018, there has been a notable increase in publications. A significant increase was observed between 2020-2023. As can be seen from Figure 5 in the study, the data used for 2024 only includes values until April 23, 2024, and the amount it will reach at the end of the year is unknown. This increase in hybrid methods suggests that the purpose and timing of this study is also important in terms of providing a perspective for researchers.

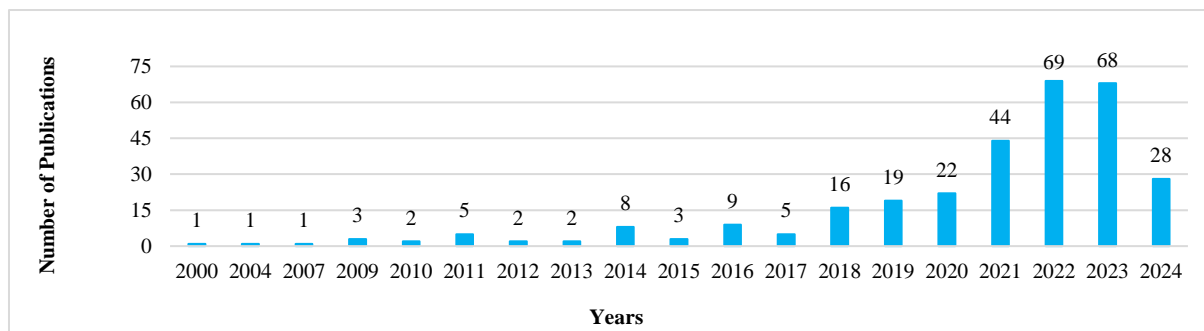


Figure 5. The number of publications from 2000 to 2024 that used both ML and MCDM techniques [Data source: WoS, Search date: 23 April 2024]

The top 10 most cited references are displayed in Table 4. Khosravi et. al [25] study on flood susceptibility related to “Engineering” is the most cited study with 367 citations. Furthermore, when all 10 studies are taken into consideration, the field of "Environmental Sciences and Ecology" has the highest number of research areas, accounting for 4 out of 10 studies. In terms of the model and category classification detailed in Table 1 and Table 2, a review of the most cited studies reveals that model 4, which compares the use of ML and MCDM methods, stands out as a purpose-oriented model. In contrast, model 5, which has never been used due to its complexity. Additionally, model 2, which uses ML and MCDM methods sequentially, has never been used, and model 3 was rarely used. Although there is a balanced distribution in the number-oriented categories, category 4, in which ML and MCDM methods are used more than once, has never been employed.

Table 4. Top 10 most cited references [Data source: WoS, Search date: 23 April 2024]

Titles	Authors	Citations	Year	Research Areas	Model	Category
-A comparative assessment of flood susceptibility modeling using Multi-Criteria Decision-Making Analysis and Machine Learning Methods	Khosravi et. al [25]	367	2019	Engineering	4	2
-Comparison and ranking of different modelling techniques for prediction of site index in Mediterranean mountain forests	Aertsen et. al [26]	309	2010	Environmental Sciences & Ecology	3	3
-Understanding commuting patterns using transit smart card data	Ma et. al [27]	236	2017	Business & Economics	1	1
-Flood susceptibility mapping with machine learning, multi-criteria decision analysis and ensemble using Dempster Shafer Theory	Nachappa et. al [28]	164	2020	Engineering; Geology	4	2
-GIS-based comparative assessment of flood susceptibility mapping using hybrid multi-criteria decision-making approach, naive Bayes tree, bivariate statistics and logistic regression: A case of Topla basin, Slovakia	Ali et. al [29]	156	2020	Biodiversity & Conservation	4	2
-Flash-Flood Susceptibility Assessment Using Multi-Criteria Decision Making and Machine Learning Supported by Remote Sensing and GIS Techniques	Costache et. al [30]	139	2019	Environmental Sciences & Ecology	4	3
-GIS-based groundwater potential mapping in Shahroud plain, Iran. A comparison among statistical (bivariate and multivariate), data mining and MCDM approaches	Arabameri et. al [31]	136	2019	Environmental Sciences & Ecology	4	2
-Flood Susceptibility Assessment in Bangladesh Using Machine Learning and Multi-criteria Decision Analysis	Rahman et. al [32]	131	2019	Environmental Sciences & Ecology	4	3
-An incident information management framework based on data integration, data mining, and multi-criteria decision making	Peng et. al [33]	120	2011	Computer Science	1	1
-Revealing customers' satisfaction and preferences through online review analysis: The case of Canary Islands hotels	Ahani et. al [34]	119	2019	Business & Economics	1	1

Figure 6 illustrates the journals with the highest frequency of published ML and MCDM studies. It demonstrates that the majority of articles published in this field were published in “Expert Systems with Applications”. After that, "Applied Soft Computing" was the journal with the second highest number of publications. In addition, it was observed that the other journals have a similar number of publications and focus on practical applications.

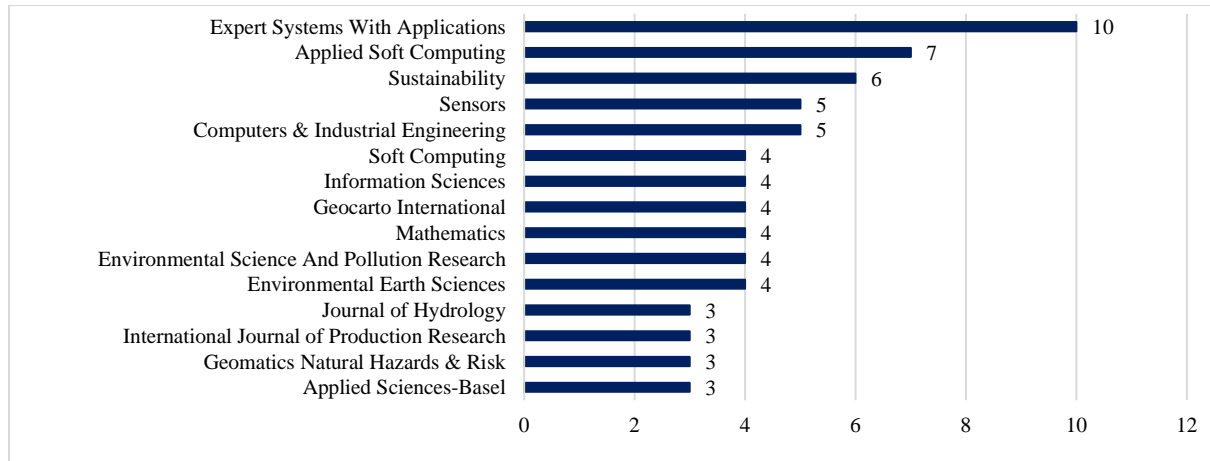


Figure 6. The top 15 journals that feature the combined use of ML and MCDM methods from 2000 to 2024 [Data source: WoS, Search date: 23 April 2024]

Figure 7 shows the top 10 research areas that have used ML and MCDM together in the last decade. According to the graph, 112 papers were published in "Computer Science", which ranked first. This was followed by "Engineering" in second place with 39 publications, and "Environmental Sciences & Ecology" in third place with 32 publications. Finally, "Operations Research & Management Science" ranked last with only four publications. Since ML is more closely related to computer science, it is expected that computer science would be the first among these research fields.

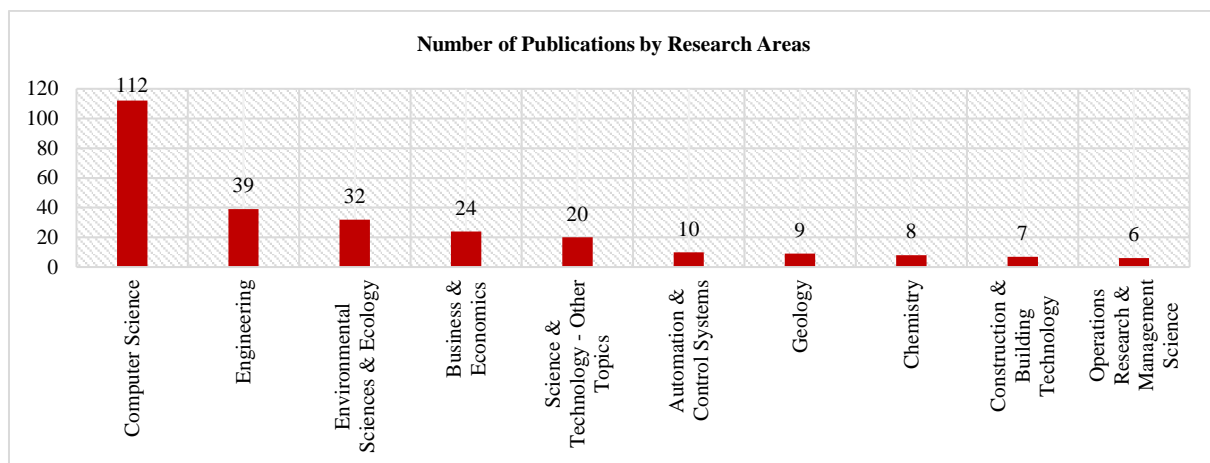


Figure 7. The top 10 research areas that feature the combined use of ML and MCDM methods from 2000 to 2024. [Data source: WoS, Search date: 23 April 2024]

To this point, we have presented results from the generic part of bibliometric analysis regarding publication types, changes over the years, research areas, and journal. Now, the results are presented according to models and categories with reference to the novel step of the research. Figure 8 illustrates that Model 1 and Model 3 were the most used models among the 308 publications, with a percentage of 28%. Model 2 is in second place with 22%, while Model 5 is the least used with only 6%. The fact that Model 5 is the least used can be explained by the fact that this approach requires more challenges in the implementation phases compared to other models.

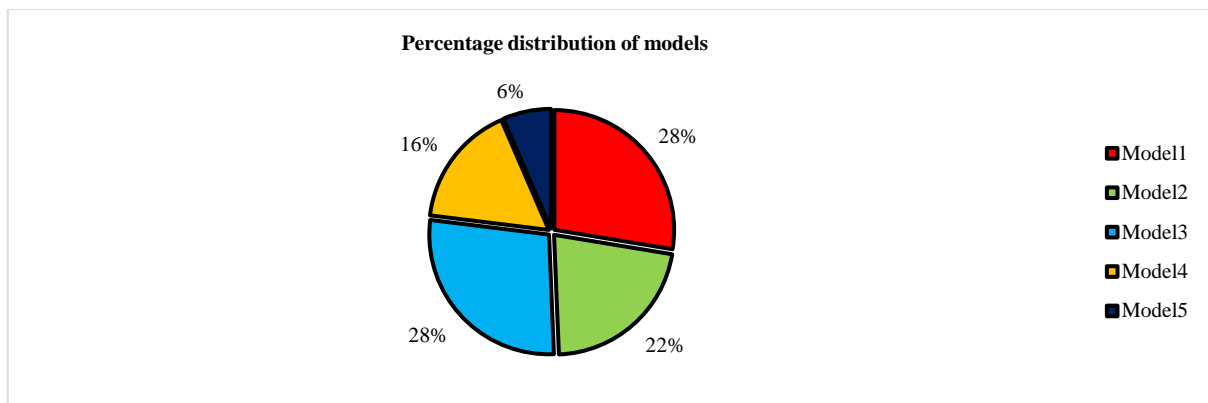


Figure 8. Percentage distribution of models from 2000 to 2024 [Data source: WoS, Search date: 23 April 2024]

Figure 9 shows the most common research areas where ML and MCDM methods are used together. Looking at the models applied in these domains, Model 1, Model 2, and Model 3 are preferred in all research fields. Notably, Model 4 was not used in the Business & Economics and Science & Technology- Other Topics research areas. Examining these five fields as given in Figure 9, the number of times the models are used varies. It can be said that all the models used in "Engineering" are distributed in a balanced way. In Computer Science, all models were used more than the models used in other research fields. It was observed that researchers clearly use Model 3 the most.

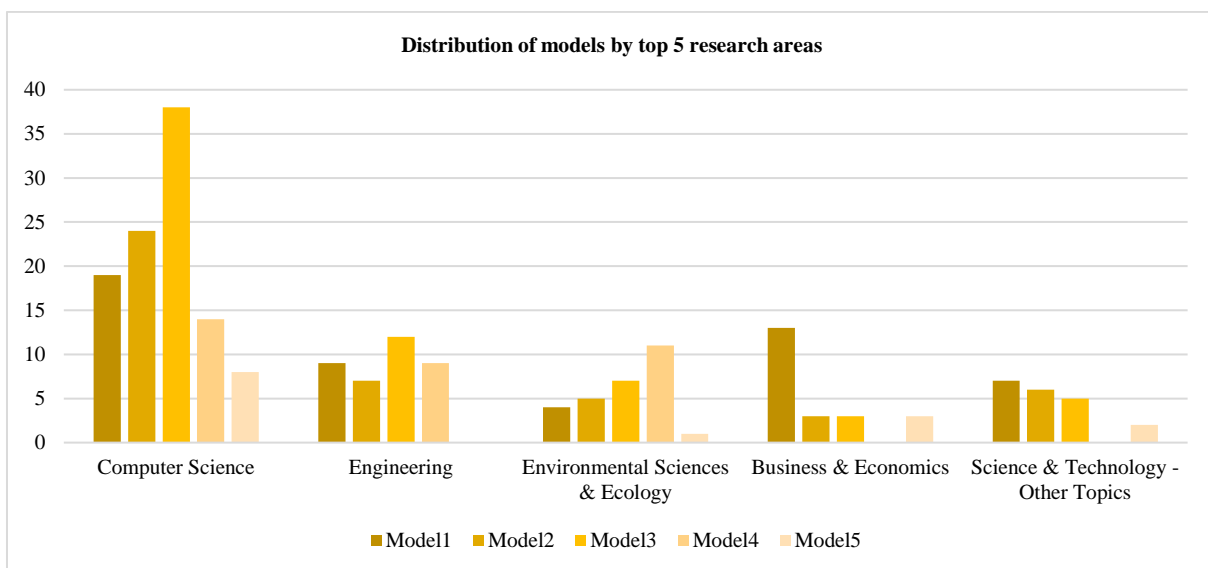


Figure 9. Distribution of models used from 2000 to 2024 by top 5 research areas [Data source: WoS, Search date: 23 April 2024]

The distribution of proposed models over the last decade is shown graphically in Figure 10. Although some models were not used in certain years before 2018, we found that all models were used every year after 2018. After 2020, there is a notable increase in the use of Models 1. In addition, the use of Model 3 increases significantly starting from 2021. The output for the year 2022 shows that, with the exception of Model 5, the number of uses of the other models is close to each other. The low usage of Model 5 is due to its complexity as well as its recent popularity due to increased interest from researchers. Model 3 is clearly more prominent in 2024 compared to other models.

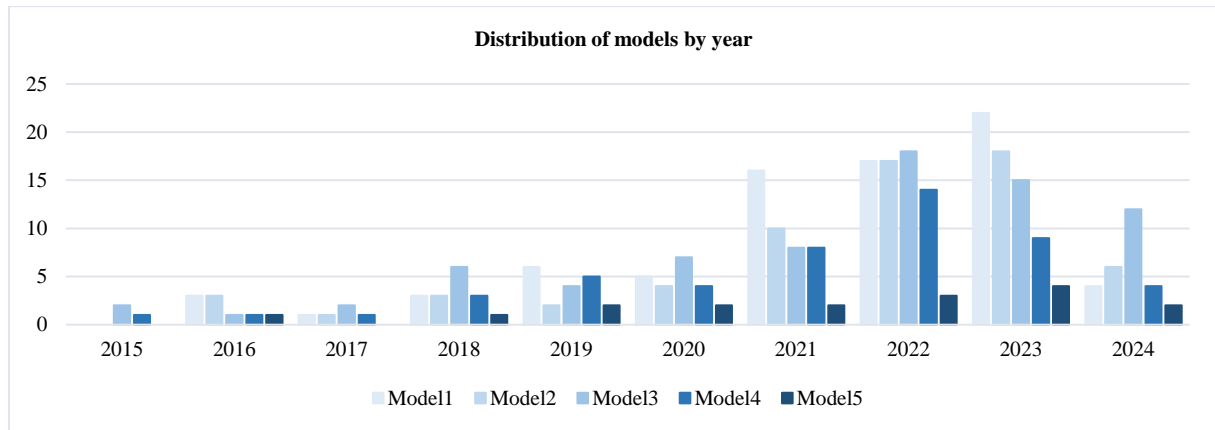


Figure 10. Distribution of models in the last decade [Data source: WoS, Search date: 23 April 2024]

Within the scope of bibliometric analysis, inferences have been made on models up to this point. After that, the analyses related to the categories will be explained in the rest of the study. Figure 11 illustrates that Category 2 was the most used model among the 308 publications, with a percentage of 37%. Category 4 was in second place with 25%, while Category 3 was the least used with only 14%. Considering that the traditional use of ML methods is greater than 1, it is expected that categories 2 and 4 are overused and Category 3 is underused. The proportions of categories where both methods were used once or more (Category 1 and Category 4) are close and balanced.

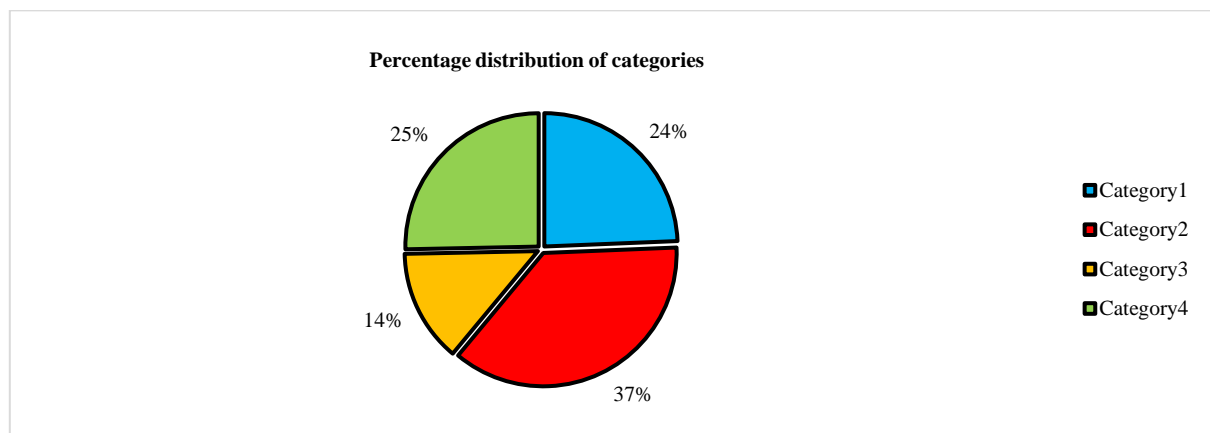


Figure 11. Percentage distribution of categories from 2000 to 2024 [Data source: WoS, Search date: 23 April 2024]

Figure 12 shows the most common research areas where ML and MCDM methods are used together. The graph shows that all categories were used in all research fields. Category 2 was the most preferred category in "Computer Science", while it was the least preferred category in "Business & Economics". There are differences in the distribution of categories by field. In particular, the use of Category 2 is prominent in "Computer Science" and "Environmental Science & Ecology", while Category 4 is prominent in "Engineering". The distribution of categories across research fields indicates an unbalanced distribution.

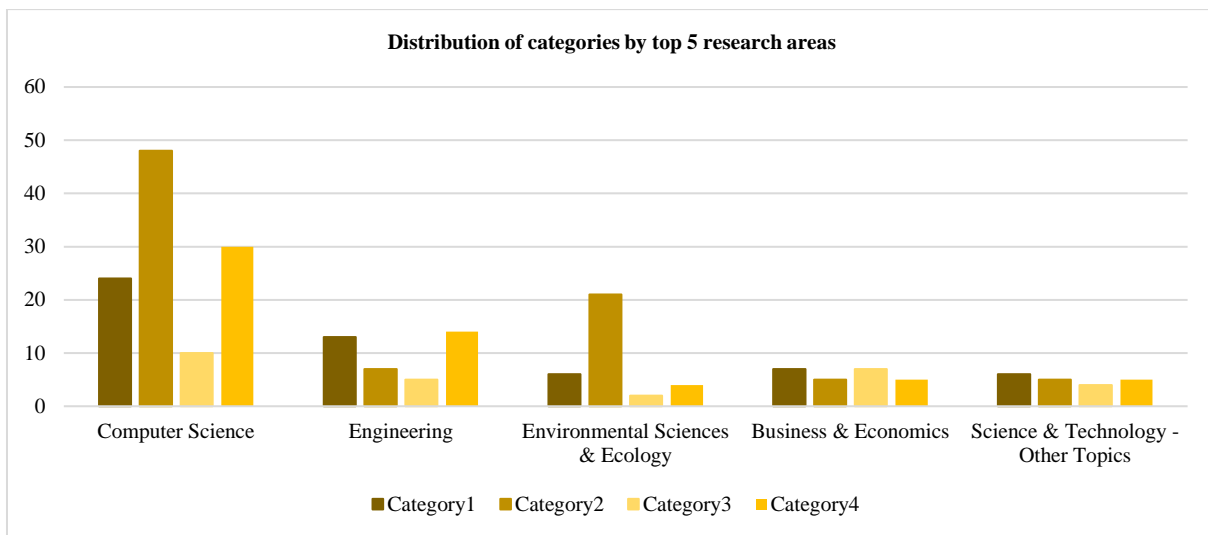


Figure 12. Distribution of categories used from 2000 to 2024 by top 5 research areas [Data source: WoS, Search date: 23 April 2024]

The distribution of categories used in research over the past decade is shown in Figure 13. Although some categories were not used in certain years prior to 2018, we found that all categories are used every year after 2018. In 2019 and beyond, there is a steady increase in the use of Category 2, while there are significant increases in the use of other categories. In Category 3, the data indicates a consistent and gradual increase between 2018 and 2023. However, the data used for 2024 only includes values until April 23, 2024, the numerical representation lags significantly behind the other categories.

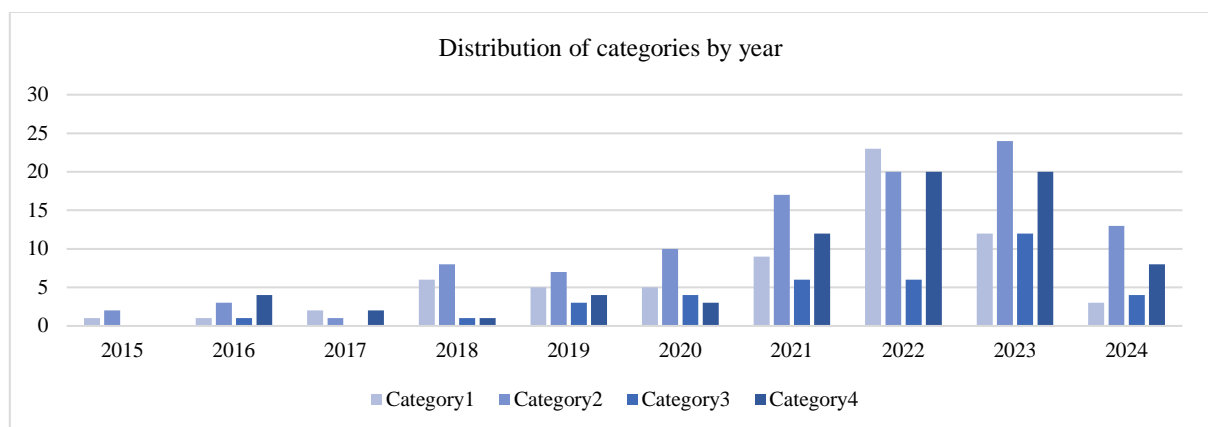


Figure 13. Distribution of categories in the last decade [Data source: WoS, Search date: 23 April 2024]

IV. CONCLUSIONS

In this study, we conducted two step bibliometric analyses: an initial analysis and an extended analysis mentioned in the methodology section for the combination of ML and MCDM methods and evaluated the results. During the initial step of bibliometric analysis, publications were searched in WoS and Scopus databases and VOSviewer was used to visualize the 1189 publications by obtained by query in Figure 1. Keyword analysis was performed using VOSviewer to provide insight into the potential future direction of the study. Accordingly, it was observed that the keywords ML, Data Mining and MCDM were the most frequently used in the publications. Since 2014, the topic of Data Mining was prominent in the early years then ML and MCDM have become prominent, while the interest in Deep Learning has increased in recent years as expected. This can be attributed to the increasing interest in artificial intelligence and the widespread adoption of deep learning, particularly in recent years. After completing the processes of identification, screening, eligibility, and inclusion, an extended bibliometric analysis on 308 publications were conducted. This novel approach, including purpose-oriented models and numerical-oriented categories, distinguishes our research from other bibliometric studies in the literature. The use of a combination of ML and MCDM methods has increased significantly over the years from 2020 to 2023 as a general result of this analysis. This increase in the usage of hybrid methods underscores the significance of the study's purpose in terms of providing a viewpoint for researchers. According to the highest frequency of publication, it was found that the journal "Expert Systems with Applications", which is particularly popular in the field of decision making, had the highest number of publications. Furthermore, the other journals have approximately the similar number of publications and are oriented towards the field of application. In terms of research field, the field of "Computer Science" was observed to have the highest number of studies, which is to be expected given the recent prominence of complex techniques such as deep learning. It is concluded from the research results that researchers aiming to integrate ML and MCDM methods should design their research in a way that is compatible with the field of computer science and include researchers from this field in their research teams when necessary.

With respect to the purpose-oriented models, Models 1 and 3 were generally the most frequently used, while Model 5 was the least frequently used, although it has steadily increased over the years. This discrepancy in model usage can be attributed to differences in implementation complexity. Despite the scarcity of Model 5 applications among researchers, the growth of model 5 over the years highlights the potential for further research in the application of this model. Moreover, respecting the numerical-oriented categories, Category 2 was used the most, while Category 3 was used the least, which seems to be related to how the researchers construct their research objectives. In addition, the fact that there is no distinct distribution of categories by research area and lack of observable patterns over the years implies that researchers may use all categories with various approaches in each area. With respect to the purpose-driven models, Models 1 and 3 were generally the most frequently used, while Model 5 was the least frequently used, although it has steadily increased over the years. This discrepancy in model usage can be attributed to differences in implementation complexity. Although the scarcity of Model 5 applications among researchers, the growth of model 5 over the years highlights the potential for further research in the application of this model. Furthermore, respecting the numerical-oriented categories, Category 2 was used the most, while Category 3 was used the least, which seems to be related to how the researchers construct their research objectives. Additionally, the fact that there is no distinct distribution of categories by research area and lack of observable patterns over the years implies that researchers may use all categories with various approaches in each area. In addition to the valuable insights yielded by this study, researchers can conduct association rule analyses to ascertain

which machine learning and MCDM methods are utilized in conjunction, thereby obtaining a perspective that extends beyond bibliometric analysis.

ACKNOWLEDGMENT

We would like to thank the anonymous reviewers for their informative remarks and ideas, which assisted in advancing our research.

REFERENCES

1. Alpaydin E (2014) Introduction to machine learning. The MIT Press, Cambridge
2. Sandeep MS, Tiprak K, Kaewunruen S, Pheinsusom P, Pansuk W (2023) Shear strength prediction of reinforced concrete beams using machine learning. Structures 47:1196–1211. <https://doi.org/10.1016/j.istruc.2022.11.140>
3. Kou G, Wu W (2014) An analytic hierarchy model for classification algorithms selection in credit risk analysis. Math Prob in Eng. <https://doi.org/10.1155/2014/297563>
4. Ali R, Lee S, Chung TC (2017) Accurate multi-criteria decision making methodology for recommending machine learning algorithm. Exp Syst with Appl 71,257–278. <https://doi.org/10.1016/j.eswa.2016.11.034>
5. Golmohammadi D, Zhao L, Dreyfus D (2023) Using machine learning techniques to reduce uncertainty for outpatient appointment scheduling practices in outpatient clinics. Omega 120:102907. <https://doi.org/10.1016/j.omega.2023.102907>
6. Taherdoost H, Madanchian M (2023) Multi-criteria decision making (MCDM) methods and concepts. Encyclopedia 3(1):77–87. <https://doi.org/10.3390/encyclopedia3010006>
7. Chowdhury NK, Kabir MA, Rahman MM, Islam SMS (2022). Machine learning for detecting COVID-19 from cough sounds: An ensemble-based MCDM method. Comp in Bio and Med 145:105405. <https://doi.org/10.1016/j.compbimed.2022.105405>
8. Yilmaz,I, Adem A, Dağdeviren M (2023) A machine learning-integrated multi-criteria decision-making approach based on consensus for selection of energy storage locations. J of Energy Storage 69:107941. <https://doi.org/10.1016/j.est.2023.107941>
9. Choudhary S, Pingale SM, Khare D (2022) Delineation of groundwater potential zones of upper Godavari sub-basin of India using bi-variate, MCDM and advanced machine learning algorithms. Geo Inter 37(27): 15063–15093. <https://doi.org/10.1080/10106049.2022.2093992>
10. Mustapha MT, Ozsahin DU, Ozsahin I, Uzun B (2022) Breast cancer screening based on supervised learning and multi-criteria decision-making. Diagnostics 12(6), 1326. <https://doi.org/10.3390/diagnostics12061326>
11. Nachappa TG, Piralilou ST, Gholamnia K, Ghorbanzadeh O, Rahmati O, Blaschke T (2020) Flood susceptibility mapping with machine learning, multi-criteria decision analysis and ensemble using dempster shafer theory. J of Hydro, 590, 125275. Elsevier B.V. <https://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2020.125275>
12. Viviani M, Pasi G (2017) A multi-criteria decision making approach for the assessment of information credibility in social media. 11th International Workshop, Naples, Italy, Dec. 19-21.
13. Çalık E (2021) İşgören seçiminde makine öğrenmesi ve çok kriterli karar verme yöntemlerinin birlikte kullanımının değerlendirilmesi. J of Turk Stud 16:1483–1494. <https://doi.org/10.7827/turkishstudies.51593>
14. Liao H, He Y, Wu X, Wu Z, Bausys R (2023) Reimagining multi-criterion decision making by data-driven methods based on machine learning: A literature review. Information Fusion. <https://doi.org/10.1016/j.inffus.2023.101970>
15. Andres C, Verastegui A, Elizabet N, Gilvonio C, Esthefani M, Flores R (2023) A bibliometrics study of plants, animals, bacteria, algae and technologies that reduce, filter and eliminate microplastics from planet earth, ecological solutions for the environment. Deci Sci Letters 12:773–782. <https://doi.org/10.5267/dsl.2023.6.004>
16. Fernández JMM, Moreno JJG, González EPV, Iglesias GA (2022) Bibliometric analysis of the application of artificial intelligence techniques to the management of innovation projects. Appl Sci 12(22). <https://doi.org/10.3390/app122211743>
17. Pritchard A (1969) Statistical bibliography or bibliometrics? J of Doc. 25(4):348.
18. Donthu N, Kumar S, Mukherjee D, Pandey N, Lim WM (2021) How to conduct a bibliometric analysis: An overview and guidelines. Journal of Business Research 133:285–296. <https://doi.org/10.1016/j.jbusres.2021.04.070>

19. Gao C, Sun M, Geng Y, Wu R, Chen W (2016) A bibliometric analysis based review on wind power price. *Applied Energy* 182:602–612. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2016.08.144>
20. Ellegaard O, Wallin JA (2015) The bibliometric analysis of scholarly production: How great is the impact? *Scientometrics* 105(3):1809–1831. <https://doi.org/10.1007/s11192-015-1645-z>
21. Demir G, Chatterjee P, Pamucar D (2024) Sensitivity analysis in multi-criteria decision making: A state-of-the-art research perspective using bibliometric analysis. *Exp Syst with Appl* 237, 121660. <https://doi.org/10.1016/j.eswa.2023.121660>
22. Riahi Y, Saikouk T, Gunasekaran A, Badraoui I (2021) Artificial intelligence applications in supply chain: A descriptive bibliometric analysis and future research directions. *Exp Syst with Appl* 173, 114702. <https://doi.org/10.1016/j.eswa.2021.114702>
23. Page MJ, McKenzie JE, Bossuyt PM, Boutron I, Hoffmann TC, Mulrow CD, Moher D (2021) The PRISMA 2020 statement: an updated guideline for reporting systematic reviews. *BMJ* 372. <https://doi.org/10.1136/bmj.n71>
24. Xu Z, Ge Z, Wang X, Skare M (2021) Bibliometric analysis of technology adoption literature published from 1997 to 2020. *Tech For and Soc Cha* 170. <https://doi.org/10.1016/j.techfore.2021.120896>
25. Khosravi K, Shahabi H, Pham BT, Adamowski J, Shirzadi A, Pradhan B, Prakash I (2019) A comparative assessment of flood susceptibility modeling using multi-criteria decision-making analysis and machine learning methods. *J of Hydro* 573:311-323. <https://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2019.03.073>
26. Aertsen W, Kint V, Orshoven JV, Özkan K, Muys B (2010) Comparison and ranking of different modelling techniques for prediction of site index in mediterranean mountain forests. *Eco Model* 221(8):1119-1130. <https://doi.org/10.1016/j.ecolmodel.2010.01.007>
27. Ma X, Liu C, Wen H, Wang Y, Wu YJ (2017) Understanding commuting patterns using transit smart card data. *J of Trans Geo* 58:135-145. <https://doi.org/10.7307/ptt.v32i1.3052>
28. Nachappa TG, Piralilou ST, Gholamnia K, Ghorbanzadeh O, Rahmati O, Blaschke T (2020) Flood susceptibility mapping with machine learning, multi-criteria decision analysis and ensemble using dempster shafer theory. *J of Hydro* 590:125275. <https://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2020.125275>
29. Ali SA, Parvin F, Pham QB, Vojtek M, Vojteková J, Costache R, Ghorbani MA (2020) GIS-based comparative assessment of flood susceptibility mapping using hybrid multi-criteria decision-making approach, naïve Bayes tree, bivariate statistics and logistic regression: a case of Topľa basin, Slovakia. *Eco Ind* 117(106620). <https://doi.org/10.1016/j.ecolind.2020.106620>
30. Costache R, Pham QB, Sharifi E, Linh NTT, Abba SI, Vojtek M, Khoi, DN (2019) Flash-flood susceptibility assessment using multi-criteria decision making and machine learning supported by remote sensing and GIS techniques. *Remote Sensing* 12(1):106. <https://doi.org/10.3390/rs12010106>
31. Arabameri A, Rezaei K, Cerda A, Lombardo L, Comino JR(2019) GIS-based groundwater potential mapping in Shahrud plain, Iran. A comparison among statistical (bivariate and multivariate), data mining and MCDM approaches. *Sci of the Total Env* 658:160-177. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.12.115>
32. Rahman M, Ningsheng C, Islam MM, Dewan A, Iqbal J, Washakh RMA, Shufeng T (2019) Flood susceptibility assessment in Bangladesh using machine learning and multi-criteria decision analysis. *Earth Syst and Env* 3:585-601. <https://doi.org/10.1007/s41748-019-00123-y>
33. Peng Y, Zhang Y, Tang Y, Li S (2011) An incident information management framework based on data integration, data mining, and multi-criteria decision making. *Deci Supp Syst* 51(2):316-327. <https://doi.org/10.1016/j.dss.2010.11.025>
34. Ahani A, Nilashi M, Yadegaridehkordi E, Sanzogni L, Tarik AR, Knox K, Ibrahim O (2019) Revealing customers' satisfaction and preferences through online review analysis: The case of Canary Islands hotels. *J of Ret and Cons Serv* 51:331-343. <https://doi.org/10.1016/j.jretconser.2019.06.014>



Araştırma Makalesi

Journal of Innovative Engineering
and Natural Science

(Yenilikçi Mühendislik ve Doğa Bilimleri Dergisi)

<https://dergipark.org.tr/en/pub/jiens>

Trafik olaylarının çevresel etkileri: İstanbul O2 (TEM) otoyolu örneği

ID Fatih Kerem Boz^{a,*} ve ID Halit Özen^b^aYalova Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Ulaştırma Mühendisliği Bölümü, Yalova, 77200, Türkiye.^bYıldız Teknik Üniversitesi, İnşaat Fakültesi, İnşaat Mühendisliği, İstanbul, 34220, Türkiye.

MAKALE BİLGİSİ

Makale Geçmişi:

Geliş 23 Mayıs 2024

Düzeltilme 10 Temmuz 2024

Kabul 22 Temmuz 2024

Çevrimiçi mevcut

Anahtar Kelimeler:

İstanbul O2 Otoyolu

Trafik olayı

Çevresel etkiler

VISSIM

ÖZET

Karayolu kapasitesindeki olağandışı azalmalar veya talepteki beklenmedik artışlar (örneğin, araç arızaları ve trafik kazaları) trafik olayı olarak tanımlanmaktadır. Trafikte yaşanan gecikmelerin yaklaşık %25'i bu tür olaylardan kaynaklanmaktadır. Bu olaylar, kapasiteyi doğrudan (örneğin, şeritlerin kısmen veya tamamen kapanması) ya da dolaylı olarak (sürücülerin kazayı izlemek amacıyla yavaşlaması) etkileyerek, gecikmelerin ve seyahat sürelerinin uzamasına, yakıt tüketiminin artmasına ve çevreye zararlı gaz emisyonlarının artmasına neden olmaktadır. Bu çalışmanın amacı, trafik olaylarının çevresel etkilerini incelemektir. Bu bağlamda, İstanbul O2 (TEM) Otoyolu üzerinde meydana gelen bir trafik kazasının çevresel etkileri (CO, NOx, VOC ve yakıt tüketimi) VISSIM mikro ölçekli trafik benzetim programı kullanılarak analiz edilmiştir. Beklenildiği gibi, trafikte meydana gelen olayların karayolu işletmesi performans ölçütleri üzerinde olumsuz etkileri tespit edilmiştir. Ayrıca, benzetim programı kullanılarak gerçekleştirilen bu analize dayanarak trafik olaylarının çevresel etkilerini azaltmak için çeşitli önerilerde de bulunulmuştur.

Environmental effects of traffic incidents: example of Istanbul O2 (TEM) highway

ARTICLE INFO

Article history:

Received 23 May 2024

Received in revised form 10 July 2024

Accepted 22 July 2024

Available online

Keywords:

Istanbul O2 Motorway

Traffic incident

Environmental impacts

VISSIM

ABSTRACT

Unusual decreases in road capacity or unexpected increases in demand (for example, vehicle breakdowns and traffic accidents) are defined as traffic incidents. Approximately 25% of traffic delays are caused by such incidents. These incidents affect capacity directly (for example, partial or complete lane closure) or indirectly (drivers slowing down to observe the accident), causing delays and travel times to increase, fuel consumption to increase, and environmentally harmful gas emissions to rise. The purpose of this study is to examine the environmental effects of traffic incidents. In this regard, the environmental effects (CO, NOx, VOC and fuel consumption) of a traffic accident that occurred on the Istanbul O2 (TEM) Highway were analysed using VISSIM microsimulation program. As expected, traffic incidents were found to have negative effects on highway operation performance measures. In addition, based on this analysis performed using the simulation model, various suggestions have also been made to reduce the environmental impacts of traffic incidents.

I. GİRİŞ

Yol kapasitesinde meydana gelen olağandışı azalmalar veya beklenmedik talep artışları, genellikle trafik olayları olarak tanımlanır. Bu tür olaylar arasında araç arızaları ve trafik kazaları öne çıkmaktadır [1]. Trafik gecikmelerinin yaklaşık %25'i bu tür olaylardan kaynaklanmaktadır [2]. Bu olaylar, yol kapasitesini doğrudan etkileyebilir; örneğin, şeritlerin kısmen veya tamamen kapanması gibi durumlar söz konusu olabilir. Ayrıca, sürücülerin olayı gözlemlemek amacıyla yavaşlaması gibi dolaylı etkiler de görülebilir. Trafik olayları, genellikle

*Sorumlu yazar. Tel.: +90-226-815-6360; e-mail: fatihkerem.boz@yalova.edu.tr

trafik gecikmelerinin artmasına, seyahat sürelerinin uzamasına, yakıt tüketiminin yükselmesine ve çevreye zararlı gaz emisyonlarının artmasına neden olmaktadır. Bu durumlar hem günlük trafik akışını hem de çevresel sürdürülebilirliği önemli ölçüde etkileyebilir.

Ulaştırma sektöründe performans ölçütleri, diğer sektörlerde olduğu gibi, büyük önem taşımaktadır. Ulaşımın temel ilkeleri, örneğin kapasite analizi, bu ölçütlere dayanmaktadır. Trafik mühendisliğinin temel parametreleri olan yoğunluk, hız ve hacim değerleri de performans ölçütlerinde kilit bir rol oynamaktadır. Gerçek zamanlı trafik bilgisi için bu ölçütlerin dikkate alınması, sürücüler ve yolcular için önemlidir.

Performans ölçütleri, mevcut ulaşım planlarının ve programlarının yönetimi, uygulanması ve geliştirilmesi üzerinde önemli bir etkiye sahip olup, genellikle başarılı projelerin ve programların belirlenmesi ve değerlendirilmesine de katkıda bulunmaktadır.

Karayolu işletiminde performans değerlendirmesi, duruş sayısı, gecikme, seyahat süresi, çevresel etkiler (NOx, CO emisyonu ve VOC emisyonu) ve yakıt tüketimi gibi belirli performans ölçütleri dikkate alınarak yapılmaktadır. Bu ölçütlerin planlanan seviyelerde görülmesi durumunda karayolu işletim performansının başarılı olarak değerlendirilmesi mümkün olmaktadır. Ancak, kapasitede beklenmedik bir azalma veya talepte ani bir artışa yol açan olağandışı durumlar (örneğin, araç arızaları veya kazalar) kapasitenin azalmasına neden olarak bu ölçütlerin istenen düzeylerde tutulmasını zorlaştırmaktadır. Bu nedenle, bu tür olaylar sırasında karayolu performansının değerlendirilmesinde yukarıda belirtilen performans ölçütlerinin kullanılması gerekmektedir.

Bu çalışmada, öncelikle karayollarının işletiminde performans değerlendirmesinde kullanılan performans ölçütlerine değinilmiştir. Çalışmanın ikinci bölümünde, literatürde yer alan çalışmalar incelenerek, benzetim modelleri, olay yönetimi süreçleri ve aşamaları hakkında bilgiler verilmiştir. Üçüncü bölümde çalışmanın amacı ve sınırları belirtilmiştir. Bir sonraki bölümde çalışmada kullanılan yöntem ele alınmıştır. Bu bölümde, İstanbul O2 (TEM) Otoyolu üzerinde meydana gelen bir trafik olayının trafik üzerindeki çevresel etkileri VISSIM paket programı yardımıyla incelenmiştir. Oluşturulan her iki benzetim modeli için de olayın trafik akımı üzerine etkisi kontur grafiği üzerinde gösterilmiştir. Son bölümde, çalışmanın sonuçları sunulmuş ve önerilerde bulunulmuştur.

II. LİTERATÜR ÇALIŞMASI

Karayolu projelerinin analiz edilmesinde inşaat, arazi, proje geliştirme, bakım, işletme ve onarım, finansman, sosyal ve ekonomik maliyetler gibi çeşitli maliyetler bulunur ve bunlar oldukça yüksektir. Bu maliyetlerin yüksek olması nedeniyle genellikle trafik benzetim (simülasyon) modeli kullanılmaktadır. Trafik benzetim modelleri, bu maliyetlerin bazılarını minimize etmeye yardımcı olabilir. Özellikle proje planlama aşamasında farklı senaryoları test ederek en verimli ve düşük maliyetli çözümü bulmak mümkündür. Böylece, fiziksel inşaat başlamadan önce potansiyel problemler belirlenip çözülebilir ve gereksiz maliyetler önlenir. Benzetim modelleri, gerçek dünya koşullarının benzerini yaratır ve planlama aşamasında doğru kararlar alınmasını sağlar. Bu modeller, değiştirilebilen girdilerle olayın karayolu performansı üzerindeki etkilerini tespit eden düşük maliyetli bir yaklaşım sunmaktadır. Böylelikle, trafikte meydana gelen olaylardan kaynaklanan gecikmeler, yakıt tüketimi, araçların durma sayısı, ortalama hızlar, seyahat süreleri, zararlı gaz emisyonları gibi birçok farklı ölçüt temin edilebilmektedir [3, 4]. Mikroskobik benzetim modelleri ile kontrollü bir ortamda farklı senaryoları kolay bir şekilde tanımlamak ve değerlendirmek mümkün olmaktadır [5]. Olay ve olay yönetimi etkilerinin

değerlendirilmesi ile ilgili yapılan çalışmalarda AIMSUN [3, 6], PARAMICS [7], VISSIM [8-10], SUMO ve CORSIM [11] gibi farklı benzetim modelleri kullanılmıştır. Trafik benzetim programlarının, özellikle de mikro ölçekli trafik benzetim programlarının (örneğin, VISSIM, SUMO) ortaya çıkışıyla birlikte, bazı araştırmacılar bu benzetim araçlarını trafik kazalarının etkisini modellemek ve analiz etmek için kullanmayı önermiştir [12, 13]. Benzer şekilde, birçok yazar çevresel emisyonların hesaplanması ve değerlendirilmesinde VISSIM, AIMSUN gibi paket programlardan yararlanmış [14-21]. Emisyonları hesaplamak için kullanılan EnViVer yazılımı ile VISSIM paket programı ilişkilendirilerek bir yol kavşağı değerlendirilmiş ve başarılı bulunmuştur [14]. Trafik simüle etmek ve geometrik olarak farklı kavşaklardaki emisyonları tahmin etmek için kullanılan VISSIM paket programının sonuçları, doymuş trafik koşullarında sinyalizasyon kavşakların, iki şeritli ve turbo kavşaklara kıyasla %50'ye kadar daha düşük emisyon neden olduğunu ve geometrik değişimin etkisinin, sıfır emisyonlu araçların etkisinden daha önemli olduğunu göstermiştir [15]. VISSIM mikro ölçekli trafik benzetim paket programı kullanılarak farklı kavşaklardaki taşıt emisyonları değerlendirilmiş ve kavşakların geometrik-işlevsel olarak değiştirilmesinin emisyonlarda %30'a kadar azalmaya olanak sağladığı görülmüştür [16]. Araç emisyon tahminlerinde trafik benzetim modellerinin uygulanabilirliği VISSIM paket programı ile incelenmiştir [17]. Utah'da gerçekleştirilen bir çalışmada sinyal zamanlamalarını optimize etmek, yakıt tüketimini ve CO2 emisyonlarını en aza indirmek için VISSIM paket programından yararlanılmıştır [18]. Trafik bozuklukları veya bu tür olayların tetiklediği sıkışıklıklardan kaynaklanan CO2 emisyonlarındaki artışı tahmin etmek için tasarlanmış istatistiksel bir yaklaşım sunan ve farklı durumlarda kaza yönetiminin değişen düzeylerinin etkisinin değerlendirildiği çalışmada, trafik hacmi, araç türleri, olay süreleri ve otoyol şerit sayıları gibi çeşitli faktörleri birleştiren bir trafik modelleme paket programı olan VISSIM kullanılmış ve kaza süresi, araç karışımı ve trafik hacmi gibi değişkenlerin farklı şerit konfigürasyonlarındaki CO2 emisyonları üzerindeki etkisini verimli bir şekilde yansıttığı görülmüştür [19]. Bir dönele kavşağın trafik güvenliğini değerlendirmek için VISSIM paket programından yararlanılmış ve karayolu özelliklerinin kapasite ve trafik talebi ile gerçekçi bir şekilde benzetilmesine ve dengelenmesine yardımcı olma açısından önemli olduğu belirtilmiştir [20]. VISSIM paket programı, farklı sayıda kapalı şerit, trafik hacmi ve trafik kazası süresi altında otoyol trafik kazasını benzetmek ve analiz etmek için kullanıldı. Benzetim sonucunda, kapasitenin kapatılan şerit sayısı ile bir ilgisi olduğunu ancak trafik kazasının yeri ile hiçbir ilgisi olmadığı tespit edilmiştir [21].

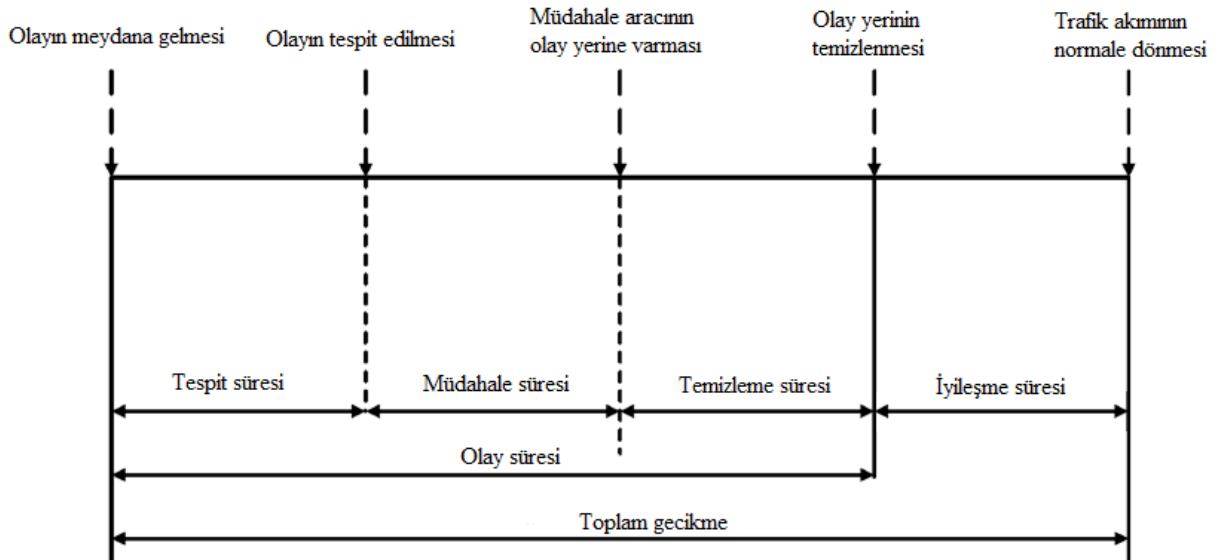
PTV Group tarafından geliştirilen mikro ölçekli trafik benzetim programı olan VISSIM hem şehir içi hem de şehirler arası yolların detaylı analizini yapmaya olanak tanımaktadır. Benzetim programı sayesinde, tüm yol kullanıcılarının (yayalar, taşıtlar ve toplu taşıma araçları gibi) trafik düzenleri mikro ölçekte dijital olarak yeniden üretilir. Bilimsel temelli benzetimler ve senaryo yönetiminin yardımıyla trafiğin verimliliğini arttırmak, trafik sıkışıklığını azaltmak ve güvenliği sağlamak için ideal bir araçtır [22].

Mikro ölçekli trafik benzetim programı olan VISSIM paket programında tıkalı bir otoyol incelenmiş ve çalışma programının sürücü davranışı parametreleri kullanılarak kalibre edilmiştir. Karmaşık etkileşimler içeren bir otoyol çalışmasında VISSIM paket programının çok uygun olduğu görülmüştür [23]. Amerika Birleşik Devletleri'nde mecburi yolculuk gerçekleştirenlerin (örneğin, evden işe veya işten eve) trafik tıkanıklığı sebebiyle 10,6 milyar litre yakıt ve 4,2 milyar saat zaman kaybettikleri belirlenmiştir [24]. Daha önce gözlemlenen olayların gecikmelerinin öngörülmesi amacıyla, makroskobik ve mikroskobik benzetim modelleri (FREEVAL ve CORSIM) kullanılmıştır [25]. Kısa süreli kapanmalar için benzetim modeli kullanmanın uygun olduğu görülmüştür [26].

Bir olay sonrasında Birmingham şehrinin otoyol ağında en uygun yönetim stratejisinin belirlenmesi amacıyla benzetim modellerinin kullanımı incelenmiştir [27]. Rutgers Olay Yönetim Sistemi (RIMS) yazılımı [28] aracılığıyla gerçekleştirilen trafik ve olay benzetimleri ile olay yönetimi stratejileri ve teknolojilerinin faydaları değerlendirilmiştir [29]. Trafikte meydana gelen kazaların etkilerini analiz etmek için kuyruk ve benzetim modelleri birleştirilmiştir. Trafik kazalarının neden olduğu gecikmeleri tahmin etmek amacıyla kuyruk modeline dayalı bir yöntem geliştirilmiş ve bu yöntemin sonuçları benzetim modeli sonuçlarıyla karşılaştırılmıştır ve kuyruk modelinin sonuçlarının benzetim modeliyle uyumlu olduğu gözlemlenmiş ve dolayısıyla olay yönetimi bağlamında kuyruk modelinin etkili bir alternatif olarak düşünülebileceği vurgulanmıştır [30].

Trafik olayları, beklenmedik karayolu durumları olup normal trafik akışını engeller veya etkiler. Bu durumlar, ikincil kazaların meydana gelme olasılığını artırır ve müdahale ekipleri ile yolculuk gerçekleştiren bireylerin güvenliğini tehdit eder. Bu olaylar, seyahat güvenilirliğini, ticareti ve ulaşım sistemlerinin performansını etkileyebilir. Ulaşım ve kamu güvenliğinden sorumlu kurumların, trafik olaylarının güvenli ve hızlı bir şekilde çözülmesini sağlama sorumluluğu sebebiyle trafik olaylarının süresini ve etkisini azaltmak için insan, kurum, mekanik ve teknik kaynakların sistematik, planlı ve koordineli bir şekilde kullanılması önem arz etmektedir. Bu yönetim yaklaşımına trafik olayı yönetimi adı verilir [31].

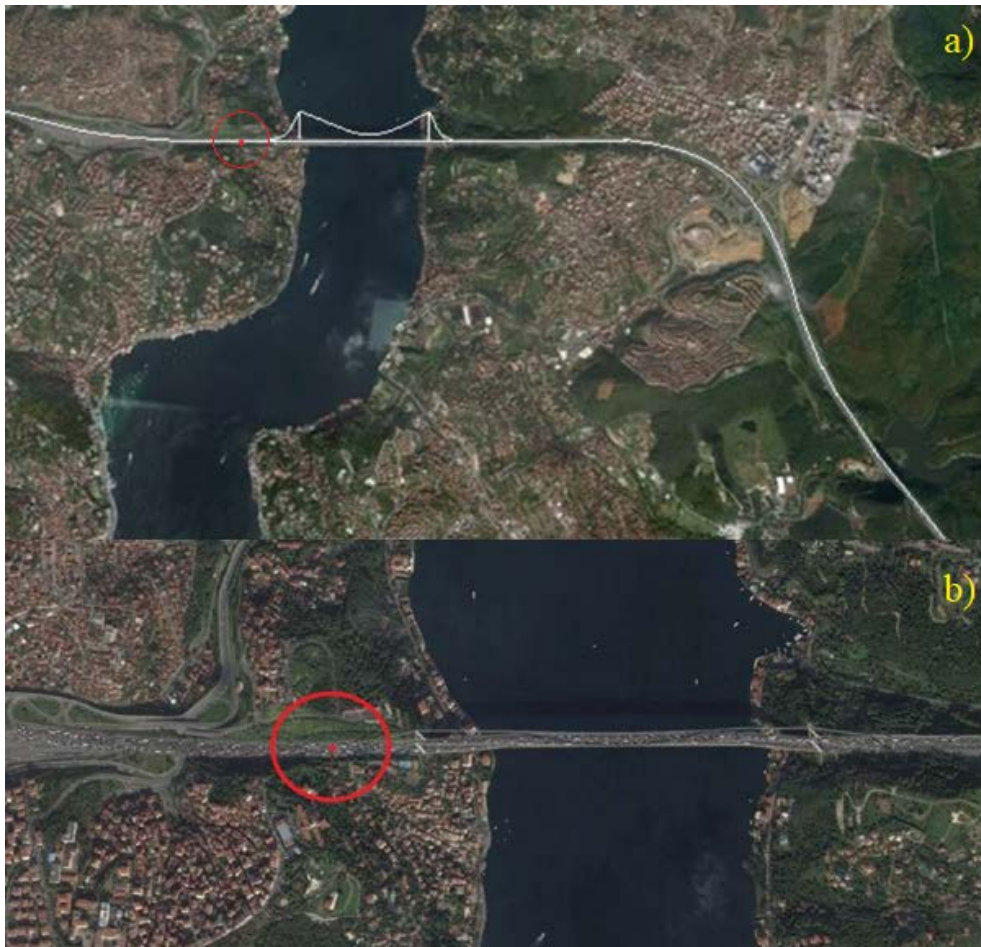
Genel olarak bir trafik olayının süreci Şekil 1'de görüldüğü gibi olayın meydana gelmesi, olayın tespit edilmesi, müdahale biriminin olay yerine gelişi, olayın temizlenmesi ve trafik akımının normale dönmesi olmak üzere beş noktada analiz edilmektedir. Bu noktalar arasındaki aralıklara sırasıyla algılama süresi, tepki süresi, temizleme süresi ve iyileşme süresi adı verilmektedir. İlk üç aralığın toplamı toplam olay süresini verirken, tüm aralıkların toplamı ise olayın neden olduğu toplam gecikme olarak tanımlanmaktadır [32, 33].



Şekil 1. Trafik olayı yönetimi aşamaları

III. ÇALIŞMANIN AMACI VE SINIRLARI

Bu çalışmanın amacı, trafik olaylarının çevresel etkilerini incelemektir. Bu bağlamda, İstanbul O2 (TEM) Otoyolu üzerinde meydana gelen bir trafik olayı ele alınacaktır. Avrupa ile Asya kıtalarını birbirine bağlayan Fatih Sultan Mehmet (FSM) Köprüsü'nün Avrupa yakası çıkış noktasında gerçekleşen trafik kazasının çevresel etkilerinin değerlendirilebilmesi için çalışma sınırları olarak Şekil 2a'da belirtilen karayolu ağı seçilmiştir. Benzetim programında çalışmanın sınırları Molla Gürani Viyadüğü ile FSM Köprüsü Avrupa çıkışı arasında yaklaşık 7,5 km uzunluğunda oluşturulmuştur. Şekil 2b'de görülen FSM Köprüsü Avrupa çıkışında 5 Mart 2014 Çarşamba günü saat 14:51'de bir kamyon ile tırın çarpışması sonucunda meydana gelen trafik olayının kaldırılması 2 saat 9 dakikada tamamlanmış ve trafiği olumsuz yönde etkilemiştir.



Şekil 2. (a) Çalışma sınırları ve (b) Olay yeri

IV. YÖNTEM

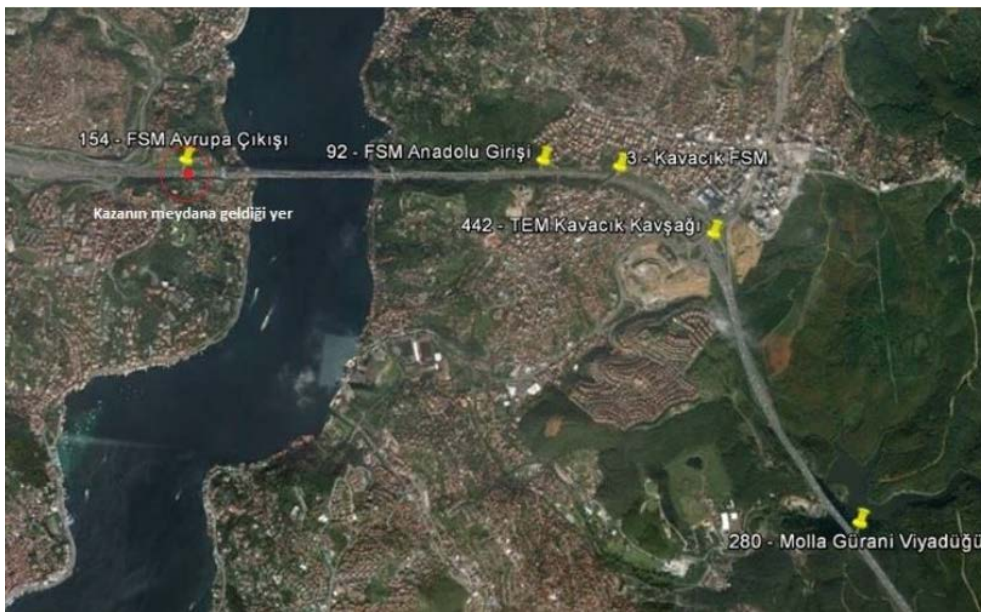
FSM Köprüsü Avrupa çıkışında 5 Mart 2014 Çarşamba günü saat 14:51'de yaşanan trafik kazasının etkilerini değerlendirmek için, aynı çalışma sınırları içerisinde olayın olmadığı bir gün ile karşılaştırma yapmak amaçlanmıştır. Trafikte meydana gelen bir olayın etkilerinin daha net bir şekilde anlaşılabilir ve analiz edilebilmesi için aynı şartlarda olayın meydana gelmediği bir günün seçilmesi, normal trafik koşullarının daha doğru temsil

edilebilmesi için önem arz etmektedir. Olayın meydana gelmediği gün seçilirken, hava durumuna, mevsime, aya ve hafta içi trafiğin yoğun olduğu pazartesi ve cuma günleri hariç olmak üzere bilhassa çarşamba veya perşembe günü olmasına dikkat edilmiştir. Benzer şekilde, bazı günler ve özellikle bazı etkinliklerin veya toplumsal açıdan önemli durumların olduğu günlerin seçilmemesi hususuna da özen gösterilmiştir. Olayın gerçekleştiği gün ile benzer koşullar altında, olayın meydana gelmediği bir günün seçilmesi, istatistiksel olarak daha güvenilir sonuçlar elde edilmesini sağlar. Bu durum, normal trafik akışının nasıl etkilendiğini ve alternatif senaryoların nasıl değerlendirilebileceği konusunda daha doğru bir şekilde yardımcı olur. Benzer şekilde, gerçek olayın meydana geldiği gün ile benzer koşullarda olayın gerçekleşmediği bir gün seçilmesi, analiz sonuçlarının daha objektif ve karşılaştırılabilir olmasını sağlar. Bu da daha sağlıklı kararlar alınmasına olanak tanır.

Tek bir trafik olayı üzerinde yoğunlaşarak, böyle belirgin bir olayın çevresel etkilerinin ayrıntılı olarak incelemesini sağlamak, genelleştirilmiş sonuçlardan ziyade spesifik ve derinlemesine bilgiler ortaya koyabilir. Bu tür durumlarda, tek bir örneğin detaylı analizi, benzer gelecekteki vakalar için yol gösterici olabilir ve bu vakadan elde edilen çıkarımlar, daha geniş uygulamalara ışık tutabilir.

Bu amaç doğrultusunda, 6 Mart Perşembe günü 14:00 ile 21:00 saatleri arasında trafik olayı olmadığı için bugünün trafik sayım verileri ile 5 Mart Çarşamba gününe ait trafik sayım verileri İstanbul Büyükşehir Belediyesi Trafik Müdürlüğü'nden alınmıştır.

Öncelikle, çalışma sınırları üzerindeki Mikrodalga Radar Sensör Trafik (RTMS-Remote Traffic Microwave Sensor) ölçüm dedektörleri belirlenmiş ve bu dedektörlerden 2'şer dakikalık aralıklarla 7 saat süre boyunca araç sayım, hız ve işgalie bilgileri tedarik edilmiştir. Çalışma sınırları içerisinde 154-92-3-442-280 numaralı 5 RTMS'ten hız, taşıt sayısı ve işgalie bilgileri sırasıyla 5 Mart trafik kazasının gerçekleştiği gün ve 6 Mart trafik olayının meydana gelmediği gün için Microsoft Excel'de 10'ar dakikalık olacak şekilde yeniden düzenlenmiştir. 5 Mart Çarşamba günü, FSM Köprüsü Avrupa çıkışında, 154 numaralı RTMS noktasında tır ile kamyonun çarpışması sonucu yaralanmalı trafik kazası meydana gelmiştir (Şekil 3).



Şekil 3. Asya-Avrupa yönü rtms noktaları

Ulaşım ağının benzetim modelinde hazırlanması aşamasında, çalışma alanı üzerinde bulunan RTMS'lere ait trafik hacim verileri ele alınarak trafik akımı 5 ve 6 Mart günleri için VISSIM paket programı kullanılarak modellenmiştir. Almanya merkezli PTV Grup tarafından geliştirilen bir mikro benzetim trafik modelleme yazılımı olan VISSIM, trafik akışının ve ulaşım sistemlerinin detaylı bir şekilde benzetimini gerçekleştirmek için kullanılır. Sadece araçların hareketini değil, yayaların, yolcuların hareketlerini de gerçekçi bir şekilde benzetimini gerçekleştirerek, bu yazılım programını kullananlara trafik yönetimi, planlama ve optimizasyon süreçlerinde yardımcı olur. VISSIM paket programı çok güçlü ve maliyetli bir program olup [34, 35], diğer yazılımlara göre daha esnek kullanım imkânı vermektedir [36]. Trafik akışını, araçları ve yayaları detaylı bir şekilde modellemeyi sağlayan bu paket program sayesinde, araç takip modelleri (Wiedemann 74 ve 99) gerçekleştirilebilir [37]. Benzer şekilde, şerit değiştirme modelleri (zorunlu ve serbest), yaya hareket modelleri (Social Force ve Agent-Based) ve kavşak modelleri (sinyalize, dönel ve kontrolsüz) de VISSIM paket programı sayesinde uygulanabilir [38].

Çalışma sınırları içerisinde olan seçilen 5 RTMS cihazından temin edilen veriler hem olayın gerçekleştiği gün olan 5 Mart günü hem de olayın gerçekleşmediği gün olan 6 Mart günü için VISSIM paket programı yardımıyla modellenmiştir.

4.1 Trafik Olayı Meydana Gelmeyen Günün Benzetim Modelinin Kalibrasyonu

Karayolu ulaşım sistemlerindeki yenilikleri test etmek için benzetim modeline ihtiyaç vardır. Bu model, önerilen seçeneklerin sonuçlarını öngörüp karşılaştırmaya olanak tanır. Sonuçların doğruluğu, gerçek trafik durumunu ne kadar iyi yansıttığına bağlıdır. RTMS'lerden elde edilen trafik verileri ile benzetim modelinin sonuçlarının uyumlu olması için kalibrasyon yapılması gerekir. Kalibrasyon, model parametrelerinin gerçek durumu yansıtacak şekilde ayarlanmasını sağlar [36]. Benzetim modellerinin kalibrasyonu, tekrarlı bir yaklaşımla mevcut duruma ulaşmayı gerektiren zorlu bir süreçtir [39]. VISSIM paket programında yapılan çalışmada, hız-akım ilişkisi kullanılarak kalibrasyon yapılmış ve bu yöntemin sadece hız veya hacim verilerini incelemekten daha iyi sonuçlar verdiği görülmüştür [40].

VISSIM paket programını kalibre etmek ve doğrulamak amacıyla saha verileri benzetimden elde edilen sonuçlarla karşılaştırılmıştır. Trafik performansı, model sonuçlarının saha gözlemleriyle karşılaştırılmasıyla değerlendirilmiştir. Çalışma, VISSIM paket programının kentsel ulaşım sistemlerinin tasarımı ve optimizasyonunda güvenilir bir araç olduğunu, ancak saha gözlemleri ve doğru verilerle desteklenmesi gerektiğini vurgulamaktadır [41]. Modelin kalibrasyonu için kuyruk uzunluğu kullanılmış ve modelin şok dalgası yayılma hızlarını ve kuyruk uzunluğunu doğru şekilde gösterebildiği doğrulanmıştır, bu da trafik olay yönetimi stratejileri geliştirmek için kullanılabileceğini göstermiştir [42].

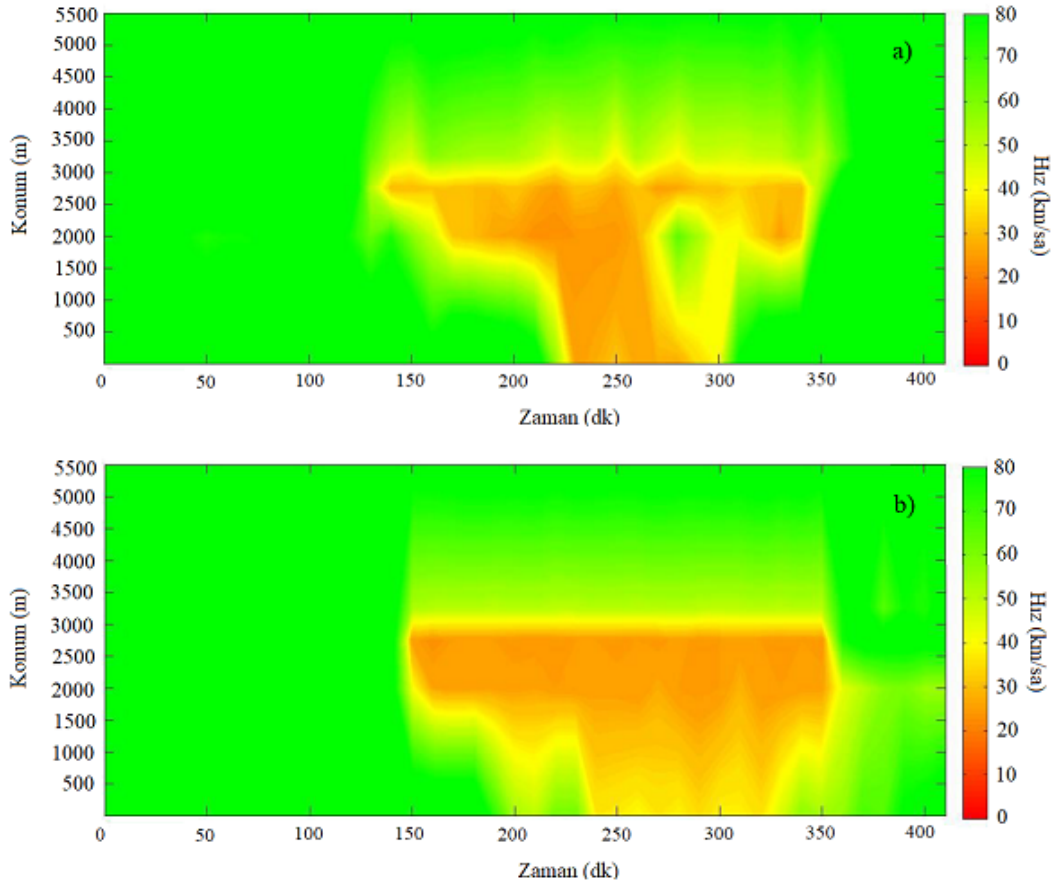
FSM Köprüsü'nde ev-iş ve iş-ev saatlerinde trafikteki yoğunluk nedeniyle ek şerit uygulaması yürütülmektedir. Sabahları Anadolu Yakası'ndan Avrupa Yakası'na, akşamları ise Avrupa Yakası'ndan Anadolu Yakası'na geçişler için 1'er ek şerit uygulaması yapılmaktadır. Buna istinaden, 6 Mart Çarşamba günü trafik olayının meydana gelmediği günün benzetimi, saat 14:00'de başlatılıp saat 17:00 ile 21:00 arasında Avrupa kıtasından Asya kıtasına olan yolculuklar için ek şerit uygulaması göz önünde bulundurularak çalıştırılmıştır. Trafik kazasının ortadan kaldırılması 2 saat 9 dakika sürmüş ve bu kazanın benzetim modelinin analizi için toplam duruş sayısı (taşıtların otopark ve durak harici yaptıkları duruş-kalkış hareketlerinin toplamı), toplam gecikme, toplam seyahat süresi,

NO_x, CO ve Uçucu Organik Bileşiklerin (Volatile Organic Compounds-VOC) emisyonu ve yakıt tüketimi incelenmiştir.

Uygulanan alternatif senaryoların doğruluğu, iyi kalibre edilmiş bir benzetim modeli ile değerlendirilebilir. Bu çalışmada, hız ve hacim arasındaki ilişki kullanılarak kalibrasyon yapılmıştır. Gerçek duruma ait 10 dakikalık hız ve hacim verileri ile benzetim modelinden elde edilen veriler karşılaştırılarak sapma oranları hesaplanmıştır. Bu sapmalar dikkate alınarak, modelde gerekli parametreler (istenen hız) ayarlanarak modelin gerçek duruma daha yakın olması sağlanmıştır.

Trafik olayı meydana gelmeyen günün benzetim modelini kalibre etmek ve tüm senaryoların çıktısını almak için benzetim modeli 54 kez çalıştırılmıştır. 6 Mart Çarşamba günü gerçek trafik durumunu yansıtmayı yansıtmadığını kontrol etmek amacıyla, 5 RTMS'e (154-92-3-442-280) ait hız verileri kullanılarak MATLAB ile gerçek ve benzetim durumu için kontur grafikleri çizilmiştir. Bu grafiklerde yatay eksen zaman, dikey eksen ise konum olarak ayarlanmıştır.

Taşıtlar hızları renklendirilerek gösterilmiştir. Şekil 4a'da trafik olayı gerçekleşmeyen güne ait gerçek hız verileri, Şekil 4b'de ise benzetim modelinden elde edilen veriler ile oluşturulan kontur grafikleri oluşturulmuştur. Şekil 4a'daki grafikte, saat 17:00'de Avrupa kıtasından Asya kıtasına geçiş için ek şerit uygulaması faaliyete girdiği için hızların düştüğü gözlemlenmektedir. Kavacık ayrımı ve katılımı da akşam iş çıkışı saatlerinde hız düşüşlerine sebep olmaktadır. Taşıtlar 17:00'ye kadar ortalama 78 km/s hızla seyrederken, ek şerit uygulaması ile hızlar 20:00'ye kadar ortalama 34 km/saate kadar düşmüştür.

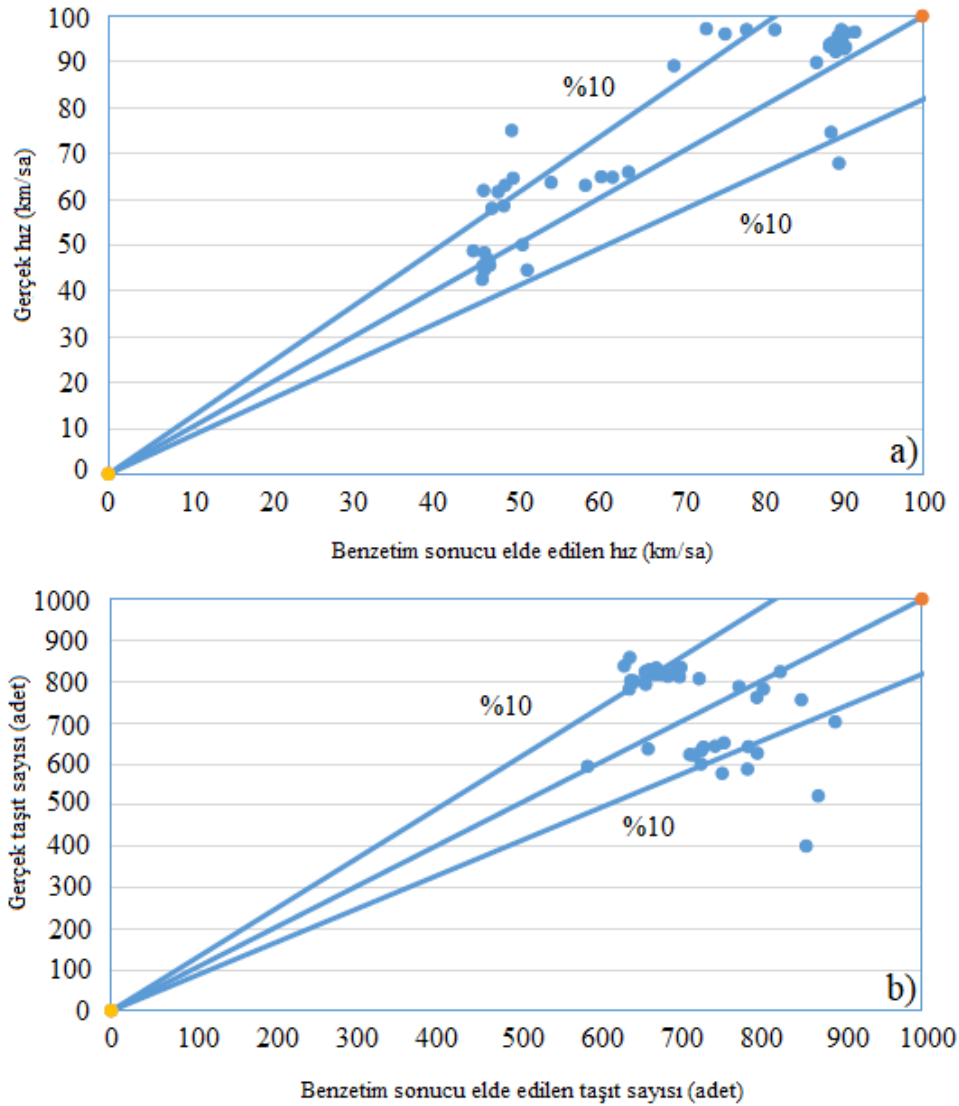


Şekil 4. Normal güne ait (a) gerçek ve (b) benzetim modelinden elde edilen hız verileri ile oluşturulan kontur grafiği

Benzetim modeliyle analiz edilen normal duruma ait kontur grafiği Şekil 4b'de gösterilmiştir. Bu grafiğin, gerçek hız verileriyle oluşturulan kontur grafiğine benzerliği, kalibrasyonun doğru yapıldığını kanıtlamaktadır.

Gerçek ve benzetim modelinden temin edilen hız ve hacim verilerinin tutarlılığını değerlendirmek amacıyla Ortalama Kareler Hatası (RMSE) ve Ortalama Mutlak Yüzde Hata (MAPE) analizleri gerçekleştirilmiştir. Şekil 5a'da, 6 Mart trafik olayının meydana gelmediği günün gerçek ve benzetim durumuna ait hız dağılım grafiği gösterilmiştir. Analiz sonuçlarına göre, hız verilerinin RMSE değeri 11,4 km/sa ve MAPE oranı %11,56 olarak hesaplanmıştır. Hız verilerinin %10 eğrisine yakınlığı Şekil 5a'da gösterilmiştir.

6 Mart gününe ait gerçek ve benzetim modelinden elde edilen hacim verileri dikkate alınarak aynı analizler gerçekleştirilmiştir (Şekil 5b). RMSE ve MAPE analizlerine göre, elde edilen değerler sırasıyla 157 taşıt/sa ve %19,97 olarak belirlenmiştir. Benzetim modelinin geçerliliği, 5 RTMS'e ait hız ve hacim verileri ile yol ağında benzer noktalara yerleştirilen detektörlerden elde edilen verilerin karşılaştırılmasıyla değerlendirilmiştir.



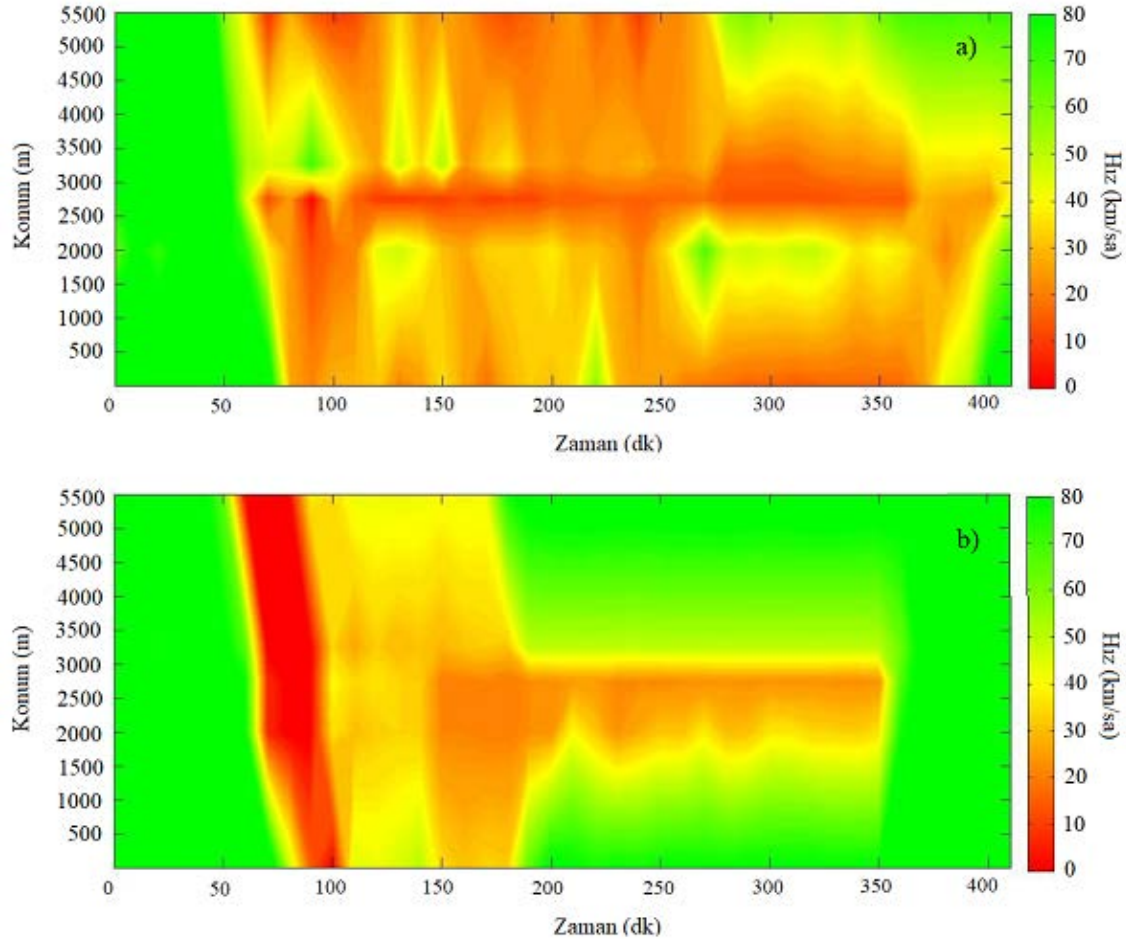
Şekil 5. Normal günün (a) gerçek ve (b) benzetim durumunun hız ve taşıt sayısı dağılım grafiği

V. ANALİZ SONUÇLARI

6 Mart Perşembe günü, normal trafik akışının aksine, 5 Mart Çarşamba günü saat 14:51'de meydana gelen trafik kazasının 2 saat 9 dakika sürede temizlenmesi nedeniyle trafikte uzun kuyruklar oluşmuş ve ek şerit uygulaması yapılmamıştır. Bu sebeple, kazanın yaşandığı gün, benzetim modeli ek şerit uygulaması olmadan hazırlanmıştır.

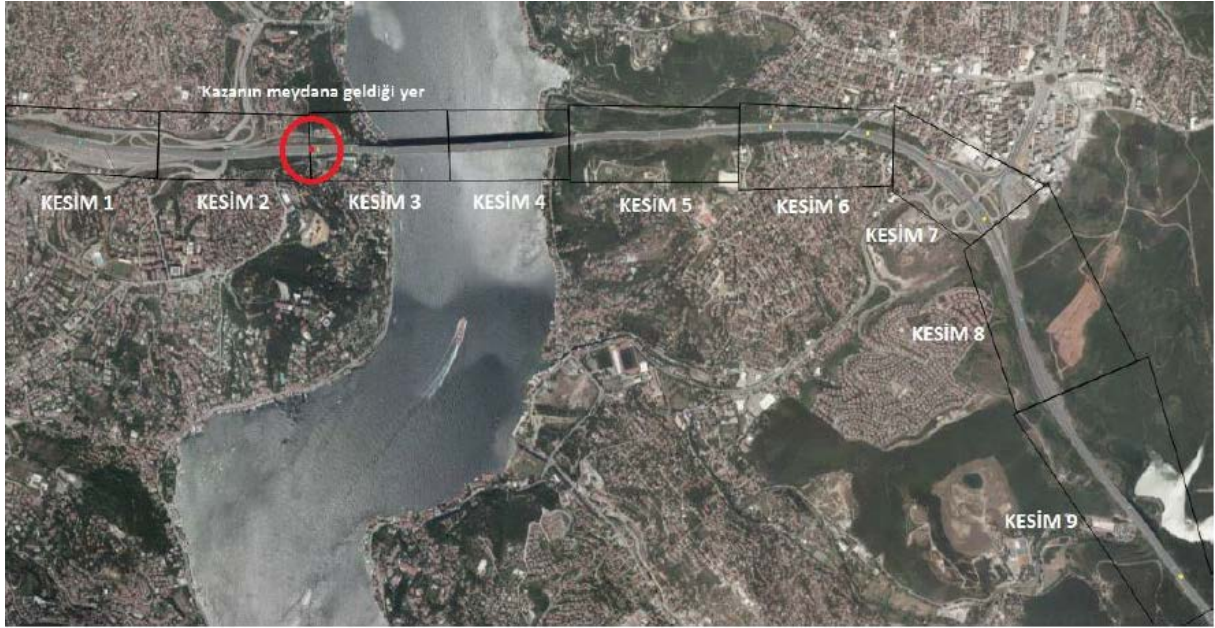
FSM Köprüsü Avrupa çıkışında gerçekleşen kazada, şeritler 40 dakika boyunca polis ve otoyol servis ekipleri tarafından kapatılmıştır. Saat 15:31'de en sağdaki iki şerit trafiğe açılmıştır ve trafik, saat 17:00'ye kadar 2 şerit olarak ilerlemiştir. Kaza, saat 17:00'de temizlenerek tüm şeritler trafiğe açılmıştır. Çalışma sınırları içerisindeki 5 RTMS'ten alınan gerçek hız verileri ile Şekil 6a'da görülen kontur grafiği, benzetim modelinden elde edilen veriler ile de Şekil 6b'de görülen kontur grafiği oluşturulmuştur.

Kazanın saat 14:51'de meydana gelmesi nedeniyle, 50 ile 51. dakikalar arasında yüksek hızlarla geçen araçlar, ortalama hızı 50 ile 60. dakikalar arasında artırmıştır. Bu durum, kazanın bir sonraki 10 dakikalık dönemde gerçekleştiği kontur grafiğinde açıkça görülmektedir.



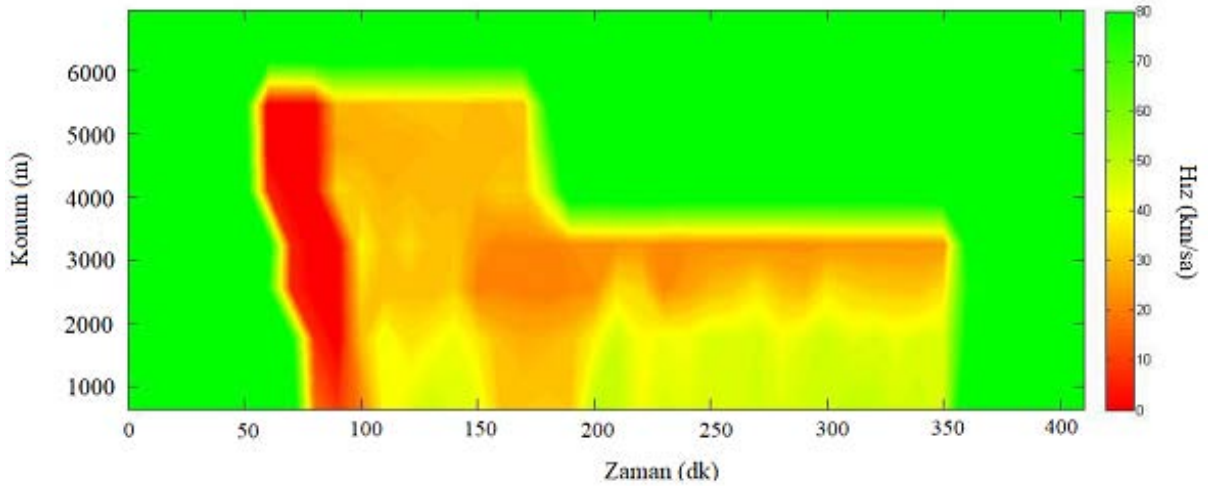
Şekil 6. Olaylı duruma ait (a) gerçek ve (b) benzetim modelinden elde edilen hız verileri ile oluşturulan kontur grafiği

Kazanın etkisini daha iyi gözlemlemek için yol ağı, VISSIM paket programında 9 bölüme ayrılmış ve her bölümün ortasına bir dedektör yerleştirilerek hız ve hacim verileri toplanmıştır (Şekil 7).



Şekil 7. İncelenen yol ağındaki kesimler

9 dedektörden gelen hız verileriyle oluşturulan kontur grafiği, Şekil 8'de görülebilir. Grafiğe bakıldığında, kaza yerinden kesimin sonuna kadar kuyruk uzunluğunun etkisi görülmektedir. Saat 17:00'de oluşan kuyruk, Kavacık katılımlı ve ayırımının etkisiyle saat 20:00'ye kadar devam etmiştir.



Şekil 8. Dedektörden alınan hız verileri ile oluşturulan kontur grafiği

Tablo 1'de normal bir gün ile olaylı güne ait benzetim modeli çıktıları performans ölçütleri dikkate alınarak karşılaştırılmıştır. Çevresel etkilerin beklenildiği gibi olayın meydana geldiği günde normal güne kıyasla daha yüksek olduğu yapılan analiz sonucunda görülmektedir. Saat 17:00'de sürücüler için faaliyete alınan ek şerit uygulamasından ötürü performans ölçütlerinden olan toplam gecikme ve seyahat süresinin normal günde yüksek olduğu bulunmuştur.

Tablo 1. Normal bir gün ile olaylı güne ait benzetim modeli çıktıları performans ölçütleri

	Toplam Duruş Sayısı	Toplam Gecikme (saat)	Toplam Seyahat Süresi (saat)	NOx Emisyonu (kg)	CO Emisyonu (kg)	VOC Emisyonu (kg)	Yakıt Tüketimi (lt)
5 Mart 2014 Olaylı Gün	481136	5632	8479	202	1040	241	3930
6 Mart 2014 Normal Gün	415870	10712	13685	179	920	213	3477

VI. SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu çalışmada, İstanbul O2 (TEM) Otoyolu üzerinde meydana gelen bir trafik kazası incelenmiş ve trafik kazasının çevresel etkileri VISSIM paket programı yardımıyla analiz edilmiştir.

FSM Köprüsü'nde meydana gelen bir trafik olayının çevresel etkileri benzetim modeli yardımıyla analiz edilmek için ilk olarak çalışma sınırları içerisinde, belirlenen saatlerde, trafik olayı meydana gelmeyen güne ait taşıtların hız ve hacim verileri dikkate alınarak mevcut durumun benzetim modeli kalibre edilmiştir. FSM Köprüsü'nde trafik yoğunluğu nedeniyle sabah işe gidiş ile akşam eve dönüş saatlerinde ek şerit uygulaması yapılmaktadır. Sürücüler, ek şerit uygulamasından sabahları Anadolu Yakası'ndan Avrupa Yakası'na, akşamları ise Avrupa Yakası'ndan Anadolu Yakası'na geçerken faydalanmaktadır.

6 Mart Çarşamba trafik olayının meydana gelmediği günün trafiğinin benzetimi ek şerit uygulaması ile değerlendirilmiştir. Benzetim modeli, ek şerit uygulaması 17:00 ile 21:00 saatleri arasında Avrupa kıtasından Asya kıtasına olacak şekilde oluşturularak 7 saat süre ile çalıştırılmıştır. Trafik kazası 2 saat 9 dakika sürmüştür. Trafik kazasının değerlendirilmesi için karayolu performans ölçütleri olarak duruş sayısı (taşıtların otopark ve durak harici yaptıkları duruş-kalkış hareketlerinin toplamı), toplam gecikme, toplam seyahat süresi, NOx, CO ve Uçucu Organik Bileşiklerin (Volatile Organic Compounds-VOC) emisyonu ve yakıt tüketimi dikkate alınmıştır.

VISSIM paket programı kullanılarak gerçekleştirilen bu analize dayanarak trafik olaylarının çevresel etkilerini (CO, NOx, VOC ve yakıt tüketimi) azaltmak için çeşitli önerilerde bulunulabilir:

- Etkin olay yönetimi stratejilerin sayesinde, trafik kesintilerinin süresi en aza indirilebilir, böylece uzun süreli trafik sıkışıklığından kaynaklanan sera gazı emisyonları ve gürültü kirliliği azaltılabilir.
- Trafikte meydana gelen olayların çevresel etkilerini daha iyi anlamak için veri toplama yöntemlerinin geliştirilmesine ve simülasyon modellerinin iyileştirilmesine odaklanılabilir.
- Ulaşım sistemlerinin karbon ayak izini azaltmayı amaçlayan karar alma süreçlerine katkıda bulunabilecek bilgiler sunarak bu çevresel etkilerin değerlendirilmesinde etkili bir araç olarak mikro ölçekli trafik benzetim programı olan VISSIM kullanılabilir.
- Trafikte meydana gelen olayların yol açtığı gürültü kirliliği de önemli bir çevresel sorundur. Trafik kazalarının gürültü kirliliği üzerindeki etkileri ve bu etkilerin analizi de irdelenebilir.

Sonuç olarak, bu çalışmanın bulguları, trafik olaylarının önemli çevresel etkilerini ve çevresel hususların ulaşım planlaması ve yönetim süreçlerine entegre edilmesinin önemini vurgulamaktadır.

TEŞEKKÜR

Kaza görüntüsü ve veri temini aşamasındaki yardımlarından dolayı Karayolları Genel Müdürlüğü (KGM) 1. Bölge Müdürlüğü'ne ve İstanbul Büyükşehir Belediyesi (İBB) Trafik Kontrol Merkezi'ne çok teşekkür ederiz.

KAYNAKLAR

1. Saracoglu A, Ozen H (2022) Estimation of Traffic Incident Duration: A Comparative Study of Decision Tree Models. Arab J Sci Eng 45:8099–8110. <https://doi.org/10.1007/s13369-020-04615-2>
2. Cambridge Systematics Inc. (2005) An Initial Assessment of Freight Bottlenecks on Highways. <https://www.fhwa.dot.gov/policy/otps/bottlenecks/>.
3. Dia H, Gondwe W (2008) Evaluation of Incident Impacts on Integrated Motorway And Arterial Networks Using Traffic Simulation, 31st Australasian Transport Research Forum (ATRF), 563-575.
4. Akiva M B, Cuneo D, Hasan M, Jha M, Yang Q (2003) Evaluation of Freeway Control Using a Microscopic Simulation Laboratory. Transportation Research Part C 11:29–50.
5. Dia H, Cottman N (2006) Evaluation of Arterial Incident Management Impacts Using Traffic Simulation. IEE Proceedings - Intelligent Transport Systems 153(3):242-252.
6. Barceló J, Ferrer J, Casas Pla J R, Montero L, Perarnau J (2002) Microscopic simulation with AIMSUN for the assessment of incident management strategies. In E-safety congress & exhibition= E-safety congrès & exposition: IT solutions for safety and security in intelligent transport: solutions en faveur de la sécurité et de la sîreté dans les transports intelligents: 16-18 september Lyon, France/ERTICO, ITS France (pp. 1-10).
7. Fries R (2007) Evaluating The Impacts of Accelerated Incident Clearance Tools and Strategies by Harnessing The Power of Microscopic Traffic Simulation. A Dissertation Presented to the Graduate School of Clemson University.
8. Tasic I (2012) Using Microsimulation to Evaluate Traffic Incident Responses for Traffic Operations Center Decision Making, Master of Science, Department of Civil and Environmental Engineering, The University of Utah.
9. Zhoua H, Tian Z (2012) Modeling Analysis of Incident and Roadway Clearance Time. Procedia - Social and Behavioral Sciences 43:349 – 355.
10. Saka AA, Jehani M, James PA (2008) Estimation of Traffic Recovery Time for Different Flow Regimes on Freeways Final Report 2008. Department of Transportation and Urban Infrastructure Studies School of Engineering Morgan State University Baltimore.
11. Pulugurtha SS, Nambisan SS, Dangeti M, Kaseko M (2002) Simulating and analyzing incidents using CORSIM and VISSIM traffic simulation software. In Applications of Advanced Technologies in Transportation 811-818. [http://dx.doi.org/10.1061/40632\(245\)102](http://dx.doi.org/10.1061/40632(245)102)
12. Chien SIJ, Goulias DG, Yahalom S, Chowdhury SM (2002) Simulation-based estimates of delays at freeway work zones. Journal of Advanced Transportation 36(2):131-156.
13. Karioti E, Basbas S, Mintsis E, Mintsis G, Taxiltaris C (2017) Traffic and environmental impacts of traffic incidents on Thessaloniki's inner ring road. Transportation research procedia 24:288-295.
14. Tenekeci G (2019) Computation and Assessment of Environmental Emissions Resulting from Traffic Operations at Roundabouts. European Journal of Science and Technology Special Issue, 130-145, <https://doi.org/10.31590/ejosat.637594>
15. Šarić A, Sulejmanović S, Albinović S, Pozder M, Ljevo Ž (2023) The Role of Intersection Geometry in Urban Air Pollution Management. Sustainability 15, 5234. <https://doi.org/10.3390/su15065234>
16. Mądział M, Campisi T, Jaworski A, Kuszewski H, Woś P (2021) Assessing Vehicle Emissions from a Multi-Lane to Turbo Roundabout Conversion Using a Microsimulation Tool. Energies, 14, 4399. <https://doi.org/10.3390/en14154399>
17. Song G, Yu L, Zhang Y (2012) Applicability of traffic microsimulation models in vehicle emissions estimates: case study of VISSIM. Transportation Research Record: Journal of the Transportation Research Board 2270:132-141.
18. Stevanovic A, Stevanovic J, Zhang K, Batterman S (2009) Optimizing Traffic Control to Reduce Fuel Consumption and Vehicular Emissions: Integrated Approach with VISSIM, CMEM, and VISGAOST. Transportation Research Record 2128(1):105-113. <https://doi.org/10.3141/2128-11>
19. Wang Y, Lv C, Nie Q, Liu H (2024) Analyzing the Impact of Road Accidents on Carbon Dioxide Emissions in Freeway Traffic: A Simulation and Statistical Modeling Approach. Sustainability 16, 2168. <https://doi.org/10.3390/su16052168>

20. Wondimu F M (2019) Modeling of Traffic Accident and Safety Assessment Using Vissim and Ssam Case Study: Kolfe-Keranio Sub city. M.Sc. Thesis, Addis Ababa Science and Technology University, Department of Civil and Architectural Engineering, Addis Ababa, Ethiopia.
21. Shi JQ, Cheng L (2012) Simulation and Analysis of Highway Traffic Accident Based on VISSIM. In *Applied Mechanics and Materials* 253–255:1682–1685. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMM.253-255.1682>
22. PTV VISSIM Multimodal Traffic Simulation Software, <https://www.ptvgroup.com/en/products/ptv-vissim> Erişim 3 Temmuz 2024
23. Gomes G, May A, Horowitz R (2004) Calibration of VISSIM for a Congested Freeway. California PATH Research Report, UCB-ITS-PRR-2004-4.
24. US Department of Transportation (1996) Innovations in Transportation and Air Quality: Twelve Exemplary Projects. USDOT Publication FHWA-PD-96-016.
25. Hadi M, Xiao Y, Wang T (2013) Use of the HCM Freeway Facility Analysis and Microscopic Simulation Models as Part of Real-Time Management Decision Support Systems. *Procs of 92nd Transportation Research Board Annual Meeting*, Washington DC, USA, 13-17 Jan. 113
26. Berdica K, Andjic Z, Nicholson AJ (2003) Simulating Road Traffic Interruptions: Does it Matter What Model we Use?”, M.G.H, Bell, Y. Lida (Eds.), *The Network Reliability of Transport*, Elsevier Science, Oxford, UK, ss.353-368.
27. Gale C, Spiers J (2001) Urban Traffic Management and Control Report 4 (Network monitoring, modelling and management): Project summary and evaluation. MVA Report UTMC-04, Dept for Transport, London, UK.
28. Daganzo CF (1993) The cell transmission model: a dynamic representation of highway traffic consistent with the hydrodynamic theory. *Transportation Research B* 28B(4):269–287.
29. Ozbay K, Xiao W, Jaiswal G, Bartin B, Kachroo P, Gursoy M B (2009) Evaluation of incident management strategies and technologies using an integrated traffic/incident management simulation. *World Review of Intermodal Transportation Research* 2, no. 2 (2009): 155-186. <https://doi.org/10.1504/WRITR.2009.023305>
30. Gursoy MB, Xiao W, Duan Z, Ozbay K (2006) Delay Estimation for Traffic Flow Interrupted by Incidents. 86th Annual Transportation Research Conference, Washington D.C., 2006.
31. U.S Department of Transportation Federal Highway Administration Traffic Incident Management (2024) <https://ops.fhwa.dot.gov/tim/> Erişim 9 Şubat 2024
32. Chang HL, Chang TP (2013) Prediction of freeway incident duration based on classification tree analysis. *Journal of the Eastern Asia Society for Transportation Studies* 10:1964-1977. <https://doi.org/10.11175/easts.10.1964>
33. Ozen H, Saracoglu A (2019) Multi-Step Approach to Improving Accuracy of Incident Duration Estimation: Case Study of Istanbul. *Tehnički vjesnik* 26(6):1777-1783. <https://doi.org/10.17559/TV-20170104093330>
34. Can O (2005) Development of a Control Strategy for Urban Traffic Management System of Istanbul. Doktora Tezi, Marmara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.
35. Ergün G, Avrenli K A, Harman M M, Pehlivan E (2006) Arterial Signal Coordination and Optimization: Methodology and Applications Handbook, Report Prepared for ISBAK Inc., Boğaziçi University, Department of Civil Engineering, Istanbul
36. Koç H (2010) Eşdüzey Kavşaklardan Katlı Kavşaklara Geçiş Örnekler ve Uygunluklarının Değerlendirilmesi. Yüksek Lisans Tezi, YTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
37. Data model: Algorithms for car following/lane change behavior, <https://support.ptvgroup.com/en-us/knowledgebase/article/KA-05301> Erişim 20 Mart 2024
38. Or S (2024) Realistic Traffic Simulation: Driving Behavior is Key. <https://blog.ptvgroup.com/en/modelling-and-simulation-technology/realistic-traffic-simulation-driving-behavior-is-key/> Erişim 13 Nisan 2024
39. Dia H, Cottman N (2004) Evaluation of Incident Management Benefits Using Traffic Simulation. Presented at Workshop on Traffic Simulation (Bridging Theory and Practice), Customs House, Brisbane, Queensland, 5-6 August, 2004.
40. Menneni S, Sun C, Vortisch P (2008) Microsimulation calibration using speed-flow relationships. *Transportation Research Board*, 2088:1–9.
41. Hafam SM, Valeryb S, Hasimb AH (2023) Calibrating and Validation Microscopic Traffic Simulation Models VISSIM for Enhanced Highway Capacity Planning. *IJE TRANSACTIONS B: Applications* 36(08):1509-1519.
42. Rompis SYR, Habtemichael FG (2019) Calibration of Traffic Incident Simulation Models Using Field Data. *International Journal of Sustainable Transportation Technology* 2:(1):19-26.



Original Paper

Journal of Innovative Engineering and Natural Science

(Yenilikçi Mühendislik ve Doğa Bilimleri Dergisi)

<https://dergipark.org.tr/en/pub/jiens>

Nanocomposites obtained from various acrylate resins with DPGDA reactive diluent filled with fumed silica particles produced by using a DLP/LCD-type 3D printer

Mustafa Çakır^a, Emre Akın^{*a}

^aMarmara University, Faculty of Technology, Metallurgical and Materials Engineering, İstanbul, Türkiye.

ARTICLE INFO

Article history:

Received 11 May 2024

Received in revised form 10 June 2024

Accepted 22 July 2024

Available online

Keywords:

DLP/LCD-type 3D printer

DPGDA reactive diluent

Fumed silica nanoparticle

Acrylate resins

ABSTRACT

The present study presents various acrylate resin systems formulated with dipropylene glycol diacrylate (DPGDA) reactive diluent such as silicon acrylate (SiA), urethane acrylate (UA), and polyester acrylate (PEA) and their nanocomposites prepared by filling hydrophilic and amorphous fumed silica particles (FS) in different proportions produced by DLP (Digital Light Processing) and LCD (Liquid Crystal Display) (DLP/LCD) type 3D printers. The increase in the fumed silica content resulted in an increase in the ultimate tensile strength, the Young's modulus, the Izod impact strength, and the hardness values up to a certain value for each acrylate resin system. The PEA-DPGDA-2%FS nanocomposite showed an increase of 20.6% and 47.2% in the ultimate tensile strength and the Izod impact strength, respectively. A substantial increase in Izod impact strength of 61.7% was achieved with UA-DPGDA-1%FS. PEA-DPGDA and UA-DPGDA showed much higher mechanical properties than SiA-DPGDA. However, tensile strength, Young's modulus, and Izod impact strength of fumed silica-filled SiA-DPGDA samples showed substantial increases of 90%, 74.4%, and 60.8%, respectively.

I. INTRODUCTION

Over the past few years, there has been a surge of interest in the technology of 3D printing. From industrial manufacturing to personal use, this innovative technology has seen a remarkable expansion in its applications. The versatility of 3D printers has allowed them to be adopted in a wide range of sectors, facilitating advances in prototyping, customized medical implants, novel product designs in the food industry, and architectural endeavors [1, 2]. Reflecting its potential to revolutionize various industries, this growing enthusiasm for 3D printing has spurred continuous advancements and refinements in the field [3, 4]. In materials science and engineering, resins such as silicone acrylate, polyester acrylate, and urethane acrylate, which are commonly used for various industrial applications, are of great importance [5–7]. These resins are used in a wide range of applications and play a crucial role in advanced manufacturing techniques such as 3D printing [8]. Silicone acrylates are favored for their excellent elastic properties and chemical resistance [8, 9]. Polyester acrylates are known for their potential to provide high strength and durability [10, 11]. Urethane acrylates offer a wide range of uses because of their flexibility and combination of different mechanical properties [12, 13]. Reactive diluents combined with the main acrylate resins have a significant impact on mechanical, thermal, and physical qualities, in addition to the basic types of acrylate resins [14, 15]. When reviewing the literature, Kim and Seo [16] looked into how the mechanical properties of EB80 UV-cured commercial polyester acrylate resin were affected by a variety of reactive diluents, including hexanediol diacrylate (HDDA), tripropylene glycol diacrylate (TPGDA), and trimethylolpropane triacrylate (TMPTA). With HDDA, TPGDA, and TMPTA, they were able to reach

*Corresponding author. Tel.: +90-216-777-3931; e-mail: emre.akin@marmara.edu.tr

tensile strengths of 12.5 MPa, 14 MPa, and 18 MPa, respectively. Wang et al. [17] prepared different UV-cured polyester acrylate resins and compared them to a commercial polyester acrylate resin (Etercure 6387) that is a tri-functional oligomer. The synthesized different UV-cured polyester acrylate resins showed a tensile strength of 18.3 MPa and Shore D hardness of 47.9 when compared to the UV-cured Etercure 6387 resin. Additionally, adding filler to the resin system works well to achieve better qualities. Lahijania et al. [18] created UV-cured urethane acrylate nanocomposites by mixing non-treated and silane-treated nano-silica fillers with the resin while considering the literature. For the silane-treated silica-filled samples, they saw an increase in elastic modulus of 88%, compared to a 55% rise for the untreated silica-filled samples. For the silane-treated silica-filled samples, they saw a 200% increase in hardness, compared to a 91% rise for the untreated silica-filled samples. Sadej and Andrzejewska [19] employed a hybrid filler consisting of silica and aluminum oxide. They then compared the outcomes to those of fumed silica-reinforced polyethylene glycol diacrylate-based photocurable composites. The mechanical and thermal characteristics of both composites showed notable improvements. The samples containing fumed silica fillers showed an increase of 100% in Young modulus, but the samples containing silica/aluminum oxide hybrid fillers showed a 166% increase in Young modulus. Conversely, samples containing fumed silica fillers saw an increase in tensile strength of 81%, while samples containing silica/aluminum oxide hybrid fillers saw an increase in tensile strength of 45%. The samples with fumed silica fillers showed a 4% increase in Shore D hardness, whereas the samples with silica/aluminum oxide hybrid fillers showed a 5% increase in Shore D hardness. Prasertsri and Rattanasom [20] investigated the impact of fumed silica and participated silica fillers on the mechanical and thermal properties of natural rubber. When comparing the mechanical properties of fumed silica-reinforced natural rubber composites to those of silica fillers, they showed improved results. Preghenella et al. [21] prepared fumed silica-filled epoxy nanocomposites. The filled fumed silica particle ratios were varied from 0 to 9.2% by volume. While the fumed silica particles in the epoxy matrix for 3.3% and 6.4% increased the impact resistance and elongation, the ultimate tensile strength substantially decreased. The nanocomposite filled with the fumed silica particle of 9.2% showed a substantial increase in Young's modulus, while the fracture toughness was a little higher than that of the neat epoxy.

When evaluating the results related to the fumed silica-filled polymer-based composites in the literature, fumed silica has presented substantial improvements in terms of mechanical properties such as ultimate tensile strength, Young's modulus, and impact resistance. In this regard, this study aims to use fumed silica particles as filling material for various photopolymerizable resin systems for DLP/LCD-type 3D printers. Fumed silica was filled into the resin systems at concentrations ranging from 0 to 4%. It had a hydrophilic character and a particle size of about 20 nm. It is also a viable option for reinforcing polymer matrices due to its special qualities and range of uses. It has been shown that adding fumed silica particles to polymer resins increases their mechanical strength, thermal stability, and dimensional stability—all desirable properties [22–24]. Its branching and porous nature leads to a high surface area, and this high surface area provides high interfacial strength between the matrix and filler. As photopolymerizable main resins, commercial polyester acrylate, urethane acrylate, and silicon acrylate, which are widely used in industry for a variety of uses, were used in this investigation [25, 26]. Moreover, dipropylene glycol diacrylate (DPGDA) was used as a reactive diluent in these photopolymerizable resin systems. DPGDA is a difunctional reactive diluent and is generally used for applications that require improved flexibility, adhesion, and good moisture resistance [27, 28]. The mechanical properties of these products, such as their ultimate tensile strength, Young's modulus, tensile strain, notched-Izod impact resistance, and Shore D

hardness, were investigated. Moreover, the SEM morphologies of the fracture samples were observed following the tensile test.

II. EXPERIMENTAL METHOD

2.1 Materials

As main resins, commercial silicone diacrylate, urethane diacrylate, and polyester diacrylate were used. The product codes of these resins that were purchased from Allnex are EBECRYL® 350, EBECRYL® 284, and EBECRYL® 884. As a reactive diluent, dipropylene glycol diacrylate (DPGDA) that was acquired from BASF was used in each resin system. Fumed silica that was purchased from Wacker was used as filling material. Its product code is HDK N20 Aerosil 200 fumed silica. It is a pyrogenic, synthetic, hydrophilic, and amorphous silica nanoparticle and has a surface area of 200 m²/g. The resin systems were cured using a Phrozen sonic mini resin DLP (Digital Light Processing) and LCD (Liquid Crystal Display) (DLP/LCD)-type 3D printer. Bis(2,4,6-trimethylbenzoyl)-phenylphosphine oxide (BAPO) was used as a photoinitiator. Its product code is IRGACURE® 819.

2.2 Preparation of fumed silica filled acrylate/DPGDA resins and curing by DLP/LCD type 3D printer

Three primary acrylate-based resin types were utilized: urethane diacrylate, silicon diacrylate, and polyester acrylate. DPGDA was used to dilute these resins. DPGDA increased the crosslinking density while reducing the viscosity of the primary resins. In addition, it was believed that the crosslinking reactions in the 3D printer would enhance the mechanical capabilities of the special flexible structure of DPGDA. Using DPGDA, each resin system was adjusted to 1/1 by weight. For ten minutes, these main resins and DPGDA were mechanically stirred in a beaker. Fumed silica particles were added to the resin systems in the concentration range of 0–4% after the homogenous mixture was obtained.

Table 1. The composition and code of the prepared samples

Sample	Main resin	Reactive diluent	Ratio (%wt.)	Fumed silica (%wt.)	Photo initiator (%wt.)
PEA-DPGDA	Polyester acrylate	DPGDA	50/50	-	5
PEA-DPGDA-1%FS	Polyester acrylate	DPGDA	50/50	1	5
PEA-DPGDA-2%FS	Polyester acrylate	DPGDA	50/50	2	5
PEA-DPGDA-3%FS	Polyester acrylate	DPGDA	50/50	3	5
PEA-DPGDA-4%FS	Polyester acrylate	DPGDA	50/50	4	5
UA-DPGDA	Urethane acrylate	DPGDA	50/50	-	5
UA-DPGDA-0.5%FS	Urethane acrylate	DPGDA	50/50	0.5	5
UA-DPGDA-1%FS	Urethane acrylate	DPGDA	50/50	1	5
UA-DPGDA-2%FS	Urethane acrylate	DPGDA	50/50	2	5
UA-DPGDA-3%FS	Urethane acrylate	DPGDA	50/50	3	5
UA-DPGDA-4%FS	Urethane acrylate	DPGDA	50/50	4	5
SiA-DPGDA	Silicon acrylate	DPGDA	50/50	-	5
SiA-DPGDA-1%FS	Silicon acrylate	DPGDA	50/50	1	5
SiA-DPGDA-2%FS	Silicon acrylate	DPGDA	50/50	2	5
SiA-DPGDA-3%FS	Silicon acrylate	DPGDA	50/50	3	5
SiA-DPGDA-4%FS	Silicon acrylate	DPGDA	50/50	4	5

Particularly for the 4% samples, it was found that the fumed silica particles raised the viscosity of the resin systems. The resin solutions were stirred simultaneously for one hour using both mechanical and ultrasonic means, following the addition of the fumed silica particles. A clean and uniform view of the filled resin systems was obtained after one hour of mechanical and ultrasonic stirring. To achieve a clear and uniform view, the filled resin systems were again stirred mechanically and ultrasonically for 45 minutes after adding BAPO photoinitiator at a weight concentration of 5%. The products were obtained during the curing process of the 3D printer after the transparent and homogenous resin systems were put into the resin tank. The composition and code of the prepared samples are given in Table 1.

2.3 Characterization of Test Specimens

For every weight percentage, three samples were prepared. The findings were calculated using the average of these three variables. The average results were used for each sample. Standard tensile tests were conducted in accordance with ASTM D638 TYPE 4 to determine Young's modulus, ultimate tensile strength, and elongation at maximum of the samples in order to define their mechanical properties. 5 mm/min was the crosshead speed used for the tensile testing. Using Zwick Z010 equipment, the tensile test was carried out at room temperature. IZOD impact test was carried out to measure the impact resistance of the notched samples in accordance with ASTM D 256. Zwick B5113.30 test apparatus with a 5.4J hammer and a 3.96 m/s striking rate was used. Shore D hardness test was also performed on the prepared samples to measure hardness values. After the tensile test, the fracture surface morphologies were examined using a Carl Zeiss Ultra Plus SEM (scanning electron microscope) at a voltage acceleration of 20 kV. Prior to the SEM investigations, the specimens were coated with 2-4 nm of Au/Pd using a Quorum Q150R device in an ion beam sputtering system.

III. RESULTS AND DISCUSSIONS

This research aims to systematically evaluate the mechanical properties of these novel composite materials, shedding light on the potential advantages and limitations associated with the introduction of fumed silica. The outcomes of this study not only contribute to the fundamental understanding of the synergies between fumed silica and acrylate-based resins but also provide valuable guidance for optimizing these composite materials for specific applications in industries such as coatings, adhesives, and advanced materials. In this context, the main resins mentioned were diluted with DPGDA reactive diluent. DPGDA is a difunctional reactive diluent and is generally used for applications that require improved flexibility, adhesion, and good moisture resistance [27, 28]. These acrylate-based resin systems were prepared by filling fumed silica particles in the 0-4% concentration range. Fumed silica had a hydrophilic character and a particle size of about 20 nm. It is also a viable option for reinforcing polymer matrices due to its special qualities and range of uses. It has been shown that adding fumed silica particles to polymer resins increases their mechanical strength, thermal stability, and dimensional stability—all desirable properties [29–31]. Its branching and porous nature leads to a high surface area, and this high surface area provides high interfacial strength between the matrix and filler. The surface area of the fumed silica particles employed in this study was 200 m²/g. It was believed that the resin systems would increase the integrity of the particles, leading to an improvement in mechanical properties by impregnating the fumed silica

particles due to their branching and porous structure [32–34]. Tensile, Izod impact, and Shore D hardness tests were used to examine the mechanical properties of each system. Table 2 displays the tensile, impact, and hardness test results that were obtained.

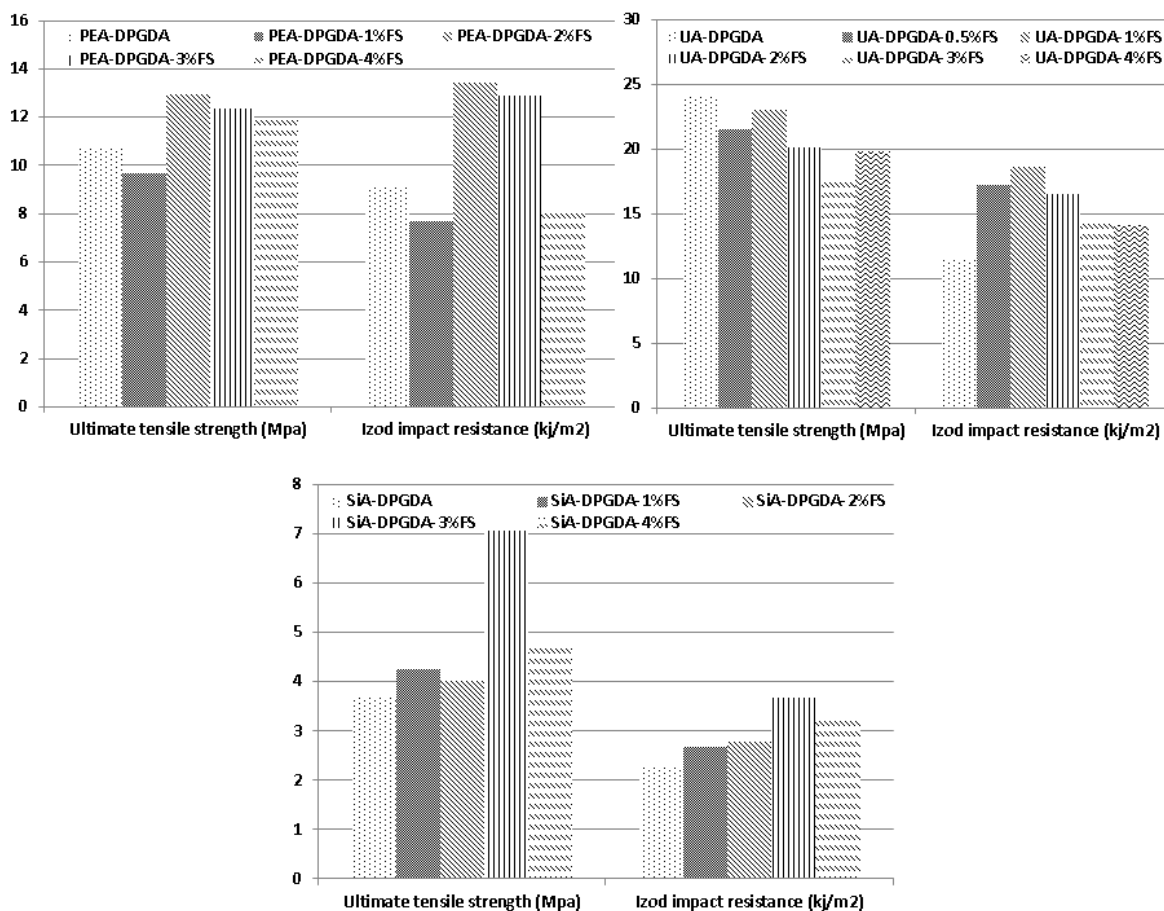


Figure 1. Comparative analysis of the trend of ultimate tensile strength and Izod impact resistance values for each sample

During the sample investigations, the ultimate tensile strength, Young's modulus, Izod impact resistance, and hardness values all increased with an increase in fumed silica concentration. Figure 1 and Figure 2 display the relative trend of these mechanical variables for every sample. For all resin systems, ultimate tensile strength and Izod impact resistance increased up to a specific filler ratio. The maximum values of ultimate tensile strength and Izod impact resistance for SiA-DPGDA and PEA-DPGDA samples were 3% and 2%, respectively, whereas that for UA-DPGDA samples was 1%. In addition, aside from ultimate tensile strength and Izod impact values, Young's modulus value increased for SiA/DPGDA while decreasing for UA-DPGDA and PEA-DPGDA samples due to the filled fumed silica particles. When evaluating all mechanical properties, the PEA-DPGDA-2%FS, UA-DPGDA-1%FS, and SiA-DPGDA-3%FS samples showed more enhanced properties. PEA-DPGDA-2%FS had an ultimate tensile strength value of 12.95 MPa, which represented an increase of 20.6%. In addition, Izod impact resistance increased by 47.2%. On the other hand, Young's modulus of PEA-DPGDA-2%FS indicated a slight decline of 8.6%. Young's modulus and ultimate tensile strength decreased for UA-DPGDA-1%FS. Young's modulus indicated a decrease of 21.8%, while tensile strength revealed a loss of 4%. While Young's modulus value remained within a rigid range, the decrease in the tensile strength modulus was negligible. In

addition to them, the Izod impact resistance value demonstrated a substantial increase of 61.7%. In comparison to SiA-DPGDA samples, PEA-DPGDA and UA-DPGDA samples showed much more enhanced mechanical properties. However, all mechanical parameters, including ultimate tensile strength, Young's modulus, and Izod impact resistance, were substantially increased when the fumed silica particle was added to the SiA-DPGDA resin system. There were increases of 90%, 74.4%, and 60.8% in the tensile strength, Young's modulus, and Izod impact resistance values, respectively. It might be explained by the fact that SiA-DPGDA samples had substantially lower mechanical characteristics than PEA-DPGDA and UA-DPGDA samples. Aside from these, the elongations of all nanocomposite samples were substantially increased by fumed silica particles. Therefore, the Izod impact resistance values substantially increased for all nanocomposite samples by adding fumed silica particles to the resin systems. According to Marouf et al. [35], plastics reinforced with microparticles can retard the propagation of cracks and increase fracture toughness. The fracture toughness of the polymer nanocomposite was enhanced by the size of the reinforcing silica particles, which ranged from 2 μm to 47 μm. The polymer nanocomposite was negatively affected by the silica particles between 200 and 1560 nm in size. In addition, for reinforcement particle sizes between 20 and 170 nm, there was minimal to no effect on fracture toughness. Similar results were found by Liang and Pearson [36] when they utilized silica particles in epoxy resin with particle sizes of 20 and 80 nm. When the volume proportion of particles is high, Marouf et al. [35] found out that achieving high fracture toughness values requires homogeneous filler dispersion. If not, agglomeration would cause the fracture toughness values to drop at high filler loading levels.

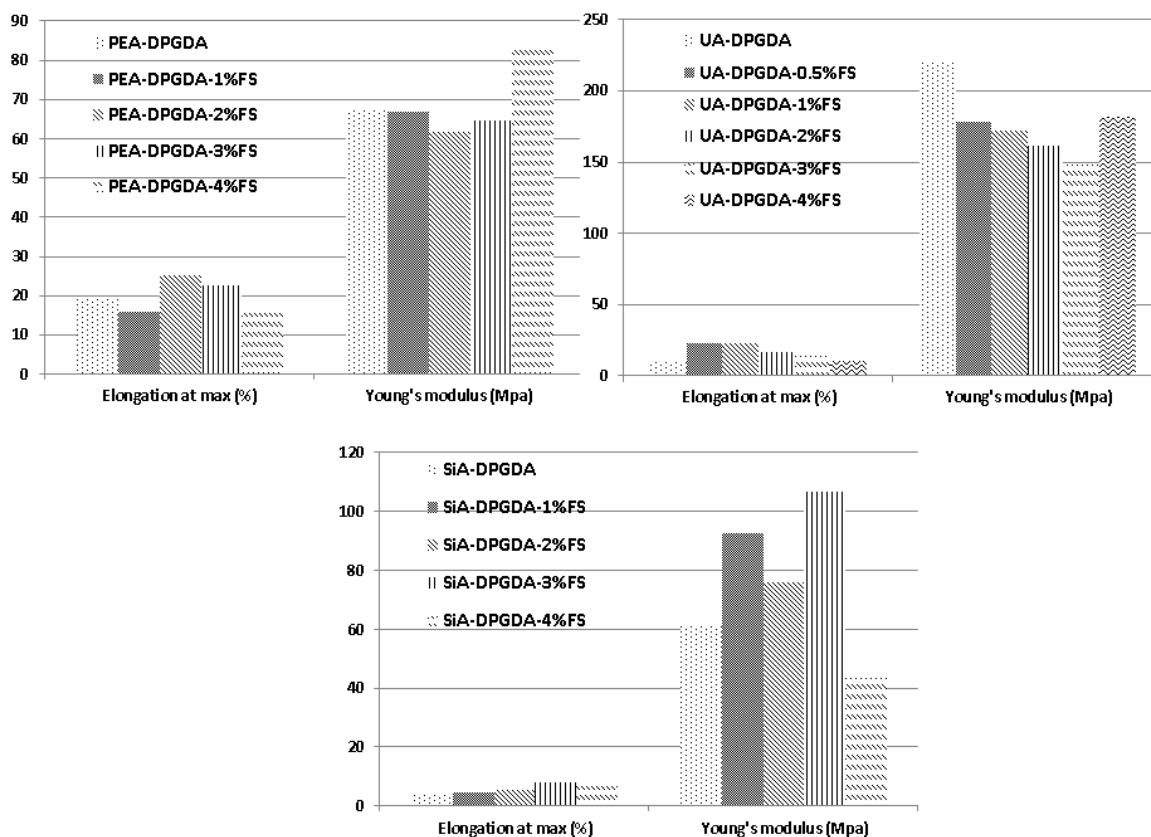


Figure 2. Comparative analysis of the trend of elongation at max and Young's modulus values for each sample

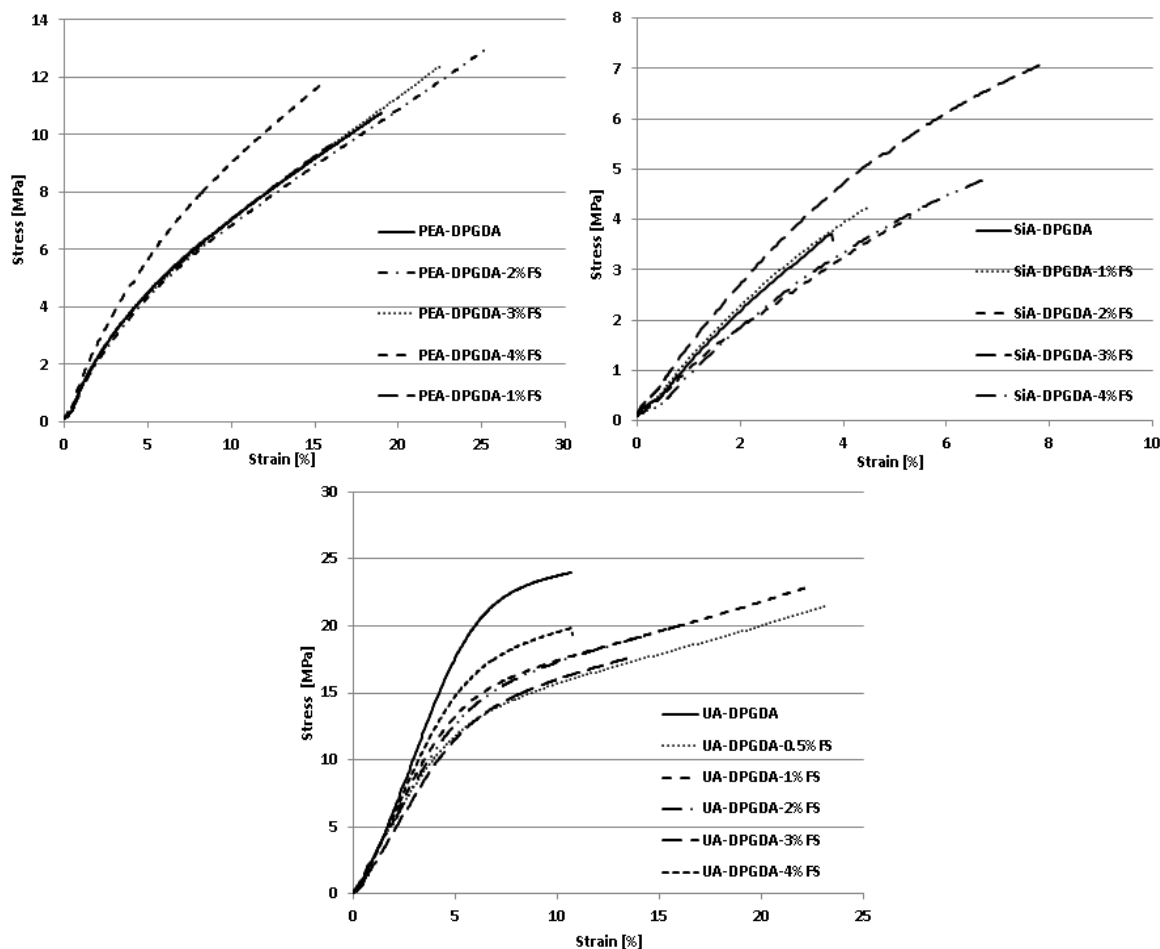


Figure 3. The average tensile stress-strain curves of the nanocomposites

Table 2. The mechanical values of the nanocomposites

Sample	Ultimate Tensile Strength (MPa)	Elongation at Break (%)	Young's Modulus (MPa)	Izod Impact (kJ/m ²)	Shore D Hardness
PEA-DPGDA	10.73	18.99	67.58	9.1	56
PEA-DPGDA-1%FS	9.66	16.02	66.92	7.7	55
PEA-DPGDA-2%FS	12.95	25.23	61.76	13.4	59
PEA-DPGDA-3%FS	12.37	22.52	64.63	12.9	57
PEA-DPGDA-4%FS	11.86	15.66	82.58	8.1	52
UA-DPGDA	23.96	10.67	220.33	11.5	63
UA-DPGDA-0.5%FS	21.48	23.13	178.73	17.2	66
UA-DPGDA-1%FS	22.98	22.43	172.25	18.6	67
UA-DPGDA-2%FS	20.12	16.28	161.7	16.5	62
UA-DPGDA-3%FS	17.72	13.74	148.76	14.5	61
UA-DPGDA-4%FS	19.82	10.66	181.62	14.1	59
SiA-DPGDA	3.72	3.77	61.26	2.3	34
SiA-DPGDA-1%FS	4.26	4.51	92.71	2.7	36
SiA-DPGDA-2%FS	4.04	5.29	75.96	2.8	37
SiA-DPGDA-3%FS	7.07	7.84	106.85	3.7	43
SiA-DPGDA-4%FS	4.76	6.67	43.41	3.3	37

When evaluating the Shore D hardness values of the samples, the results of Shore D hardness showed a similar trend with the other mechanical properties in terms of filled fumed silica ratio and used main resin. While UA-DPGDA samples showed the highest Shore D hardness values, the Shore D hardness values of PEA-DPGDA

samples were much higher than SiA-DPGDA samples. In terms of the prominent samples, Shore D hardness values presented the most enhanced values for the PEA-DPGDA-2%FS, UA-DPGDA-1%FS, and SiA-DPGDA-3%FS samples.

Table 3. The change ratios of the prominent samples compared to the neat samples in this study

Sample	Ultimate Tensile Strength (MPa)	Young's Modulus (MPa)	Izod Impact (kJ/m ²)
PEA-DPGDA	10.73	67.58	9.1
UA-DPGDA	23.96	220.33	11.5
SiA-DPGDA	3.72	61.26	2.3
Changes in (±%)			
PEA-DPGDA-2%FS	+20.6	-8.6	+47.2
UA-DPGDA-1%FS	-4	-21.8	+61.7
SiA-DPGDA-3%FS	+90	+74.4	+60.8

Considering SEM morphologies in Figures 4 and 5, PEA-DPGDA, UA-DPGDA, and SiA-DPGDA were shown as neat samples, and PEA-DPGDA-2%FS, UA-DPGDA-1%FS, and SiA-DPGDA-3%FS were demonstrated as the prominent filled nanocomposite samples. It is well known that the overall smooth texture with river-line and textured microflow patterns represents the brittle fracture behavior. This situation was seen in PEA-DPGDA and SiA-DPGDA. The other neat sample, UA-DPGDA, showed more different fracture behavior that has many paths with wavy and cavity. These paths showed a certain amount of energy that was consumed for the tensile fracture. When evaluating the results of the neat samples, UA-DPGDA presented much more enhanced mechanical properties than PEA-DPGDA and SiA-DPGDA. SiA-DPGDA presented the poorest mechanical results. The SEM morphology of SiA-DPGDA showed the most distinct smooth texture with a river line and textured microflow pattern compared to the other neat samples. On the other hand, almost all the prominently filled nanocomposites in Figure 5 exhibited a homogeneous distribution. It is well known that homogeneous distribution is a key parameter for mechanical properties, especially impact resistance [35]. Additionally, particle size is a key parameter to obtain improved mechanical properties such as ultimate tensile strength, Young's modulus, and impact resistance values. While the particle sizes of PEA-DPGDA and SiA-DPGDA samples were mostly below 1 μm , UA-DPGDA presented mostly above the particle size of 1 μm . Moreover, the particle sizes around and above the particle size of 2 μm were also available in the view of UA-DPGDA in Figure 5. [35, 21] As Marouf et al. [35] mentioned, silica particles with a homogeneous distribution around and above a particle size of 2 μm substantially affect fracture toughness. Besides the positive effect on ultimate tensile strength, a similar effect was observed above the particle size of 1 μm for UA-DPGDA samples. These effects differ for PEA-DPGDA and SiA-DPGDA samples because of their agglomerated particle sizes and the compatibility between matrix and fillers.

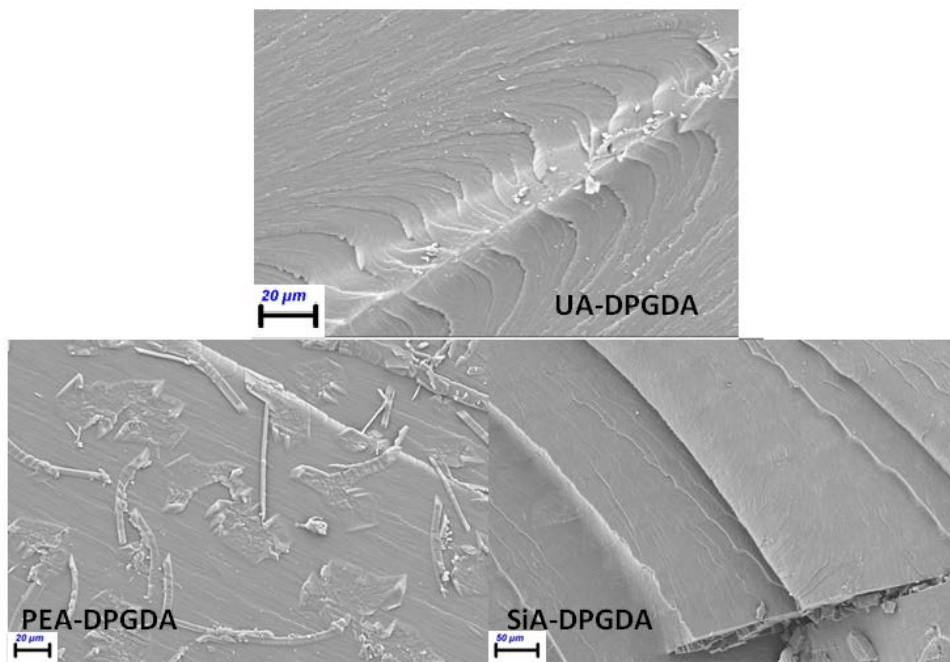


Figure 4. SEM morphologies of the neat samples

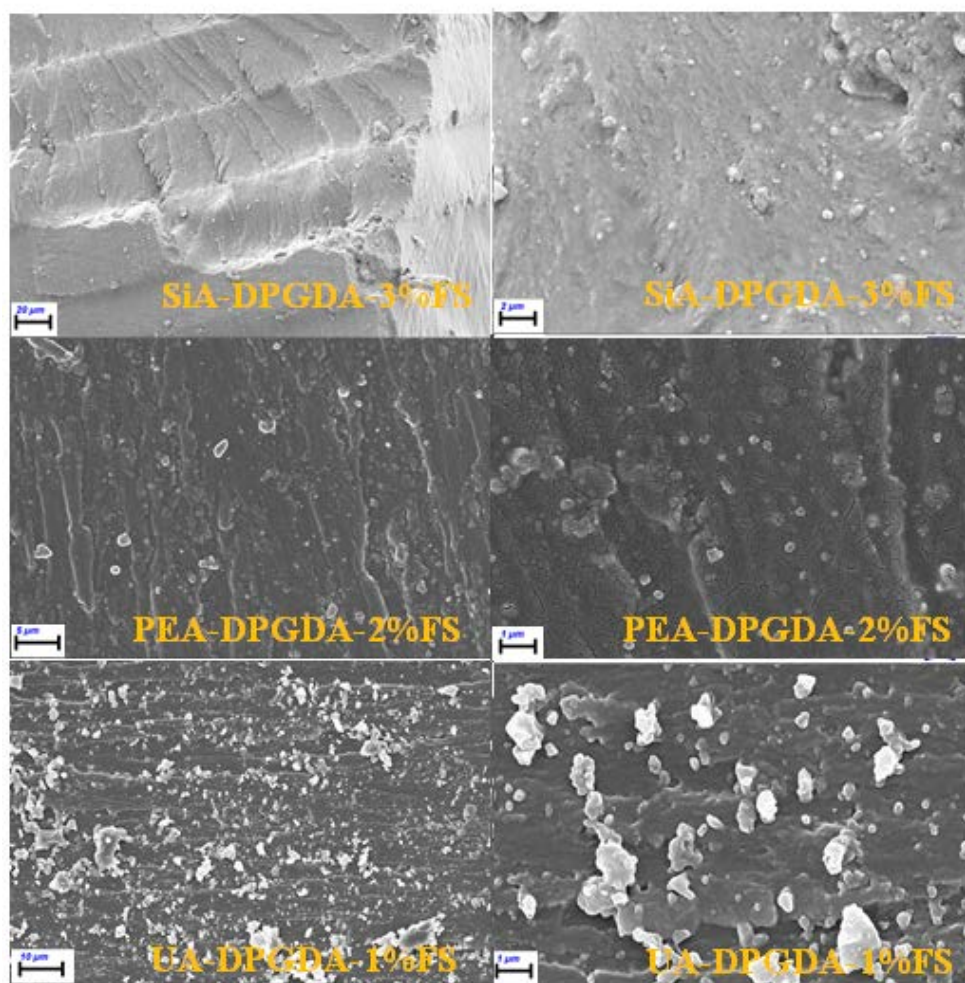


Figure 5. SEM morphologies of the prominent filled nanocomposite samples

Additionally, the maximal effect ratios varied for each sample. These ratios were 3%, 2%, and 1% for SiA-DPGDA, PEA-DPGDA, and UA-DPGDA samples. In contrast to the UA-DPGDA and PEA-DPGDA samples, the fumed silica particles in the SiA-DPGDA sample were less visible in the SEM morphology. The fumed silica particle and silicon matrix were believed to occur in a very high-integrity nanocomposite. The visibility of fumed silica particles for UA-DPGDA-1%FS is interestingly the highest among the other prominent nanocomposite samples, despite the higher ratios of PEA-DPGDA and SiA-DPGDA. As mentioned, fumed silica particles have a branching and porous structure. It was thought that PEA-DPGDA and SiA-DPGDA resins presented a more compatible structure to the fumed silica particles compared to UA-DPGDA in consequence of the impregnation of these resins into the branching and porous structure of the fumed silica particles. Therefore, more compatible visibility in SEM morphology was obtained between matrix and filling particles. When evaluating the results in Table 3, interesting trends in mechanical properties were observed by increasing the ratio of the samples. It is generally expected that reinforcing or filling materials increase some mechanical properties while the other one or more mechanical parameters decrease. For instance, when ultimate tensile strength or modulus values increase, Izod impact resistance decreases, or vice versa [25,37]. However, SiA-DPGDA-3%FS presented a different result. Substantial increases in ultimate tensile strength, Young's modulus, and Izod impact resistance were observed for SiA-DPGDA-3%FS. PEA-DPGDA-3%FS presented substantial increases in ultimate tensile strength and Izod impact resistance, while a slight decrease in Young's modulus was observed. Moreover, UA-DPGDA-1%FS presented substantial increases in Izod impact resistance and ultimate tensile strength while showing a negligible decrease in Young's modulus. However, SEM morphologies showed that the fumed silica particles used in this study for UA-DPGDA samples had less compatibility with the matrix compared to the compatibility with the matrix of SiA-DPGDA and PEA-DPGDA samples. The fumed silica particles in the UA-DPGDA matrix presented a larger agglomeration compared to SiA-DPGDA and PEA-DPGDA. However, these particles in the matrix of UA-DPGDA dispersed homogeneously. They were also very efficient as the particles in the matrix of PEA-DPGDA and SiA-DPGDA. Especially, the improvement in Izod impact resistance was the highest compared to the other samples. Hence, it was observed that the fumed silica agglomeration above a particle size of 1 μ m is more efficient for the improvement of Izod impact resistance [38].

IV. CONCLUSIONS

The purpose of this study was to compare and enhance the mechanical properties of three distinct acrylate-based systems that contained DPGDA reactive diluent. Accordingly, different ratios of 1, 2, 3, and 4% of hydrophilic and amorphous fumed silica particles were added to these resin systems. These nanocomposites were manufactured using a DLP/LCD-type 3D printer. Tensile, Izod impact, and Shore D hardness tests were used to examine the mechanical properties of each reinforcing system. The study's findings indicate that the maximum tensile strength, Young's modulus, Izod impact resistance, and hardness values rose with the amount of fumed silica. For every resin system, the maximum tensile strength and Izod impact resistance increased up to a specific filler ratio. The maximum values of ultimate tensile strength and Izod impact resistance for SiA-DPGDA and PEA-DPGDA samples were 3% and 2%, respectively, whereas that for UA-DPGDA samples was 1%. In addition, aside from ultimate tensile strength and Izod impact values, Young's modulus value increased for SiA-DPGDA while decreasing for UA-DPGDA and PEA-DPGDA samples due to the filled fumed silica

particles. When evaluating all mechanical properties, the PEA-DPGDA-2%FS, UA-DPGDA-1%FS, and SiA-DPGDA-3%FS samples showed more enhanced properties. An increase of 20.6% was observed for the ultimate tensile strength value of PEA-DPGDA-2%FS. Additionally, an increase of 47.2% in Izod impact resistance was observed. On the other hand, Young's modulus of PEA-DPGDA-2%FS indicated a slight decline of 8.6%. Both the ultimate tensile strength and Young's modulus decreased for UA-DPGDA-1%FS. Young's modulus indicated a decrease of 21.8%, while tensile strength revealed a loss of 4%. Young's modulus was still at a level that might be regarded as rigid, and the decline in tensile strength modulus was negligible. A significant increase of 61.7% was observed in the Izod impact resistance. In comparison to SiA-DPGDA samples, PEA-DPGDA and UA-DPGDA samples showed much more enhanced mechanical properties. Nonetheless, every mechanical property, including ultimate tensile strength, Young's modulus, and Izod impact resistance, was substantially enhanced by the fumed silica particle loading into the SiA-DPGDA resin system. Increases of 90%, 74.4%, and 60.8% were observed in the tensile strength, Young's modulus, and Izod impact resistance, respectively.

REFERENCES

1. Cakir Yigit N, Karagoz, I (2023) A review of recent advances in bio-based polymer composite filaments for 3D printing. *Polym Plast Technol Mater* 62(9):1077-1095.
2. Karagöz İ, Bekdemir AD, Tuna Ö (2021) 3B yazıcı teknolojilerindeki kullanılan yöntemler ve gelişmeler üzerine bir derleme. *Düzce Üniversitesi Bilim ve Teknoloji Dergisi* 9(4):1186-1213.
3. Schittecatte L, Geertsen V, Bonamy D, Nguyen TT, Guénoun P (2023) From resin formulation and process parameters to the final mechanical properties of 3D printed acrylate materials. *MRS Commun.* <https://link.springer.com/article/10.1557/s43579-023-00352-3>
4. Dawood A., Marti B, Sauret-Jackson V, Darwood A (2015) 3D printing in dentistry. *Br Dent J.* <https://www.nature.com/articles/sj.bdj.2015.914>
5. Gopinathan J, Noh I (2018) Recent trends in bioinks for 3D printing. *Biomater Res* 22.
6. Kim HK, Ju HT, Hong JW (2003) Characterization of UV-cured polyester acrylate films containing acrylate functional polydimethylsiloxane. *Eur Polym J* 39:2235–2241.
7. Liu J, Jiao X, Cheng F, Fan Y, Wu, Yang X (2020) Fabrication and performance of UV cured transparent silicone modified polyurethane–acrylate coatings with high hardness, good thermal stability and adhesion. *Prog Org Coat* 144:105673.
8. Bagheri A, Jin J (2019) Photopolymerization in 3D Printing. *ACS Appl Polym Mater* 1: 593–611.
9. Davidson RS, Ellis R, Tudor S, Wilkinson, SA (1992) The photopolymerization of acrylates and methacrylates containing silicon. *Polym* 33:3031–3036.
10. Kim HK, Ju HT, Hong JW (2003) Characterization of UV-cured polyester acrylate films containing acrylate functional polydimethylsiloxane. *Eur Polym J* 39:2235–2241.
11. Jafarzadeh S, Claesson PM, Sundell P-E, Tyrode E, Pan J (2016) Active corrosion protection by conductive composites of polyaniline in a UV-cured polyester acrylate coating. *Prog Org Coat* 90:154–162.
12. Chen H, Lee S-Y, Lin Y-M (2020) Synthesis and Formulation of PCL-Based Urethane Acrylates for DLP 3D Printers. *Polym* 12:1500.
13. Deng Y, Li J, He Z, Hong J, Bao J (2020) Urethane acrylate-based photosensitive resin for three-dimensional printing of stereolithographic elastomer. *J Appl Polym Sci* 137.
14. Porcarello M, Mendes-Felipe C, Lanceros-Mendez S, Sangermano M (2024) Design of acrylated epoxidized soybean oil biobased photo-curable formulations for 3D printing. *Sustain Mater Technol*, 40: e00927.
15. Keck S, Liske O, Seidler K, Steyrer B, Gorsche C, Knaus S, Baudis S (2023) Synthesis of a Liquid Lignin-Based Methacrylate Resin and Its Application in 3D Printing without Any Reactive Diluents. *Biomacromolecules* 24:1751–1762.
16. Kim DS, Seo WH (2004) Ultraviolet-curing behavior and mechanical properties of a polyester acrylate resin. *J Appl Polym Sci* 92:3921–3928.
17. Wang J, Li J, Wang X, Cheng Q, Weng Y, Ren J (2020) Synthesis and properties of UV-curable polyester acrylate resins from biodegradable poly(l-lactide) and poly(ϵ -caprolactone). *React Funct Polym* 155:104695.

18. ZK Lahijania Y, Mohseni M, Bastani S (2014) Characterization of mechanical behavior of UV cured urethane acrylate nanocomposite films loaded with silane treated nanosilica by the aid of nanoindentation and nanoscratch experiments. *Tribol Int*, 69:10–18.
19. Sadej M, Andrzejewska, E (2016) Silica/aluminum oxide hybrid as a filler for photocurable composites. *Prog Org Coat* 94:1–8.
20. Prasertsri S, Rattanasom N (2012) Fumed and precipitated silica reinforced natural rubber composites prepared from latex system: Mechanical and dynamic properties. *Polym Test* 31:593–605.
21. Preghenella M, Pegoretti A, Migliaresi, C (2005) Thermo-mechanical characterization of fumed silica-epoxy nanocomposites. *Polym* 46:12065–12072.
22. Barthel H, Rösch L, J Weis (2005) Fumed Silica - Production, Properties, and Applications. In: N Auner, J Weis (eds) *Organosilicon Chemistry II: From Molecules to Materials*, Wiley, USA.
23. Dorigato A, D'Amato M, Pegoretti, A (2012) Thermo-mechanical properties of high density polyethylene – fumed silica nanocomposites: effect of filler surface area and treatment. *J Polym Res* 19.
24. Yue Y, Zhang H, Zhang Z, Chen Y (2013) Polymer–filler interaction of fumed silica filled polydimethylsiloxane investigated by bound rubber. *Compos Sci Technol* 86:1–8.
25. Aalto-Korte K (2012) Acrylic resins. In: SM John, JD Johansen, T Rustemeyer, P Elsner, HI Maibach (eds) *Kanerva's Occupational Dermatology*, 3rd edn. Springer, New York, pp 737–756.
26. Janani R, Majumder D, Scrimshire A, Stone A, Wakelin E, Jones AH, Wheeler NV, Brooks W, Bingham PA (2023) From acrylates to silicones: A review of common optical fibre coatings used for normal to harsh environments. *Prog Org Coat* 180:107557.
27. Jagtap AR, More A (2021) Developments in reactive diluents: a review. *Polym Bull* 79:5667–5708.
28. Wu G, Zang H, Zhang H (2020) Preparation and performance of UV-curable waterborne polyurethane prepared using dipentaerythritol hexaacrylate/dipropylene glycol diacrylate monomers. *J Macromol Sci Part A* 57:927–934.
29. Dalgakıran D, Deniz S (2023) Preparation and gas permeability properties of polyetherimide based nanocomposite membranes with fumed silica nanoparticles. *Journal of Innovative Engineering and Natural Science* 3(1):39–52.
30. MA Bahattab, V García-Pacios, J Donate-Robles, JM Martín-Martínez (2012) Comparative Properties of Hydrophilic and Hydrophobic Fumed Silica Filled Two-Component Polyurethane Adhesives. *J Adhes Sci Technol* 26:303–315.
31. Zhao J, Wu D, Han JY, Jin Z (2014) Mechanical Properties of Fumed Silica / HDPE Composites. *AMM* 633–634:427–430.
32. Liu CC, Maciel GE (1996) The Fumed Silica Surface: A Study by NMR. *J Am Chem Soc* 118:5103–5119.
33. Khavryutchenko AV, Khavryutchenko VD (2003) Fumed silica synthesis. Influence of hydrogen chloride on the fumed silica particle formation process. *Macromol Symp*, 194:253–268.
34. Hassanajili S, Sajedi MT (2016) Fumed silica/polyurethane nanocomposites: effect of silica concentration and its surface modification on rheology and mechanical properties. *Iran Polym J*, 25:697–710.
35. Marouf BT, Mai Y-W, Bagheri R, Pearson RA (2016) Toughening of epoxy nanocomposites: nano and hybrid effects. *Polym Rev* 56:70–112.
36. Liang YL, Pearson RA (2009) Toughening mechanisms in epoxy–silica nanocomposites (ESNs). *Polym*, 50:4895–4905.
37. PS S, Prasad V, Pahovnik D, Thomas S, Haponiuk JT, George SC (2022) Study the effect of fumed silica on the mechanical, thermal and tribological properties of silicone rubber nanocomposites. *J Polym Res* 29.
38. Arangure MI, Mora E, Macosko CW (1997) Compounding fumed silicas into polydimethylsiloxane: bound rubber and final aggregate size. *J Colloid Interface Sci*, 195: 329–337.



Review Paper

**Journal of Innovative Engineering
and Natural Science**

(Yenilikçi Mühendislik ve Doğa Bilimleri Dergisi)

<https://dergipark.org.tr/en/pub/jiens>

Antibiotics: environmental impact and degradation techniques

Duygu Takanoğlu Bulut^{a,*}, Özkur Kuran^a and Ahmet Koluman^b

^aApplication of Advanced Technology and Research Center (ILTAM), Pamukkale University, Denizli, 20160, Türkiye.

^bDepartment of Biomedical Engineering, Pamukkale University, Denizli, 20160, Türkiye.

ARTICLE INFO

Article history:

Received 25 April 2024

Received in revised form 3 June 2024

Accepted 24 June 2024

Available online

Keywords:

Antibiotic degradation

Elimination pathways of antibiotics

Removal methods of antibiotics

Environmental impact of antibiotics

ABSTRACT

Our reliance on antibiotics, life-saving medications that combat bacterial infections, has inadvertently introduced them into the environment. This paper explores the environmental consequences of this unintended release, focusing on the persistence of antibiotics and their disruption of ecological balance. We delve into the rise of antibiotic-resistant bacteria as a major public health concern linked to this environmental contamination. Recognizing the limitations of existing degradation techniques, the paper emphasizes the need for innovative solutions. We explore the potential of novel materials like engineered nanoparticles and biochar alongside investigating unconventional degradation mechanisms found in extreme environments. Ultimately, the paper underscores the importance of collaborative research efforts and the development of sustainable solutions to mitigate the environmental impact of antibiotics and safeguard the future effectiveness of these critical medications.

I. INTRODUCTION

The dawn of the antibiotic era marked a pivotal moment in human history. Antibiotics, those wonder drugs capable of combating bacterial infections that once ravaged humanity, revolutionized healthcare. Their introduction dramatically reduced mortality rates and ushered in an era of improved global health. Antibiotics are among the most widely used drugs worldwide. They are natural, synthetic, or semi-synthetic complex molecules capable of killing microorganisms or inhibiting their metabolic activities. Due to different functional groups in their chemical structures, these biological agents have antibacterial, antiparasitic, and antifungal effects. Antibiotics are drugs specifically designed to treat infections in humans and animals. The first antibiotics were natural compounds produced by microorganisms, such as penicillin, from the culture of *Penicillium notatum*. Antibiotics can be classified in three distinct ways. Based on their chemical structure, antibiotics can be classified as beta-lactams, sulfonamides, aminoglycosides, macrolides, tetracyclines, and fluoroquinolones. According to their spectrum of action, antibiotics can also be categorized into narrow-spectrum, broad-spectrum, and extended-spectrum antibiotics. Antibiotics can also be classified according to their mechanism of action. These mechanisms include inhibition of cell wall synthesis, alteration of cell membranes, inhibition of protein synthesis, inhibition of nucleic acid synthesis, competitive antagonism, and anti-metabolite activity [1-5]. Since Fleming's discovery of penicillin, more than 250 types of antibiotics have been produced worldwide. This variation allows antibiotics to effectively combat different types of bacterial species and treat different infections. Antibiotics are used extensively in various fields, such as medicine, veterinary medicine, agriculture, and aquaculture. Their main purpose is to combat

*Corresponding author. Tel.: +90-258-296 3288; e-mail: dbulut@pau.edu.tr

bacterial infections and protect human, animal, and plant health. However, as with many technological advancements, this triumph comes with unforeseen environmental consequences [6-10].

Unfortunately, our reliance on antibiotics has led to their unintended release into the environment. Improper disposal of unused medications, often due to a lack of public awareness or inadequate infrastructure, allows these life-saving drugs to enter landfills and wastewater streams. Furthermore, even after a course of antibiotics, residual amounts are excreted through human waste. These combined factors contribute to a growing problem – the presence of persistent antibiotic pollutants in soil and water sources [11, 12].

Antibiotics have a multifaceted environmental impact. Unlike many natural compounds, antibiotics often exhibit high persistence, meaning they resist natural degradation processes and linger in the environment for extended periods. This persistence disrupts the delicate balance of microbial communities within soil and water ecosystems. These communities play essential roles in nutrient cycling, decomposition, and maintaining overall ecosystem health. The presence of antibiotics can disrupt these vital functions, leading to unforeseen consequences for entire ecological systems [13, 14].

The rise of antibiotic-resistant bacteria is perhaps the most concerning consequence of environmental antibiotic contamination [14, 15]. The specter of antibiotic resistance presents a chilling possibility – a return to the pre-antibiotic era where even minor infections could prove fatal. Addressing this issue requires a multi-pronged approach. Stricter regulations on antibiotic use in agriculture and medicine are crucial to minimizing environmental release. Research and development of new antibiotics with improved degradability is another crucial step. Furthermore, public awareness campaigns can promote responsible antibiotic use and proper disposal of unused medications [16-18].

By acknowledging the environmental impact of antibiotics and taking proactive steps to mitigate it, we can ensure that these life-saving drugs continue to be effective for generations to come. The fight against infectious disease is a continuous battle, and safeguarding the effectiveness of antibiotics is an essential front in this ongoing war.

This review focuses on the environmental problems caused by antibiotic usage and analyzes the degradation of antibiotic pollution by natural and enhanced methods.

II. ENVIRONMENTAL IMPACT OF ANTIBIOTICS

Antibiotics are one of the most important pollutants, and they have been used increasingly in various sectors since penicillin was discovered in 1929 [19-21]. Global antibiotic consumption is predicted to be between 100,000 and 200,000 tons per year [22, 23].

The World Health Organization (WHO) report on the medical use of antibiotics indicates that total consumption in the 65 countries monitored was 14,000 tons, with the highest consumption observed in Brazil, Turkey, and Iran. Within the European region, the amount of antibiotic usage in 2015, defined by the daily defined dose (DDD) rate, was 19.5 per 1000 inhabitants per day, with the greatest values in Turkey, Greece, and Serbia, with values of 38.2, 33.9, and 31.6, respectively [24]. Conversely, data reported by the European Center for Disease Prevention and Control show that overall antibiotic usage in the European Economic Area in 2021 averaged 16.4 DDD, ranging

from 8.3 in the Netherlands to 25.7 in Romania, indicating the likely overuse of antibiotics in several regions of Europe [25, 26].

Antibiotics can treat bacterial infections and kill or inhibit bacterial growth, which promotes animal growth and improves nutritional performance [27, 28]. Unfortunately, due to the low absorption capacity of animal and human intestines, approximately 30-90% of significant antibiotics are excreted in urine or feces [27, 29]. In 2013, humans and animals in China excreted about 54,000 tons of antibiotics, of which over 99% were released into the ecosystem [30]. Non-metabolized antibiotics have been introduced into soil and water via wastewater irrigation and through animal manure and sludge manure [31, 32]. Antibiotics have been extensively found in soil and water systems such as agricultural soils [33, 34], urban green spaces [35], forest lands [36], surface water [37, 38], groundwater [39], and seawater [40]. Figure 1 shows pathways for antibiotic residues into the environment. Antibiotics in the environment can affect the environment and human health through microbial growth inhibition, poisonous to algae and plants, and the evolution of antibiotic resistance [2, 41]. The presence of low levels of antibiotics in the environment aids in the spread of antibiotic-resistant bacteria and antibiotic-resistance genes and increases the resistance of pathogenic bacteria. The uptake of antibiotics and antibiotic-resistance genes from the environment through food chains poses serious threats to human health, further affecting human gut health and the effectiveness of treatment against bacterial infections. Many derivative compounds (TPs) resulting from the natural degradation of antibiotics, technical water treatment, and metabolism of humans and animals may confer antimicrobial resistance and toxicity due to their structural similarity to the main compounds [42].

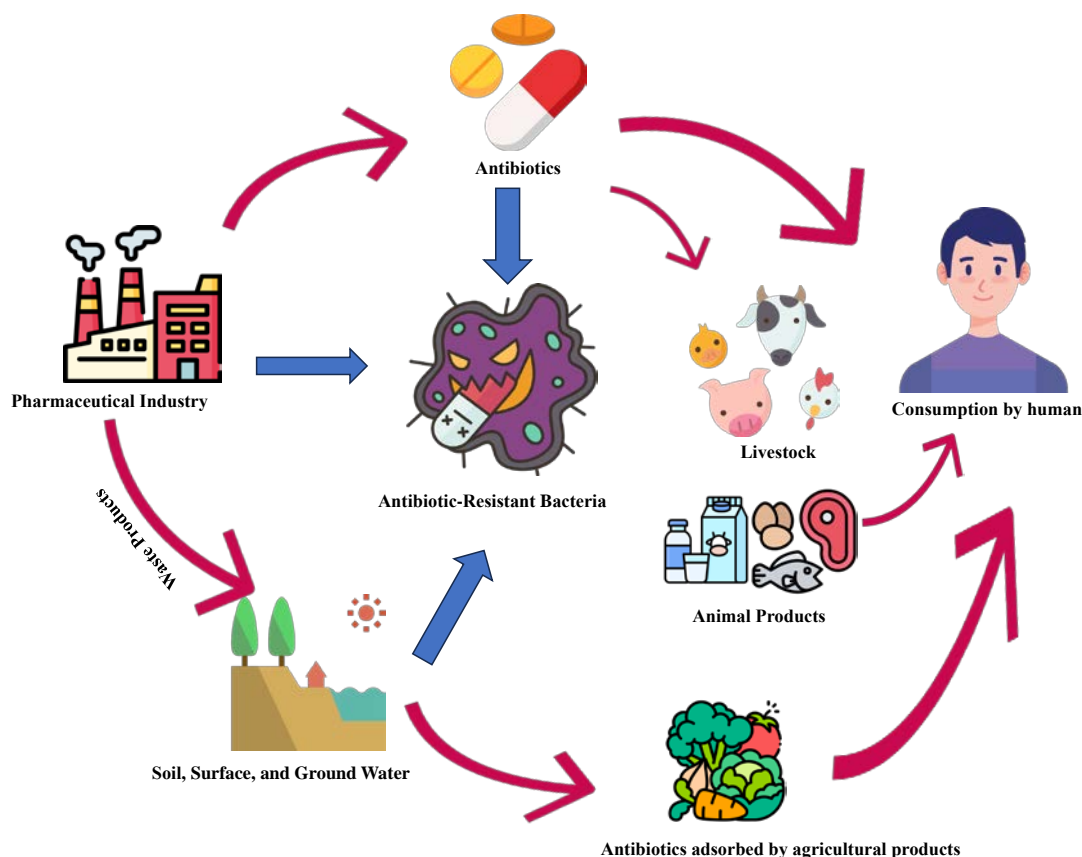


Figure 1. Pathways for antibiotic residues into the environment

Perhaps the most concerning consequence of environmental antibiotic contamination is the rise of antibiotic-resistant bacteria. The constant existence of these drugs in the environment exerts a selective pressure on bacterial populations. Bacteria with mutations or genetic adaptations that allow them to avoid the effects of antibiotics are more likely to survive and reproduce. Over time, this selection pressure leads to the emergence and propagation of antibiotic-resistant bacteria, commonly referred to as "superbugs" [9, 43-45].

These superbugs pose a significant threat to public health as they render previously effective antibiotics useless in combating infections. Once easily treatable, simple infections can become life-threatening when traditional antibiotic therapies fail. This scenario could potentially lead to a return to the pre-antibiotic era, where even minor infections could prove fatal. The potential societal and economic costs associated with widespread antibiotic resistance are staggering, highlighting the urgency of addressing this issue [46-48].

In Organization for Economic Cooperation and Development (OECD) countries, antibiotic resistance rates, including combinations of eight different antibiotics and bacteria, are estimated to have increased from 3%-33% in 2005 to 3%-39% in 2015. If the current trends in resistance and associated factors persist, this range is estimated to increase by 6-40% by 2030. Figure 2 shows the projected rates of antibiotic resistance for some OECD countries by 2030. In addition, between 2005 and 2015, the projected ratio of infections caused by resistant bacteria increased considerably faster than predicted for 2015-2030. However, these averages conceal significant variations across countries and among antibiotic-bacterium combinations [49].

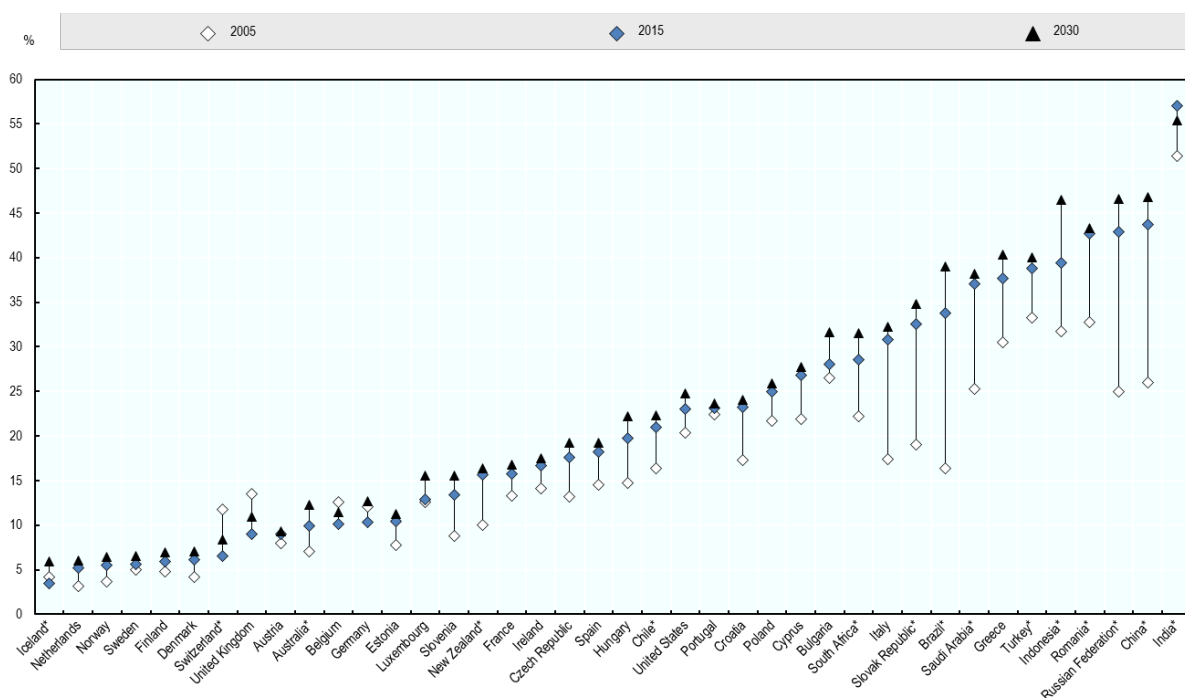


Figure 2. The projected rates of antibiotic resistance for some OECD countries for eight antibiotic-bacterium combinations in 2005, 2015, and 2030 (49)

Addressing the environmental impact of antibiotics and the subsequent rise of antibiotic resistance requires a multifaceted approach. On the regulatory front, stricter control of antibiotic use in agriculture and medicine is

crucial to minimize environmental release. The agricultural sector, in particular, relies heavily on antibiotics for prophylactic use in livestock, contributing significantly to environmental contamination. Developing and implementing stricter regulations on the use of antibiotics in agriculture, coupled with the exploration of alternative treatments and preventative measures, is essential [50-52].

In medicine, promoting responsible antibiotic use through targeted education campaigns for healthcare professionals and the public alike is crucial. Overprescription and misuse of antibiotics in human healthcare contribute to resistance development. Educating healthcare professionals on appropriate antibiotic prescribing practices and encouraging patients to complete prescribed antibiotic courses are essential steps in tackling this issue [53-56].

The scientific community plays a vital role in developing new strategies to combat antibiotic resistance. Research and development efforts should focus on novel antibiotics with improved degradability, minimizing their persistence in the environment. Additionally, exploring alternative treatment options such as bacteriophages (viruses that specifically target bacteria) and immunomodulatory therapies holds promise for future generations of antibacterial treatments [57-59].

Finally, fostering international collaboration is essential to effectively address the problem of antibiotic resistance. The spread of resistant bacteria transcends national borders, highlighting the need for coordinated efforts across the globe. Sharing best practices on antibiotic stewardship, promoting research collaboration, and facilitating knowledge transfer are all crucial steps toward mitigating this global threat. The story of antibiotics serves as a poignant reminder that even the most revolutionary medical advancements can have unforeseen consequences. Our collective reliance on these life-saving drugs has inadvertently led to their release into the environment, disrupting ecosystems and fueling the emergence of antibiotic-resistant bacteria. Addressing this complex issue requires a multi-pronged approach that encompasses stricter regulations, responsible antibiotic use practices, and ongoing research and development. By acknowledging the environmental impact of antibiotics and taking proactive steps to mitigate it, we can ensure that these wonder drugs continue to be effective for generations to come. The fight against infectious disease is a continuous battle, and safeguarding the effectiveness of antibiotics is an essential front in this ongoing war [58, 60].

In the battle against antibiotic resistance, the 'One Health' policy of the WHO is of critical importance. One Health is an integrated approach aimed at sustainably balancing and optimizing the health of people, animals, and ecosystems. This policy recognizes the direct link between people, animals, and the environment. It aims to address various health issues, such as the spread of infectious diseases, antimicrobial resistance, food and water security. The policy also elaborates on the need for monitoring and surveillance systems to prevent and control health threats. Additionally, WHO, in collaboration with the Group of 20 (G20) countries, will promote international cooperation and knowledge transfer to guide the implementation of the One Health policy. Global efforts to use antibiotics responsibly and reduce their environmental impact will thus set the course for the future of infectious disease management. Antibiotics will remain the cornerstone of global health [61].

III. DEGRADATION TECHNIQUES OF ANTIBIOTICS

Antibiotics are ionizable compounds and can exist in nature as neutral or charged (positive or negative). Because of their different chemical properties, antibiotics have different absorption and degradation mechanisms in soil. There are many biotic and abiotic factors that influence the rate of degradation of these compounds in nature. Therefore, the half-life and degradation mechanism of each antibiotic compound in the soil is different. For example, β -lactams are more sensitive to abiotic degradation than macrolides or sulfonamides, while quinolones and tetracyclines are more sensitive to photodegradation [2, 62-64].

Unfortunately, traditional wastewater treatment methods are not adequate for the removal of antibiotics with high polarity. Hence, many different techniques have been or are being tried by researchers to degrade the environmental impact of antibiotics. These include physical, chemical and biological processes, each of which has its own advantages and disadvantages. In this review article, some of the widely used and high-potential degradation techniques for the degradation of antibiotics are discussed. Table 1 summarizes of the advantages and disadvantages of the antibiotic degradation methods discussed in this review.

Microbial augmentation offers a promising strategy for remediating contaminated sites. This technique involves the deliberate introduction of specifically chosen microbial strains known to possess potent antibiotic degradation capabilities. These strains are equipped with specialized enzymes that can efficiently break down targeted antibiotics. By introducing these "super degraders" into contaminated soil or water, the overall degradation rate can be significantly accelerated. However, biodegradation of antibiotics with the help of microbial strains depends on the type of antibiotic, the microbial species used, temperature, wastewater components, carbon and nitrogen sources present in the environment [65]. In recent years, many microbial species capable of antibiotic degradation have been isolated. For example, in a laboratory setting, the antibiotic 10 mg/L sulfamethoxazole was completely inhibited within three days using the bacterium *Shewanella* sp. MR-4 [66]. In another study using hospital wastewater, 5 mg/L Ciprofloxacin antibiotic was inhibited by 74% in fourteen days using *Bacillus* sp. (KM504129) bacteria [67]. However, the implementation of microbial augmentation requires careful consideration and planning. The introduction of foreign microbial strains into an existing ecosystem can disrupt the delicate balance of native microbial communities. Furthermore, the potential for horizontal gene transfer exists, whereby antibiotic resistance genes harbored by the introduced strains could be transferred to resident bacteria, potentially exacerbating the problem of resistance. To make sure this method works and lasts, strict criteria must be used to choose the strains that are introduced and close attention must be paid to how they affect the ecosystem [68-70].

Another area of exploration involves the use of enzymes for targeted antibiotic degradation. Enzymes, nature's biological catalysts, can be harnessed to break down specific antibiotics with remarkable efficiency. One such enzyme receiving significant attention is laccase, which exhibits the ability to degrade a broad spectrum of antibiotics. By introducing laccase to contaminated environments, the breakdown of targeted antibiotics can be significantly accelerated. In a study investigating the degradation mechanisms of thirty-eight different antibiotics, the laccase enzyme produced by *T. Versicolor* was used. In the study, 96.6% degradation rate was obtained for amoxicillin and 88.6% degradation rate for ampicillin, which are included in the penicillin group, while this rate was reported to vary between 50.1% and 59.4% for ofloxacin, ciprofloxacin, enrofloxacin, danofloxacin and marbofloxacin antibiotics included in the fluoroquinolone group. Finally, it was found that this rate varied between

26.0% and 48.4% for antibiotics included in the tetracycline group, such as oxytetracycline, chlortetracycline, doxycycline, and tetracycline. These differences between the removal rates are thought to be due to the molecular structure of antibiotics [71, 72]. However, the use of enzyme-based techniques also presents limitations. The breakdown products generated from antibiotic degradation by enzymes like laccase might possess novel properties, including residual antimicrobial activity. These breakdown products could contribute to the overall pool of environmental contamination, negating the intended benefits of remediation. Therefore, a thorough understanding of the breakdown products and their potential environmental impact is crucial before the widespread application of this technique. Furthermore, the cost-effectiveness and scalability of enzyme-based remediation for large-scale environmental applications require further investigation [73-75].

Table 1. Advantages and disadvantages of antibiotic degradation techniques

Degradation Method	Advantages	Disadvantages
Microbial Augmentation	<ul style="list-style-type: none"> Natural Process Wide range of activity in degrading different pollutants Cost-effectiveness 	<ul style="list-style-type: none"> Disruption of the delicate balance of local microbial communities. Antibiotic-resistant bacteria may occur owing to horizontal gene transfer
Enzyme Degradation	<ul style="list-style-type: none"> Mild operation conditions Environmentally friendly Biodegradability 	<ul style="list-style-type: none"> Stability and standardization issues Antibiotic-resistant bacteria may occur owing to horizontal gene transfer
Membrane Filtration	<ul style="list-style-type: none"> High separation efficiency Small space requirements Environmental friendly Simple installation and operation 	<ul style="list-style-type: none"> High maintenance cost Not degraded, only filtered Membrane fouling The formation of passive films on the electrode surface leads to increased operation time and energy consumption
Electrocoagulation	<ul style="list-style-type: none"> No need for chemical processing Can be fully automated Large treatment capacity Relatively short time 	<ul style="list-style-type: none"> High operating cost of the reactor
Photocatalytic Degradation	<ul style="list-style-type: none"> Fast reaction rate No secondary pollution Natural energy source 	<ul style="list-style-type: none"> Special reactor design Catalysts usually include rare metals Low quantum efficiency

Advanced treatment techniques are being explored for large-scale antibiotic removal from water sources. Constructed wetlands and bioreactors utilize naturally occurring microbial communities housed within a controlled environment. Contaminated water is channeled through these systems, allowing the resident microbial communities to degrade the antibiotics present. This approach leverages the power of natural degradation processes within a managed setting, offering a potential solution for wastewater treatment. However, the effectiveness and scalability of constructed wetlands and bioreactors for broader environmental remediation efforts require further investigation [76-78].

Membrane technology is a new approach to separation method that includes selectively permeable membranes with a wide range of applications for removing antibiotics from water sources. Membrane technology is classified into three groups depending on their driving forces: low-pressure (microfiltration, ultrafiltration, and distillation), high-pressure (nanofiltration, and reverse osmosis), and osmotic pressure (forward osmosis, electrodialysis, and liquid membrane). Membrane filtration is a physical technique that does not require any chemical additives and provides a high degree of separation. Also, this method is environmentally friendly, offers good selective filtration,

and has small space requirements. For example, in one study, a tetracycline hydrochloride antibiotic was found to be filtered by 89% in a treatment process with a sulfated cellulose nanocrystal composite membrane [79, 80]. In another study, a two-stage reverse osmosis membrane filtration system was examined for pig farm wastewater treatment. The presence of sixteen different target antibiotic resistance genes, which accounted for 72.64% of the total antibiotic resistance genes in pig farm wastewater, was monitored at each stage of the membrane filtration process. After the integrated membrane filtration process, it was reported that more than 99.02% of total contaminants and 99.79% of antibiotic-resistant genes were filtered out of the tested effluents [81]. However, this technology does not remove or degrade the pollutant. The process only transfers the contaminants to a new phase (membrane), where they accumulate in a denser form within the membrane filter. As a result of the small size of the antibiotic molecules and the tendency of other contaminants to clog the pores, the membrane module needs to be changed frequently, incurring an extra maintenance cost [65, 79, 82].

The emergence of enhanced degradation techniques represents a significant step forward in combating antibiotic contamination in the environment. Techniques such as microbial augmentation, enzyme-based degradation, and advanced treatment systems offer promising solutions for accelerating antibiotic removal and mitigating their long-term environmental impact. However, each technique presents its own limitations and requires careful consideration. Ultimately, a multifaceted approach combining responsible antibiotic use, enhanced degradation techniques, and ongoing research and development is crucial to ensure the continued effectiveness of antibiotics and protect the health of our planet [83-85].

In recent years, the electrocoagulation process has emerged as a promising technology. With low sludge production and low treatment costs, it effectively removes a wide range of contaminants from water and wastewater [86, 87, 88]. Electrocoagulation is a new approach for the removal of pharmaceutical compounds, including antibiotics, from water and wastewater. Electrocoagulation offers the advantages of both traditional chemical coagulation and electrochemical methods [89-91]. This process involves immersing iron or aluminum electrodes into a wastewater-containing electrolytic solution and applying direct current. The coagulant is generated through the oxidation of the anode and simultaneously produces hydroxyl ions and hydrogen gas at the cathode. The gases generated at the electrodes cause a flotation effect, which separates contaminants from the floc-foam layer on the water surface. The generation of metal hydroxide from the dissolved metal cations combines with the hydroxyl ions to form metal hydroxide. Ultimately, it removes pollutants in the wastewater through complexation or electrostatic attraction. The generation of $\text{Fe}(\text{OH})_n(\text{s})$ can be divalent or trivalent. It is strongly related to the water's pH and electrolyte concentration, so the optimal pH of the water must be maintained. Electrocoagulation has been found to be efficient in removing pharmaceutical compounds, including antibiotics, from water and wastewater [92]. For instance, a study reported that electrocoagulation using an iron electrode was effective in degrading 100% of tetracycline antibiotic from water in 15 minutes, with an initial pH of 4.3, a current density of 4.17 A/m^2 , and a conductivity of $1000 \text{ }\mu\text{S/cm}$ [93]. Another study reported that, in comparison to an iron anode, an aluminum electrode was capable of removing 99.8% of 10 mg/L TC within the first 20 minutes under optimized parameters with a 9 V voltage and 2 cm electrode spacing. This was in contrast to the 83.8% removal rate observed for the iron electrode in the same period [91]. However, energy consumption plays a vital role in the electrocoagulation method. The energy consumption is related to the electric current and applied voltage, and the mass of iron electrodes dissolved in the solution is described by Faraday's law. Therefore, optimizing the operating conditions, such as the electrode

material, current density, pH, and electrolyte concentration, is crucial to achieving efficient and cost-effective removal of pharmaceutical compounds from water and wastewater [94-97].

Due to recent nanotechnology and green chemistry developments, photocatalysis is a potential approach for degrading pharmaceutical contaminants. Photocatalysis, a novel method in wastewater treatment, has shown significant potential for reducing antibiotic residues. Hence, advanced oxidation processes such as photocatalysis, which provide the possibility of total mineralization of organic compounds via the in situ production of hydroxyl radicals, which are strong oxidants that unselectively oxidize organic molecules, have been adopted as an alternative to water remediation [98, 99]. In the photocatalysis method, antibiotic molecules are first adsorbed to the surface of the material used as photocatalysts. Antibiotic molecules adsorbed on the surface of the photocatalyst degrade under the influence of light absorbed by the photocatalyst. This allows antibiotic molecules to be converted into simpler and harmless components. Photocatalytic materials are generally active at specific wavelengths, such as ultraviolet (UV) or visible light. Consequently, semiconductor compounds or metal-organic frameworks (MOFs) are generally preferred as photocatalysts. In recent years, visible light active semiconductors such as Cu_2O [100], WO_3 [101], BiVO_4 [102], Fe_2O_3 [103], $\text{g-C}_3\text{N}_4$ [104, 105], have been widely used as photocatalysts. Metal-organic frameworks (MOFs) are highly porous structures with customizable functions. Due to these properties, they can be used to adsorb and degrade specific antibiotics [106]. TiO_2 semiconductor, which is often used as a photocatalyst by researchers in recent years, has been reported to degrade 0.5 mg/L oxytetracycline antibiotic 100% in eighty minutes under natural sunlight [107, 108]. Another widely used semiconductor, Bi_2WO_4 , was used to reduce the antibiotic levofloxacin. This study varied the catalyst dose and levofloxacin concentration to determine the optimum degradation conditions. As a result of the experimental studies, 0.4 g/L Bi_2WO_4 was used for 20 mg/L levofloxacin concentration, and the degradation efficiency was 100%. In the further study, the levofloxacin dose varied in the 10-40 mg/L range for 0.4 g/L Bi_2WO_4 concentration. With increasing levofloxacin dose, the degradation rate was found to decrease from 98% to 49% [109]. The effectiveness of photocatalytic methods in reducing antibiotics depends on the properties of the photocatalyst used, the processing conditions (e.g., light intensity and wavelength, pH value of the solution), and the chemical structures of the antibiotic molecules. Therefore, the process must be optimized and studied carefully to achieve the best results [98].

IV. CONCLUSIONS

The environmental impact of antibiotics presents a complex challenge demanding a multifaceted response. While existing degradation techniques play a vital role, the limitations they present necessitate a focus on innovation. The development of novel materials like engineered nanoparticles and biochar, coupled with exploration of unconventional degradation mechanisms, holds tremendous promise for the future of antibiotic remediation. By fostering collaborative research efforts and prioritizing these innovative approaches, we can safeguard our environment from the deleterious effects of antibiotic contamination. Ultimately, our collective well-being hinges on securing a sustainable future where antibiotics remain effective tools in the fight against infectious diseases while ensuring the health of the ecosystems upon which we all depend.

ACKNOWLEDGMENT

This review is a part of Pamukkale DOSAP project which were held for Post-Doc studies of Duygu Takanoglu Bulut (PhD) and Özkur Kuran (PhD).

REFERENCES

1. Gothwal R, Shashidhar T (2015) Antibiotic Pollution in the Environment: A Review. *Clean Soil Air Water* 43: 479-489. <https://doi.org/10.1002/clen.201300989>
2. Cycoń M, Mroziak A, Piotrowska-Seget Z (2019) Antibiotics in the Soil Environment—Degradation and Their Impact on Microbial Activity and Diversity. *Frontiers in Microbiology* 10:338 <https://doi.org/10.3389/fmicb.2019.00338>
3. Zhang X, Xu Y, Liu Y, Wei Y, Lan F, Wang R, Yang Y, Chen J (2024) Research progress and trend of antibiotics degradation by electroactive biofilm: A review. *Journal of Water Process Engineering* 58:10846. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2024.104846>
4. Yang Q, Gao Y, Ke J, Show P L, Ge Y, Liu Y, Guo R, Chen J (2021) Antibiotics: An overview on the environmental occurrence, toxicity, degradation, and removal methods. *Bioengineered* 12(1), 7376–7416. <https://doi.org/10.1080/21655979.2021.1974657>
5. Kümmerer K (2009) Antibiotics in the aquatic environment—a review—Part, I. *Chemosphere* 75:417–434. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2008.11.086>
6. Mwangi J, Hao X, Lai R, Zhang Z (2019) Antimicrobial peptides: new hope in the war against multidrug resistance. *Zoological Research* 40:488-505. <https://doi.org/10.24272/j.issn.2095-8137.2019.062>
7. Zhao Y, Chen Z, Chen Y, Xu J, Li J, Jiang X (2013) Synergy of non-antibiotic drugs and pyrimidinethiol on gold nanoparticles against superbugs. *Journal of the American Chemical Society* 135(35):12940-12943. <https://doi.org/10.1021/ja4058635>
8. Schneider E, Reyes-Ortega F, Velkov T, Li J (2017) Antibiotic-non-antibiotic combinations for combating extremely drug-resistant Gram-negative 'superbugs'. *Essays in biochemistry* 61(1):115-125. <https://doi.org/10.1042/EBC20160058>
9. Ramalingam A (2015) History of Antibiotics and Evolution of Resistance. *Research Journal of Pharmacy and Technology* 8:1719-1724. <https://doi.org/10.5958/0974-360X.2015.00309.1>
10. Koluman A, Dikici A (2013) Antimicrobial resistance of emerging foodborne pathogens: Status quo and global trends. *Critical Reviews in Microbiology* 39(1):57–69. <https://doi.org/10.3109/1040841X.2012.691458>
11. Pramanik A, Jones S, Pedraza F, Vangara A, Sweet C, Williams M, Ruppa-Kasani V, Risher S, Sardar D, Ray P (2017) Fluorescent, Magnetic Multifunctional Carbon Dots for Selective Separation, Identification, and Eradication of Drug-Resistant Superbugs. *ACS Omega* 2:554-562. <https://doi.org/10.1021/acsomega.6b00518>
12. Gao Y, Pramanik A, Patibandla S, Gates K, Hill G, Ignatius A, Ray P (2020) Development of Human Host Defense Antimicrobial Peptide-Conjugated Biochar Nanocomposites for Combating Broad-Spectrum Superbugs. *ACS applied bio materials* 3(11):7696-7705. <https://doi.org/10.1021/acsbm.0c00880.s001>
13. Helfand M (2008) β -lactams against emerging 'superbugs': progress and pitfalls. *Expert Review of Clinical Pharmacology* 1:559-571. <https://doi.org/10.1586/17512433.1.4.559>
14. Dominguez D, Meza-Rodriguez S (2019) Development of antimicrobial resistance: future challenges. *Pharmaceuticals and Personal Care Products: Waste Management and Treatment Technology*, 1st edn. Butterworth-Heinemann, ss 383-408. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-816189-0.00016-0>
15. Jones L, Howe R (2014) Microbial Resistance and Superbugs. In: Steven LP, David WW, Randle J, Tracey C. (eds) *Biofilms in infection prevention and control*, 1st edn. Academic Press, pp. 257-285. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-397043-5.00015-3>
16. Bonatelli M, Oliveira L, Pinto T (2020) Superbugs Among Us: Who They Are and What Can You Do to Help Win the Fight?. *Front. Young Minds.* 8:5. <https://doi.org/10.3389/frym.2020.00005>
17. Rashid M, Tariq P, Rashid H, Ali Z, Andleeb S, Gul A, Ozturk M, Altay V (2020) Superbugs, silver bullets, and new battlefields. *Biodiversity and Biomedicine* 81-106. <https://doi.org/10.1016/b978-0-12-819541-3.00006-2>
18. Velkov T, Zhu C, Haddleton D, Li J (2017) Novel Antimicrobial Peptides: Targeting Wound Infections Caused by 'Superbugs' Resistant to All Current Antibiotics. In: Shiffman, M., Low, M. (eds) *Burns, Infections and Wound Management. Recent Clinical Techniques, Results, and Research in Wounds*, vol 2. Springer, Cham. pp. 203-211. https://doi.org/10.1007/15695_2017_34

19. Ghosh S, et al (2023) Recent progress on the remediation of metronidazole antibiotic as emerging contaminant from water environments using sustainable adsorbents: a review. *Journal of Water Process Engineering* 51:103405. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2022.103405>
20. Bodus B, O'Malley K, Dieter G, Gunawardana C, McDonald W (2024) Review of emerging contaminants in green stormwater infrastructure: Antibiotic resistance genes, microplastics, tire wear particles, PFAS, and temperature. *Science of The Total Environment* 906:167195. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2023.167195>
21. Haider R (2023) Penicillin and the antibiotics revolution global history. *Asian Journal of Pharmaceutical Research* 13(1):55–62. <https://doi.org/10.52711/2231-5691.2023.00011>
22. Mahmud F, et al (2024) Antibiotic-contaminated wastewater treatment and remediation by electrochemical advanced oxidation processes (EAOPs). *Groundwater for Sustainable Development* 25:101181. <https://doi.org/10.1016/j.gsd.2024.101181>
23. Fallahzadeha RA, et al (2020) Investigating the effect of photo-electro oxidation process modified with activated carbon bed as a porous electrode on amoxicillin removal from aqueous solutions. *Desalination and Water Treatment* 185:185–195. <https://doi.org/10.5004/dwt.2020.25400>
24. WHO, 2019b (2019) WHO report on surveillance of antibiotic consumption [www Document]. URL. <https://www.who.int/publications/i/item/who-report-on-surveillance-of-antibiotic-consumption> Accessed 25 April.
25. Machowska A, Stålsby Lundborg C (2019) Drivers of Irrational Use of Antibiotics in Europe. *International Journal of Environmental Research and Public Health* 16(1):27. <https://doi.org/10.3390/ijerph16010027>
26. Rzymiski P, Gwenzi W, Poniedzialek B, Mangul S, Fal A (2024) Climate warming, environmental degradation and pollution as drivers of antibiotic resistance. *Environmental Pollution* 346:123649 <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2024.123649>
27. Conde-Cid M, Núñez-Delgado A, Fernández-Sanjurjo MJ, Álvarez-Rodríguez E, Fernández-Calviño D, Arias-Estévez M (2020) Tetracycline and Sulfonamide Antibiotics in Soils: Presence, Fate and Environmental Risks. *Processes* 8 (11):1479. <https://doi.org/10.3390/pr8111479>
28. Yang Q, Gao Y, Ke J, Show PL, Ge Y, Liu Y, et al (2021) Antibiotics: An overview on the environmental occurrence, toxicity, degradation, and removal methods. *Bioengineered* 12(1):7376–7416. <https://doi.org/10.1080/21655979.2021.1974657>
29. Lyu J, Yang L, Zhang L, Ye B, Wang L (2020) Antibiotics in soil and water in China—a systematic review and source analysis. *Environmental Pollution* 266:115147. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2020.115147>
30. Zhang QQ, Ying GG, Pan CG, Liu YS, Zhao JL (2015) Comprehensive evaluation of antibiotics emission and fate in the river basins of China: source analysis, multimedia modeling, and linkage to bacterial resistance. *Environ Sci Technol* 49(11):6772–6782. <https://doi.org/10.1021/acs.est.5b00729>
31. Wu J, Wang J, Li Z, Guo S, Li K, Xu P, Ok YS, Jones DL, Zou J (2022) Antibiotics and antibiotic resistance genes in agricultural soils: a systematic analysis. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology* 53(7):847-864. <https://doi.org/10.1080/10643389.2022.2094693>
32. Zhao Y, Yang QE, Zhou X, Wang FH, Muurinen J, Virta MP, et al (2020) Antibiotic resistome in the livestock and aquaculture industries: Status and solutions. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology* 51(19):2159–2196. <https://doi.org/10.1080/10643389.2020.1777815>
33. Jin C, Wei S, Sun R, et al (2020) The Forms, Distribution, and Risk Assessment of Sulfonamide Antibiotics in the Manure–Soil–Vegetable System of Feedlot Livestock. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology* 105:790–797. <https://doi.org/10.1007/s00128-020-03010-9>
34. Gu J, Chen C, Huang X, Mo J, Xie Q, Zeng Q (2021) Occurrence and risk assessment of tetracycline antibiotics in soils and vegetables from vegetable fields in Pearl River Delta, South China. *Science of The Total Environment* 776:145959. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.145959>
35. Li M, Yang L, Yen H, Zhao F, Wang X, Zhou T, Feng Q, Chen L (2023) Occurrence, spatial distribution and ecological risks of antibiotics in soil in urban agglomeration. *Journal of Environmental Sciences* 125:678–690. <https://doi.org/10.1016/j.jes.2022.03.029>
36. Zhao F, Chen L, Yang L, Sun L, Li S, Li M, Feng Q (2020) Effects of land use and rainfall on sequestration of veterinary antibiotics in soils at the hillslope scale. *Environmental Pollution* 260:114112. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2020.114112>
37. Moles S, Gozzo S, Ormad MP, Mosteo R, Gómez J, Laborda F, Szpunar J (2022) Long-term study of antibiotic presence in Ebro river basin (Spain): identification of the emission sources. *Water* 14(7):1033. <https://doi.org/10.3390/w14071033>
38. Bilal M, Mehmood S, Rasheed T, Iqbal HMN (2020) Antibiotics traces in the aquatic environment: persistence and adverse environmental impact. *Current Opinion in Environmental Science & Health* 13:68–74. <https://doi.org/10.1016/j.coesh.2019.11.005>

39. Ma N, Tong L, Li Y, Yang C, Tan Q, He J (2022) Distribution of antibiotics in lake water-groundwater - sediment system in Chenhu Lake area. *Environmental Research* 204(C):112343. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2021.112343>
40. Li F, Chen L, Chen W, Bao Y, Zheng Y, Huang B, Mu Q, Wen D, Feng C (2020) Antibiotics in coastal water and sediments of the East China Sea: distribution, ecological risk assessment and indicators screening. *Marine Pollution Bulletin* 151:110810. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2019.110810>
41. Xu L, Zhang H, Xiong P, Zhu Q, Liao C, Jiang G (2021) Occurrence, fate, and risk assessment of typical tetracycline antibiotics in the aquatic environment: a review. *Science of The Total Environment* 753:141975. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.141975>
42. Jia WL, Song C, He LY, Wang B, Gao FZ, Zhang M, Ying GG (2023) Antibiotics in soil and water: Occurrence, fate, and risk. *Current Opinion in Environmental Science & Health* 32:100437. <https://doi.org/10.1016/j.coesh.2022.100437>
43. Sutandhio S, Alimsardjono L, Wasito E (2018) Antimikroba: Magic Bullet Versus Superbugs. *Jurnal Widya Medika* 4(1):38-43.
44. Jadhav P, Dabhade M, Girish K (2013) Superbugs: Challenge to Medicinal Chemistry. *International journal of pharma and bio sciences* 4(4):230-236.
45. Baral B, Mozafari M (2020) Strategic Moves of "Superbugs" Against Available Chemical Scaffolds: Signaling, Regulation, and Challenges. *ACS pharmacology & translational science* 3(3):373-400. <https://doi.org/10.1021/acsptsci.0c00005>
46. McKendry R (2012) Nanomechanics of superbugs and superdrugs: new frontiers in nanomedicine. *Biochemical Society transactions* 40(4):603-608. <https://doi.org/10.1042/BST20120082>
47. Alpert P (2017) Superbugs: Antibiotic Resistance Is Becoming a Major Public Health Concern. *Home Health Care Management Practice* 29:130-133. <https://doi.org/10.1177/1084822316659285>
48. Bassegoda A, Ivanova K, Ramon E, Tzanov T (2018) Strategies to prevent the occurrence of resistance against antibiotics by using advanced materials. *Applied Microbiology and Biotechnology* 102:2075-2089. <https://doi.org/10.1007/s00253-018-8776-0>
49. OECD (2018) Stemming the Superbug Tide: Just A Few Dollars More. *OECD Health Policy Studies*, OECD Publishing <https://doi.org/10.1787/9789264307599-en> Accessed 25 May 2024.
50. Martínez J (2009) Environmental pollution by antibiotics and by antibiotic resistance determinants. *Environmental pollution* 157(11):2893-902. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2009.05.051>
51. Baquero F, Martínez J, Cantón R (2008) Antibiotics and antibiotic resistance in water environments. *Current opinion in biotechnology* 19(3):260-265. <https://doi.org/10.1016/j.copbio.2008.05.006>
52. Serwecińska L (2020) Antimicrobials and Antibiotic-Resistant Bacteria: A Risk to the Environment and to Public Health. *Water* 12(12):3313. <https://doi.org/10.3390/w12123313>
53. Keen P, Patrick D (2013) Tracking Change: A Look at the Ecological Footprint of Antibiotics and Antimicrobial Resistance. *Antibiotics* 2:191-205. <https://doi.org/10.3390/antibiotics2020191>
54. Kümmerer K (2004) Resistance in the environment. *The Journal of antimicrobial chemotherapy* 54(2):311-320. <https://doi.org/10.1093/JAC/DKH325>
55. Sanderson H, Fricker C, Brown R, Majury A, Liss S (2016) Antibiotic resistance genes as an emerging environmental contaminant. *Environmental Reviews* 24:205-218. <https://doi.org/10.1139/ER-2015-0069>
56. Pruden A, Larsson DGJ, Amézquita A, Collignon P, Brandt KK, Graham WD, Lazorchak JM, Suzuki S, Silley P, Snape JR, Topp E, Zhang T, Zhu YG (2013) Management Options for Reducing the Release of Antibiotics and Antibiotic Resistance Genes to the Environment. *Environmental Health Perspectives* 121:878-885. <https://doi.org/10.1289/ehp.1206446>
57. Bungau S, Tit DM, Behl T, Aleya L, Zaha DC (2021) Aspects of excessive antibiotic consumption and environmental influences correlated with the occurrence of resistance to antimicrobial agents. *Current Opinion in Environmental Science & Health* 19:100224. <https://doi.org/10.1016/j.coesh.2020.10.012>
58. Larson E (2007) Community factors in the development of antibiotic resistance. *Annual review of public health* 28:435-447. <https://doi.org/10.1146/ANNUREV.PUBLHEALTH.28.021406.144020>
59. Kim S, Aga D (2007) Potential Ecological and Human Health Impacts of Antibiotics and Antibiotic-Resistant Bacteria from Wastewater Treatment Plants. *Journal of Toxicology and Environmental Health Part B* 10:559 - 573. <https://doi.org/10.1080/15287390600975137>
60. Yu X, Sharma V, Li H (2019) Environmental Antibiotics and Antibiotic Resistance: From Problems to Solutions. *Frontiers of Environmental Science & Engineering* 13(3):47. <https://doi.org/10.1007/s11783-019-1137-0>
61. WHO (2017) 'One Health'. https://www.who.int/health-topics/one-health#tab=tab_1 Accessed 28 May 2024.
62. Mora-Gamboa MPC, Rincón-Gamboa SM, Ardila-Leal LD, Poutou-Piñales RA, Pedroza-Rodríguez AM, Quevedo-Hidalgo BE (2022) Impact of Antibiotics as Waste, Physical, Chemical, and Enzymatical Degradation: Use of Laccases. *Molecules* 27:4436. <https://doi.org/10.3390/molecules27144436>

63. Pan M, Chu M (2016) Adsorption and degradation of five selected antibiotics in agricultural soil. *Science of the Total Environment* 545-546:48-56. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2015.12.040>
64. Ezzariai A, Hafidi M, Khadra A, Aemig Q, El Fels L, Barret M, Merlina G, Patureau D, Pinelli E (2018) Human and veterinary antibiotics during composting of sludge or manure: Global perspectives on persistence, degradation, and resistance genes. *Journal of Hazardous Materials* 359:465-481. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2018.07.092>
65. Can L, Li T, Liming Z, Weiqian T, Lanqing M (2021) A Review of the Distribution of Antibiotics in Water in Different Regions of China and Current Antibiotic Degradation Pathways. *Frontiers in Environmental Science* 9:692298. <https://doi.org/10.3389/fenvs.2021.692298>
66. Mao F, Liu X, Wu K, et al (2018) Biodegradation of sulfonamides by *Shewanella oneidensis* MR-1 and *Shewanella* sp. strain MR-4. *Biodegradation* 29:129-140. <https://doi.org/10.1007/s10532-017-9818-5>
67. Liyanage G Y, Manage P M (2018) Removal of Ciprofloxacin (CIP) by bacteria isolated from hospital effluent water and identification of degradation pathways. *International Journal Of Medical, Pharmacy And Drug Research* 2(3):37-47. <https://dx.doi.org/10.22161/ijmpd.2.3.1>
68. Sun M, Luo Y, Teng Y, Jia Z, Li Z, Deng S (2013) Remediation of polycyclic aromatic hydrocarbon and metal-contaminated soil by successive methyl- β -cyclodextrin-enhanced soil washing-microbial augmentation: a laboratory evaluation. *Environmental Science and Pollution Research* 20:976-986. <https://doi.org/10.1007/s11356-012-1064-0>
69. Ye M, Sun M, Wan J, Fang G, Li H, Hu F, Jiang X, Kengara F (2015) Enhanced soil washing process for the remediation of PBDEs/Pb/Cd-contaminated electronic waste site with carboxymethyl chitosan in a sunflower oil-water solvent system and microbial augmentation. *Environmental Science and Pollution Research*, 22:2687-2698. <https://doi.org/10.1007/s11356-014-3518-z>
70. Haslmayr H, Meißner S, Langella F, Baumgarten A, Geletneky J (2014) Establishing best practice for microbially aided phytoremediation. *Environmental Science and Pollution Research* 21:6765-6774. <https://doi.org/10.1007/s11356-013-2195-7>
71. Chmelová D, Ondrejovič M, Miertuš S (2024) Laccases as Effective Tools in the Removal of Pharmaceutical Products from Aquatic Systems. *Life* 14(2):230. <https://doi.org/10.3390/life14020230>
72. Becker D, Giustina S V D, Rodriguez-Mozaz S, et al (2016) Removal of antibiotics in wastewater by enzymatic treatment with fungal laccase – Degradation of compounds does not always eliminate toxicity. *Bioresource Technology* 219:500-509. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2016.08.004>
73. Bilal M, Ashraf S, Barceló D, Iqbal H (2019) Biocatalytic degradation/redefining "removal" fate of pharmaceutically active compounds and antibiotics in the aquatic environment. *The Science of the total environment* 691:1190-1211. <https://doi.org/10.1016/J.SCITOTENV.2019.07.224>
74. Yang, L, Hu D, Liu H, Wang X, Liu Y, Xia Q, Deng S, Hao Y, Jin Y, Xie M (2021) Biodegradation pathway of penicillins by β -lactamase encapsulated in metal-organic frameworks. *Journal of hazardous materials* 414:125549. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2021.125549>
75. Chen Z, Liu X, Chen L, Han Y, Shen Y, Chen B, Wang M (2023) Deglycosylation Inactivation Initiated by a Novel Periplasmic Dehydrogenase Complex Provides a Novel Strategy for Eliminating the Recalcitrant Antibiotic Kanamycin. *Environmental science & technology* 57(10):4298-4307. <https://doi.org/10.1021/acs.est.2c09565>
76. Chen J, Wei X, Liu Y, Ying G, Liu S, He L, Su H, Hu L, Chen F, Yang Y (2016) Removal of antibiotics and antibiotic resistance genes from domestic sewage by constructed wetlands: Optimization of wetland substrates and hydraulic loading. *The Science of the total environment* 565:240-248. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.04.176>
77. Chen J, Ying G, Wei X, Liu Y, Liu S, Hu L, He L, Chen Z, Chen F, Yang Y (2016) Removal of antibiotics and antibiotic resistance genes from domestic sewage by constructed wetlands: Effect of flow configuration and plant species. *The Science of the total environment* 571:974-82. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.07.085>
78. Liu X, Guo X, Liu Y, Lu S, Xi B, Zhang J, Wang Z, Bi B (2019) A review on removing antibiotics and antibiotic resistance genes from wastewater by constructed wetlands: Performance and microbial response. *Environmental pollution* 254 Pt A, 112996. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2019.112996>
79. Zhang X, Cai T, Zhang S, Hou J, Cheng L, Chen W, Zhang Q (2024) Contamination distribution and non-biological removal pathways of typical tetracycline antibiotics in the environment: A review. *Journal of Hazardous Materials* 463:132862. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2023.132862>
80. Palacio DA, Becerra Y, Urbano BF, Rivas BL (2020) Antibiotics removal using a chitosan-based polyelectrolyte in conjunction with ultrafiltration membranes. *Chemosphere* 258:127416. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.127416>
81. Liang C, Wei D, Zhang A, Ren Q, Shi J, Liu L (2021) Removal of antibiotic resistance genes from swine wastewater by membrane filtration treatment. *Ecotoxicology and Environmental Safety* 210:111885. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2020.111885>

82. Homem V, Santos L (2011) Degradation and removal methods of antibiotics from aqueous matrices-A review. *Journal of Environmental Management* 92(10):2304-2347. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2011.05.023>
83. Ganiyu S, Hullebusch E, Cretin M, Esposito G, Oturan M (2015) Coupling of membrane filtration and advanced oxidation processes for removal of pharmaceutical residues: A critical review. *Separation and Purification Technology*, 156:891-914. <https://doi.org/10.1016/J.SEPPUR.2015.09.059>
84. Wang J, Zhuan R (2019) Degradation of antibiotics by advanced oxidation processes: An overview. *The Science of the total environment* 701:135023. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.135023>
85. Li J, Ren S, Qiu X, Zhao S, Wang R, Wang Y (2022) Electroactive Ultrafiltration Membrane for Simultaneous Removal of Antibiotic, Antibiotic Resistant Bacteria, and Antibiotic Resistance Genes from Wastewater Effluent. *Environmental science & technology* 56(21):15120-15129. <https://doi.org/10.1021/acs.est.2c00268>
86. Attour A, Touati M, Tlili M, Ben Amor M, Lapicque F, Leclerc JP (2014) Influence of operating parameters on phosphate removal from water by electrocoagulation using aluminum electrodes. *Separation and Purification Technology* 123:124–129. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2013.12.030>
87. Griche NB, Attour A, Mostefa MP, Guesmi S, Tlili M, Lapicque F (2019) Fluoride removal from water by electrocoagulation: effect of the type of water and the experimental parameters. *Electrochimica Acta* 316:257–265. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2019.05.130>
88. Mokni S, Tlili M, Jedidi N, Hassen A (2022) Applicability of electrocoagulation process to the treatment of Ofloxacin and Chloramphenicol in aqueous media: Removal mechanism and antibacterial activity. *Journal of Water Process Engineering* 49:103080. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2022.103080>
89. Shahedi A, Darban AK, Taghipour F, Jamshidi-Zanjani A (2020) A review on industrial wastewater treatment via electrocoagulation processes. *Current Opinion in Electrochemistry* 22:154–169. <https://doi.org/10.1016/j.coelec.2020.05.009>
90. Al-Raad AA, Hanafiah MM (2021) Removal of inorganic pollutants using electrocoagulation technology: a review of emerging applications and mechanisms. *Journal of Environmental Management* 300:113696. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2021.113696>
91. Oladipo AA, Mustafa FS, Ezugwu ON, Gazi M (2022) Efficient removal of antibiotic in single and binary mixture of nickel by electrocoagulation process: Hydrogen generation and cost analysis. *Chemosphere* 300:134532. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2022.134532>
92. Saad MS, Balasubramaniam L, Wirzal MDH, Abd Halim NS, Bilad MR, Md Nordin NAH, Adi Putra Z, Ramli FN (2020) Integrated Membrane–Electrocoagulation System for Removal of Celestine Blue Dyes in Wastewater. *Membranes* 10(8):184. <https://doi.org/10.3390/membranes10080184>
93. Lu J, Zhang W, Zhang X, Si G, Zhang P, Li B, Su R, Gao X (2021) Efficient removal of Tetracycline-Cu complexes from water by electrocoagulation technology. *Journal of Cleaner Production* 289:125729. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.125729>
94. Alam R, Sheob M, Saeed B, Khan SU, Shirinkar M, Frontistis Z, Basheer F, Farooqi IH (2021) Use of Electrocoagulation for Treatment of Pharmaceutical Compounds in Water/Wastewater: A Review Exploring Opportunities and Challenges. *Water* 13(15):2105. <https://doi.org/10.3390/w13152105>
95. Ensano B, Borea L, Naddeo V, Belgiorno V, Luna M, Balakrishnan M, Ballesteros F (2019) Applicability of the electrocoagulation process in treating real municipal wastewater containing pharmaceutical active compounds. *Journal of hazardous materials* 361:367-373. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2018.07.093>
96. Butler E, Hung YT, Yeh RYL, Suleiman Al Ahmad M (2011) Electrocoagulation in Wastewater Treatment. *Water* 3(2):495-525. <https://doi.org/10.3390/w3020495>
97. Baran W, Adamek E, Jajko M, Sobczak A (2018) Removal of veterinary antibiotics from wastewater by electrocoagulation. *Chemosphere* 194:381-389. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.11.165>
98. Benjamin OO, Busisiwe NZ, Babatunde AK, Luthando T, Gbenga MP, Nonhlangabezo M, Minghua Z, Omotayo AA (2020) Solar photoelectrocatalytic degradation of ciprofloxacin at a FTO/BiVO₄/MnO₂ anode: Kinetics, intermediate products and degradation pathway studies. *Journal of Environmental Chemical Engineering* 8:103607. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2019.103607>
99. Peleyeju MG, Arotiba OA (2018) Recent trend in visible-light photoelectrocatalytic systems for degradation of organic contaminants in water/wastewater. *Environ. Sci. Water Res. Technol.* 4:1389–1411. <https://doi.org/10.1039/C8EW00276B>
100. Vinoth V, Sivasankar T, Asiri AM, Wu JJ, Kaviyaran K, Anandan S (2018) Photocatalytic and photoelectrocatalytic performance of sonochemically synthesized Cu₂O@TiO₂ heterojunction nanocomposites. *Ultrason Sonochem* 51:223–229. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2018.10.022>
101. Martins AS, Cordeiro-Junior PJM, Bessegato GG, Carneiro JF, Zanoni MVB, de V. Lanza MR (2019) Electrodeposition of WO₃ on Ti substrate and the influence of interfacial oxide layer generated in situ: a photoelectrocatalytic degradation of propyl paraben. *Appl Surf Sci* 464:664–672. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.09.054>

102. Liu H, Yang W, Wang L, Hou H, Gao F (2017) Electrospun BiVO₄ nanobelts with tailored structures and their enhanced photocatalytic/photoelectrocatalytic activities. *Cryst Eng Comm* 19:6252–6258. <https://doi.org/10.1039/C7CE01478C>
103. Zhang M, Pu W, Pan S, Okoth OK, Yang C, Zhang J (2015) Photoelectrocatalytic activity of liquid phase deposited α -Fe₂O₃ films under visible light illumination. *J Alloys Compd* 648:719–725. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2015.07.026>
104. Reddy KR, Reddy CV, Nadagouda MN, Shetti NP, Jaesool S, Aminabhavi TM (2019) Polymeric graphitic carbon nitride (g-C₃N₄)-based semiconducting nanostructured materials: synthesis methods, properties and photocatalytic applications. *J Environ Manage* 238:25–40. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2019.02.075>
105. Mishra A, Mehta A, Basu S, Shetti NP, Reddy KR, Aminabhavi TM (2019) Graphitic carbon nitride (g-C₃N₄)-based metal-free photocatalysts for water splitting: a review. *Carbon* 149:693–721. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2019.04.104>
106. Li Y, Zhang C, Zhao G, Su P, Wang J, et al (2024) A critical review on antibiotics removal by persulfate-based oxidation: Activation methods, catalysts, oxidative species, and degradation routes. *Process Safety and Environmental Protection* 187:622-643. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2024.05.001>
107. Zhu K, Li X, Chen Y, Huang Y, Yang Z, Guan G, Yan K (2024) Recent advances on the spherical metal oxides for sustainable degradation of antibiotics. *Coordination Chemistry Reviews* 510:215813. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2024.215813>
108. Singh J, Palsaniya S, Soni RK (2020) Mesoporous dark brown TiO₂ spheres for pollutant removal and energy storage applications. *Applied Surface Science* 527:146796. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2020.146796>
109. Liu R, Shi Y, Lin L, Wang Z, Liu C, Bi J, Hou Y, Lin S, Wu L (2022) Surface Lewis acid sites and oxygen vacancies of Bi₂WO₆ synergistically promoted photocatalytic degradation of levofloxacin. *Applied Surface Science* 605:154822. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2022.154822>