



e-ISSN: 2149-3367

e-ISSN: 2149-3367

CİLT / VOLUME: XXV

SAYI / NUMBER: 2

NİSAN / APRIL 2025

**FEN
ve
MÜHENDİSLİK
BİLİMLERİ DERGİSİ**

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

**Afyon Kocatepe Üniversitesi
FEN ve MÜHENDİSLİK
BİLİMLERİ DERGİSİ**

Afyon Kocatepe University
Journal of Science and
Engineering



<https://dergipark.org.tr/tr/pub/akufemubid>

<https://dergipark.org.tr/tr/pub/akufemubid>

AFYON KOCATEPE ÜNİVERSİTESİ
FEN VE MÜHENDİSLİK
BİLİMLERİ
DERGİSİ

Afyon Kocatepe University
Journal of Science and Engineering

Cilt / Volume 25
Sayı / Number 2

e – ISSN: 2149-3367

NİSAN 2025

APRIL 2025

Dergi Hakkında

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

Eski adıyla “Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi”, 1999 yılında yılda 2 sayı olarak Türkçe ve İngilizce makalelerle yayın hayatına başlamıştır. Ocak 2013’ten itibaren isim değiştirerek “Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen ve Mühendislik Bilimleri Dergisi” olarak yayın hayatına devam etmiştir. Makale değerlendirme sürecinin şeffaflaştırılması ve optimizasyonu için Şubat 2013 itibarıyla çevrimiçi makale değerlendirme ve takip sistemi uygulamaya alınmıştır. Ocak 2015 itibaren yazarların başvuru işlemlerinin kolaylaştırılması, değerlendirme sürecindeki çalışmaların olabildiğince şeffaf takip edebilmesi, yazar ve editöryal ekip arasındaki iletişimin daha etkin kullanılabilmesi, yayımlanma sürecindeki düzenleme işlemlerinin kolaylaştırılması, okuyucuların yayımlanan makalelere daha kolay ulaşma imkânları gibi avantajlar sağlayan elektronik dergi (e-ISSN: 2149-3367) olarak yayımlanmaktadır. 2015 yılından itibaren yayımlanan sayılarla birlikte TRDizin’de (TÜBİTAK-ULAKBİM) indekslenerek mühendislik ve temel bilimler konularında makaleler yayınlamaya devam etmektedir. Ocak 2020 yılından itibaren AKÜ FEMÜBİD yılda 6 sayı (Şubat, Nisan, Haziran, Ağustos, Ekim ve Aralık) olarak Türkçe ve İngilizce makaleleri Dergi Park aracılığıyla online olarak kabul etmektedir.

Makale göndermek isteyen yazarlarımız, dergi internet sayfamızdan (<https://dergipark.org.tr/tr/pub/akufemubid>) kayıt yaptırarak, özgün bilimsel araştırma makalelerini çevrimiçi olarak gönderebilir ve süreci takip edebilirler. Dergimize yayımlanmak üzere başvurusu yapılan makaleler Dergi Park arayüzü ile en az iki hakem (çift taraflı kör hakemlik sistemi) tarafından değerlendirilmektedir. Yazıları değerlendiren hakemlerin adları yazarlara bildirilmez. Hakemler de yazarların adlarını göremez.

Derginin Amacı

Ulusal ve uluslararası temel bilimler ve mühendislik ile ilgili çeşitli disiplinler üzerine çalışan akademisyenler, araştırmacılar ve öğrencilerin Türkçe ve İngilizce yayın yapabilmesini sağlamak, ayrıca bu alanda nitelikli akademik yayınların toplumsal ve bilimsel gelişime katkı sağlaması için bir ortam sunmak amacını gütmektedir.

Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen ve Mühendislik Bilimleri Dergisi, özgün bilimsel araştırmalar ile uygulama çalışmalarına yer veren bir dergidir. Dergide, fen ve mühendislik bilimlerinde yapılmış deneysel ve teorik ilerlemeleri içeren bilimsel ve özgün araştırma makalesi türündeki çalışmalara yer verilir. Ayrıca, lisansüstü tezlerden hazırlanan yayınlar veya bu tezlerin bir alt çalışması olarak hazırlanan özgün ve daha önce hiçbir yerde yayımlanmamış olan araştırma makaleleri kabul edilmektedir.

Dergideki Yayın Çeşitliliği

Özellikle araştırma makaleleri, orijinal modelleme ve matematiksel çalışmalar, disiplinlerarası mühendislik uygulamalarını içeren çalışmalar ve son teknoloji araştırmaları dergimize kabul edilmektedir. Teknik notlar, derlemeler, editöre mektuplar ve kısa bildirimler kabul edilmemektedir. Lütfen gönderiminizi yaparken seçenekler listesinden uygun makale türünü seçtiğinizden emin olunuz. Özel sayılara başvuru yapan yazarların, özel sayı makale türünü bu listeden seçtiklerinden emin olmaları gerekmektedir.

AFYON KOCATEPE ÜNİVERSİTESİ
FEN VE MÜHENDİSLİK BİLİMLERİ DERGİSİ

Afyon Kocatepe University
Journal of Science and Engineering

İMTİYAZ SAHİBİ/OWNER

Bekir YALÇIN Mechanical Engineering Afyon Kocatepe University, (Türkiye)
e-mail: bekiryalcin@aku.edu.tr

EDİTÖRLER / EDITORS-IN-CHIEF

Bekir YALÇIN Mechanical Engineering Afyon Kocatepe University, (Türkiye)
e-mail: bekiryalcin@aku.edu.tr

Ziya Özgür YAZICI Materials Science and Engineering. Afyon Kocatepe University, (Türkiye)
e-mail: zyazici@aku.edu.tr

YARDIMCI EDİTÖRLER / ASSISTANT EDITORS-IN-CHIEF

Can BAŞARAN Geological Engineering, Afyon Kocatepe University, (Türkiye)
cbasaran@aku.edu.tr

İbrahim YAVUZ Automotive Engineering, Afyon Kocatepe University, (Türkiye)
iyavuz@aku.edu.tr

Şükrü TORTOP Mathematics, Afyon Kocatepe University, (Türkiye)
stortop@aku.edu.tr

İLETİŞİM VE DESTEK/ CONTACT AND SUPPORT

Afyon Kocatepe Üniversitesi,
Fen Bilimleri Enstitüsü,
Ahmet Necdet Sezer Kampusu,
03200, Afyonkarahisar/Türkiye

Telefon/Phones: 444 03 03 / 1472-1473
Belgegeçer/Fax: 0 272 218 14 62
e-posta/e-mail: fmbd@aku.edu.tr

ALAN EDİTÖRLERİ/ EDITORIAL BOARD

Ayça H. ATLI	Statistics, Afyon Kocatepe University, (Türkiye) <i>aturkan@aku.edu.tr</i>
Bekir ORUNCAK	Physics, Afyon Kocatepe University, (Türkiye) <i>boruncak@aku.edu.tr</i>
Can BAŞARAN	Geological Engineering, Afyon Kocatepe University, (Türkiye) <i>cbasaran@aku.edu.tr</i>
Emre AKARSLAN	Renewable Energy Systems, Afyon Kocatepe University, (Türkiye) <i>akarслан@aku.edu.tr</i>
Erhan ÜNAL	Internet and Info. Technol. Management, Afyon Kocatepe University, (Türkiye) <i>eunal@aku.edu.tr</i>
Fatih ÖZDİNÇ	Management Information Systems, Afyon Kocatepe University, (Türkiye) <i>fozdinc@aku.edu.tr</i>
Fatma KAYNARCA	Mathematics, Afyon Kocatepe University, (Türkiye) <i>fkaynarca@aku.edu.tr</i>
G. Emre GÜRAKSIN	Computer Engineering, Afyon Kocatepe University, (Türkiye) <i>emreguraksin@aku.edu.tr</i>
Güray SONUGÜR	Mechatronics Engineering, Afyon Kocatepe University, (Türkiye) <i>gsonugur@aku.edu.tr</i>
Hakan TERZİ	Molecular Biology and Genetics, Afyon Kocatepe University, (Türkiye) <i>hterzi@aku.edu.tr</i>
İ. Sinan ATLI	Metallurgical and Materials Engineering, Afyon Kocatepe University, (Türkiye) <i>sinanatli@aku.edu.tr</i>
Mehmet KILINÇ	Food Engineering, Afyon Kocatepe University, (Türkiye) <i>mkilinc@aku.edu.tr</i>
Mürüvvet KURT	Chemistry, Afyon Kocatepe University, (Türkiye) <i>muruvvetduz@aku.edu.tr</i>
Nevzat OLGUN	Software Engineering, Afyon Kocatepe University, (Türkiye) <i>nolgun@aku.edu.tr</i>
Oğuzhan ALAGÖZ	Chemical Engineering, Afyon Kocatepe University, (Türkiye) <i>oalagoz@aku.edu.tr</i>
Ömer F. GÜLER	Mechanical Engineering, Afyon Kocatepe University, (Türkiye) <i>ofguler@aku.edu.tr</i>
Ömer G. NARİN	Geomatics Engineering, Afyon Kocatepe University, (Türkiye) <i>gokberknarin@aku.edu.tr</i>
Ramazan EROL	Mathematics and Science Education, Afyon Kocatepe University, (Türkiye) <i>rerol@aku.edu.tr</i>
Recep KURTULUŞ	Materials Science and Engineering, Afyon Kocatepe University, (Türkiye) <i>rkurtulus@aku.edu.tr</i>
Şükrü A. BAYDIR	Automotive Engineering, Afyon Kocatepe University, (Türkiye) <i>abaydir@aku.edu.tr</i>
Şükrü TORTOP	Mathematics, Afyon Kocatepe University, (Türkiye) <i>stortop@aku.edu.tr</i>
Tolga ÖZER	Electric-Electronic Engineering, Afyon Kocatepe University, (Türkiye) <i>tolgaozer@aku.edu.tr</i>
Tuğba YALÇIN UZUN	Mathematics, Afyon Kocatepe University, (Türkiye) <i>tyalcin@aku.edu.tr</i>
Uğur FİDAN	Biomedical Engineering, Afyon Kocatepe University, (Türkiye) <i>ufidan@aku.edu.tr</i>
Veli BAŞARAN	Civil Engineering, Afyon Kocatepe University, (Türkiye) <i>vbasaran@aku.edu.tr</i>
Z. Ebru SAYIN	Mining Engineering, Afyon Kocatepe University, (Türkiye) <i>zerkan@aku.edu.tr</i>

DANIŞMA KURULU / ADVISORY BOARD

Prof.Dr. Mustafa Bakkal	İstanbul Technical University, Turkey
Prof.Dr. Mustafa Kemal Yıldız	Afyon Kocatepe University, Turkey
Prof.Dr. Jose Manuel Torralba	IMDEA Materials Institute, Spain
Prof.Dr. Bekir Yalçın	Afyon Kocatepe University, Turkey
Prof.Dr. Tai Keun Kwak	Daejin University, Korea
Prof.Dr. Atilla Evcin	Afyon Kocatepe University, Turkey
Prof.Dr. Yüksel Oğuz	Afyon Kocatepe University, Turkey
Prof.Dr. Karl-Henrich Grote	Otto Von Guericke University, Germany
Prof.Dr. Ömer Hazman	Afyon Kocatepe University, Turkey
Prof.Dr. Ahmet Yıldız	Afyon Kocatepe University, Turkey
Assoc.Prof.Dr. Evren Yasa	The University of Sheffield, UK
Prof.Dr. İbrahim Mutlu	Afyon Kocatepe University, Turkey
Prof.Dr. İbrahim Hakkı Cığerci	Afyon Kocatepe University, Turkey
Prof.Dr. Oğuzhan Yılmaz	Gazi University, Turkey
Prof.Dr. Mustaque Hossain	Kansas State University, USA
Prof.Dr. İsmail Sedat Büyüksağış	Afyon Kocatepe University, Turkey
Prof.Dr. Cevat İnal	Konya Technical University, Turkey
Prof.Dr. Regita Bendikiene	Kaunas University of Technology, Lithuania
Prof.Dr. Harun Dıraman	Afyon Kocatepe University, Turkey
Prof.Dr. Ersin Kıvrak	Afyon Kocatepe University, Turkey
Prof.Dr. Halil Zeki Gök	Burdur Mehmet Akif Ersoy University, Turkey
Prof.Dr. Mustafa Yılmaz	Afyon Kocatepe University, Turkey
Prof.Dr. Hüseyin Ali Yalın	Afyon Kocatepe University, Turkey
Prof.Dr. Bojan Zlender	University of Maribor, Slovenia
Prof.Dr. İsmail Zorluer	Afyon Kocatepe University, Turkey
Prof.Dr. Mustafa Kurt	Marmara University, Turkey
Prof.Dr. Yusuf Kayalı	Afyon Kocatepe University, Turkey
Prof.Dr. Taher Abuain	University of Tripoli, Libya
Prof.Dr. Abdurrahman Karabulut	Afyon Kocatepe University, Turkey
Prof.Dr. Ulvi Şeker	Gazi University, Turkey
Prof.Dr. Ahmet Serteser	Afyon Kocatepe University, Turkey
Prof.Dr. Fatih Onur Hocoaoğlu	Afyon Kocatepe University, Turkey
Prof.Dr. Levent Özcan	Afyon Kocatepe University, Turkey
Prof.Dr. Cemal Çifci	Afyon Kocatepe University, Turkey
Assoc. Prof.Dr. Ahmad Azmin Mohamad	Universiti Sains Malaysia, Malaysia
Prof. Dr. Afife Binnaz Hazar	Yıldız Technical University, Turkey
Prof.Dr. Kubilay Aslantaş	Afyon Kocatepe University, Turkey
Prof.Dr. Cahit Gürer	Afyon Kocatepe University, Turkey
Assoc.Prof.Dr. Engin Taş	Afyon Kocatepe University, Turkey
Assoc.Prof.Dr. Ahmet Yönetken	Afyon Kocatepe University, Turkey
Assoc.Prof.Dr. Gür Emre Güraksın	Afyon Kocatepe University, Turkey
Assoc.Prof.Dr. Ziya Ozgur Yazici	Afyon Kocatepe University, Turkey

DİL EDİTÖRLERİ / LANGUAGE EDITORS

İ. Sinan ATLI Metallurgical and Materials Engineering, Afyon Kocatepe University, (Türkiye)
sinanatli@aku.edu.tr

MİZANPAJ EDİTÖRÜ / LAYOUT EDITOR

İbrahim YAVUZ Automotive Engineering, Afyon Kocatepe University, (Türkiye)

iyavuz@aku.edu.tr

İsmail YILDIZ İncehisar Vocational School, Afyon Kocatepe University, (Türkiye)

iyildiz@aku.edu.tr

İÇİNDEKİLER / CONTENTS

FEN BİLİMLERİ / SCIENCE

BİYOLOJİ / BIOLOGY (10)

Araştırma Makalesi / Research Article

Effects of Different PCR Product Purification Methods on DNA Sequencing
Farklı PCR Ürünü Saflaştırma Yöntemlerinin DNA Dizilemeye Etkisi
Diğdem Aktopraklıgil Aksu

021001(234-239)

Araştırma Makalesi / Research Article

Afyonkarahisar'da Doğal Olarak Yayılış Gösteren Bazı Alıç Taksonlarının
Fitokimyasal Profillerinin Belirlenmesi

Determination of the Phytochemical Profiles of Some Hawthorn Taxa Naturally
Distributed in Afyonkarahisar
Melek Korkut, Ahmet Serteser, Mustafa Kargioğlu, Saliha Aydın, Hakan Terzi,
Mustafa Yıldız

021002(240-244)

Araştırma Makalesi / Research Article

Tuzluluğa maruz bırakılan Pseudotropheus acei balığının solungaç mukus
hücrelerinin incelenmesi

Examination of gill mucus cells of Pseudotropheus acei fish exposed to salinity
Bahar Öner, Ahmet Regaib Oğuz, Zehra Alkan Çekiç

021003(245-252)

Araştırma Makalesi / Research Article

Determination of the Antimicrobial and Biochemical Content of Black Carrot
(Daucus carota ssp. sativus var. atrorubens Alef.)

Siyah Havuç (Daucus carota ssp. sativus var. atrorubens Alef.) Bitkisinin
Antimikrobiyal ve Biyokimyasal İçeriğinin Belirlenmesi
Gizem Gül, Cenker Yaman, Dilay Turu, Atakan Benek, Rüyeyde Pala, Merve Ülkü Sayım,
Mustafa Eray Bozyel, Kerem Canlı

021004(253-260)

FİZİK (11)

Araştırma Makalesi / Research Article

Sb ve Ag'nin birlikte katkılanmasının (Bi, Pb) – 2223 sistemler üzerine yapısal ve
manyetik etkileri

Structural and Magnetic Effects of Sb and Ag Co-Substitution on (Bi, Pb) – 2223
Systems
Gönül Bilgeç Akyüz, Filiz Aksoy

021101(261-268)

Araştırma Makalesi / Research Article

Cu₂ZnSnS₄ ve Cu₂MnSnS₄ İnce Filmlerin Sentez ve Karakterizasyonu
Synthesis and Characterization of Cu₂ZnSnS₄ and Cu₂MnSnS₄ Thin Films
Canan Aytuğ Ava

021102(269-278)

Araştırma Makalesi / Research Article

Crystallographical Analysis of Martensitic Transformation Observed in Cu-Sn Alloy
Cu-Sn Alaşımında Gözlenen Martensitik Dönüşümün Kristalografik Analizi
Hüseyin Arslan

021103(279-286)

Araştırma Makalesi / Research Article

Nano İkiz Yapılı Çok Kristalli Au Nano Teline Uygulanan Tek Eksenli Çekme ve Sıkıştırma Deformasyonunun Moleküler Dinamik Yöntemi ile İncelenmesi
Molecular Dynamics Investigation of Uniaxial Tensile and Compressive Deformation Applied to Nanotwin Structured Polycrystalline Au Nanowire
Sefa Kazanç

021104(287-297)

Araştırma Makalesi / Research Article

Bazı Kimyasal Sıvıların Durulma Sürelerinin İki Farklı Zaman Boyutlu NMR Cihazı ile Karşılaştırılması
Comparison of The Relaxation Times of Some Chemical Liquids Using Two Different Time-Dimensional NMR Devices
Cengiz Okay

021105(298-304)

KİMYA / CHEMISTRY (12)

Araştırma Makalesi / Research Article

Düşük Çözünürlüklü İlaç Etken Maddeleri ve Setrimid Temelli Yüzey Aktif Madde Miselleri Arasındaki Etkileşimlere Polaritenin Etkisi
Effect of Polarity on the Interactions Between Poorly Water-soluble Drugs and Cetrimide-Based Surfactant Micelles
Sinem Göktürk, Onur Cirit

021201(305-311)

Araştırma Makalesi / Research Article

Kinazolin-4(3H)-on Halkası İçeren Fenollerin Sentezi ve Antioksidan Aktivitelerinin İncelenmesi
Synthesis of Phenols Containing Quinazolin-4(3H)-one Ring and Investigation of Their Antioxidant Activities
Fezzi Sinan Tokalı, Parham Taslımı

021202(312-320)

MATEMATİK & İSTATİSTİK / MATHEMATICS & STATISTICS (13)

Araştırma Makalesi / Research Article

Efficient Computational Techniques for Fractional Order Delay-Integro Differential Equations
Kesirli Mertebeden Gecikmeli-İntegro Diferansiyel Denklemler için Etkili Yöntemler
Eda Akarsu, Mustafa Gülsu

021301(321-328)

MÜHENDİSLİK BİLİMLERİ / ENGINEERING

BİLGİSAYAR MÜHENDİSLİĞİ / YAZILIM MÜHENDİSLİĞİ (51)

Araştırma Makalesi / Research Article

Endüstriyel Temizlik Robotları İçin Geliştirilen Yeni Bir Boustrophedon

Tabanlı Kapsama Algoritması: Performans İyileştirmeleri ve Uygulama

A Novel Boustrophedon-Based Coverage Algorithm for Industrial Cleaning Robots: Performance Improvements and Implementation

Eylül Özer, A. Burak İner

025101(329-340)

Araştırma Makalesi / Research Article

Üyelik Fonksiyonları Sayısının ve Türünün Tahminler Üzerindeki Etkisinin Araştırılması: Elektrik Üretim Endeksi Tahmini Örneği

Investigating the Impact of the Number and Type of Membership Functions on Forecasting: A Case Study of Electricity Generation Index Prediction

Abdurrahman Özcan, Halil Nusret Buluş

025102(341-353)

ELEKTRİK – ELEKTRONİK MÜHENDİSLİĞİ (52)

Araştırma Makalesi / Research Article

Analyzing the Impact of EDFA Positioning on Signal Quality in DWDM

DWDM Sistemlerinde EDFA Konumlandırmasının Sinyal Kalitesine Etkisinin Analizi

Talha Sarı, Fırat Ertaç Durak

025201(354-358)

GIDA, ÇEVRE & ORMAN / FOOD, ENVIRONMENTAL & FOREST (54)

Araştırma Makalesi / Research Article

Atık Su Miktarının ARIMA ve Yapay Sinir Ağları ile Tahmini

Estimation of Wastewater Amount with ARIMA and Artificial Neural Networks

Ayşegül Yıldız, Sermin Elevli, Mehmet Serhat Odabaş

025401(359-368)

HARİTA MÜHENDİSLİĞİ (55)

Araştırma Makalesi / Research Article

Arazi ve Arsa Düzenlemesi Uygulamalarında Bedele Dönüştürme: Bedelin Tahsili ve Ödenmesi Süreci

Conversion the Development Readjustment Share to Price in Land Readjustment: Process of Collection and Payment of the Price

Bayram Uzun, Volkan Yıldırım, Fatih Terzi, Bura Adem Atasoy, Semih Uzun

025501(369-380)

Araştırma Makalesi / Research Article

Comparison of Flower Pollination Algorithm and Particle Swarm Optimization for Structural Weight Minimization of RC Beams with Carbon Fiber Reinforced Polymer (CFRP)

Karbon Fiber Polimer Takviyeli Betonarme Kirişlerin Yapısal Ağırlık Minimizasyonu İçin Çiçek Tozlaşma Algoritması ve Parçacık Sürüsü Optimizasyonunun Karşılaştırılması

Melda Yücel

025601(381-387)

Araştırma Makalesi / Research Article

Endüstriyel Çay Atığı Biyokütlesinden Türetilen Karbonize Materyalin Elektriksel İletken Mürekkep Dolgu Maddesi Olarak İncelenmesi

Industrial Tea Waste Biomass Derived Carbonaceous Material as Filler in Electrical Conductive Ink

Gökçen Akgül

025701(388-394)

Araştırma Makalesi / Research Article

Nadir Toprak Elementi İlaveli ZK60 (Ca/Ag) Alaşımlarının Korozyon Özelliklerinin İncelenmesi

Investigation of Corrosion Properties of ZK60 (Ca/Ag) Alloys with Rare Earth Element Addition

Levent Elen, Deniz Ergin, Yunus Türen

025702(395-406)

Araştırma Makalesi / Research Article

Effect of Crosshead Displacements Rates on the Out of Plane Mechanical Properties of S2-Glass Fiber Reinforced Polymers

Effect of Crosshead Displacements Rates on the Out of Plane Mechanical Properties of S2-Glass Fiber Reinforced Polymers

Çağatay Yılmaz, Sara Eltahir

025703(407-413)

Araştırma Makalesi / Research Article

Determination of Production Parameters of CuCrZr Alloy by Selective Laser Melting Process

CuCrZr Alaşımının Seçici Lazer Ergitme Prosesi ile Üretim Parametrelerinin Belirlenmesi

Burcu Aslı Özkan, Yusuf Dilsiz, Cem Özateş, Enes Furkan Sevinç, Cantekin Kaykılarlı, Cihan Kaboğlu, Deniz Uzunsoy

025704(414-422)

Araştırma Makalesi / Research Article

Improving the mechanical and wear performance of AISI D2 steel with a cryogenic treatment

AISI D2 çeliğinin mekanik ve aşınma performansının kriyojenik işleme iyileştirilmesi

Hediye Aydın

025705(423-432)

Araştırma Makalesi / Research Article

Maden İşletmelerinde Kaza ve Risk Analizlerinin Geliştirilmesi: Yeni Bir Risk Skorlama Modeli

Development of Accident and Risk Analysis in Mining Operations: A New Risk Scoring Model

Ali Kemal Eyüboğlu, Muharrem Kemal Özfırat

025801(433-444)

Araştırma Makalesi / Research Article

S700 MC Çelik ile Yeni Bir Arka Alt Koruma Sistemi (RUPD) Tasarımı ve Statik Performans Analizi

Design and Static Performance Analysis of a New Rear Underrun Protection Device (RUPD) Using S700 MC Steel

Ahmet Mete Sabah, Abdurrahman Karabulut

025901(445-454)

Effects of Different PCR Product Purification Methods on DNA Sequencing

Farklı PCR Ürünü Saflaştırma Yöntemlerinin DNA Dizilemeye Etkisi

*Makale Bilgisi / Article Info

Alındı/Received: 13.06.2024

Kabul/Accepted: 24.10.2024

Yayımlandı/Published: xx.xx.xxxx

Diğdem AKTOPRAKLIGİL AKSU* 

TUBITAK Marmara Research Center, Climate and Life Sciences, Biotechnology Research Group, Kocaeli, Türkiye



© Ayfon Kocatepe Üniversitesi

© 2025 The Authors | Creative Commons Attribution-Noncommercial 4.0 (CC BY-NC) International License

Abstract

Direct sequencing of polymerase chain reaction (PCR) products without cloning is a rapid and efficient way of sequence analysis. Prior to direct sequencing, it is necessary to purify the PCR products from excess primers, nucleotides and enzymes that could interfere with the sequencing reaction. There are several PCR product purification methods such as spin column-based purification, enzymatic purification, ethanol precipitation and gel extraction. In this study, it is aimed to evaluate the efficiency of ethanol-ammonium acetate (EtOH-NH₄Ac) and polyethylene glycol (PEG) precipitation methods for purification of PCR products prior to the dye terminator cycle sequencing. A 741 bp region of the Toll-Like Receptor (TLR) 4 gene was amplified from bovine genomic DNA using PCR. After analyzing the PCR product using agarose gel electrophoresis, it was purified with one of the following methods: a) PEG precipitation, b) EtOH-NH₄Ac precipitation and c) ExoSAP-IT PCR product cleanup reagent. ExoSAP-IT reagent was used as a standard PCR product cleanup protocol. Sanger sequencing of PCR samples purified with different purification methods was performed on a Beckman Coulter CEQ8800 Genetic Analysis System. The sequence data were analyzed using Sequencing Analysis software implemented within the system. The quality check and alignment of sequences were performed using BioEdit software. The sequencing results of PCR products purified with different purification methods were compared with each other. It was found that PCR products purified with both purification methods provided good-quality sequencing templates like that of purified with ExoSAP-IT reagent.

Keywords: DNA sequencing; PCR Product; PEG; EtOH-NH₄Ac; ExoSAP-IT; CEQ8800 genetic analysis system..

Öz

Polimeraz zincir reaksiyonu (PCR) ürünlerinin klonlama olmadan doğrudan dizilenmesi, dizi analizinin hızlı ve etkili bir yoldur. Doğrudan dizilemeden önce PCR ürünlerinin, dizileme reaksiyonuna olumsuz anlamda müdahale edebilecek fazla primerlerden, nükleotidlerden ve enzimlerden arındırılması gerekir. Spin-kolon bazlı saflaştırma, enzimatik saflaştırma, etanol çöktürmesi ve jel ekstraksiyonu gibi çeşitli PCR ürünü saflaştırma yöntemleri vardır. Bu çalışmada PCR ürünlerinin boya sonlandırıcı döngü dizilemesi öncesinde saflaştırılmasında etanol-amonyum asetat (EtOH-NH₄Ac) ve polietilen glikol (PEG) çöktürme yöntemlerinin etkinliğinin değerlendirilmesi amaçlanmıştır. Toll-benzeri reseptör (TLR) 4 geninin 741 bç'lik bölgesi, sığır genomik DNA'sından PCR ile çoğaltılmıştır. PCR ürünü agaroz jel elektroforezi kullanılarak analiz edildikten sonra aşağıdaki yöntemlerden biri ile saflaştırılmıştır: a) PEG çöktürmesi, b) EtOH-NH₄Ac çöktürmesi ve c) ExoSAP-IT PCR ürünü temizleme reaktifi. ExoSAP-IT reaktifi standart PCR ürünü temizleme yöntemi olarak kullanılmıştır. Farklı saflaştırma yöntemleriyle saflaştırılan PCR örneklerinin Sanger dizi analizi Beckman Coulter CEQ8800 Genetik Analiz Sistemi ile gerçekleştirilmiştir. Dizi verileri sistemde yer alan Dizi Analiz yazılımı kullanılarak analiz edilmiştir. Dizilerin kalite kontrolü ve hizalanması BioEdit yazılımı ile gerçekleştirilmiştir. Farklı saflaştırma yöntemleriyle saflaştırılan PCR ürünlerinin dizileme sonuçları birbirleriyle karşılaştırılmıştır. Her iki saflaştırma yöntemiyle saflaştırılan PCR ürünlerinin ExoSAP-IT reaktifi ile saflaştırılana benzer şekilde iyi kalitede dizileme kalıbı sağladığı bulunmuştur.

Anahtar Kelimeler: DNA dizileme; PCR ürünü; PEG; EtOH-NH₄Ac; ExoSAP-IT; CEQ8800 genetik analiz sistemi

1. Introduction

Direct sequencing of PCR products without cloning is a rapid and efficient way of sequence analysis. The excess primers, nucleotides and enzymes from the PCR reaction mixture could interfere with the sequencing reaction and affect the accuracy of the sequencing results significantly (Rao 1994). Since the purity of the DNA template is one of the most critical factors to get reliable and accurate sequencing reads the PCR product needs to be purified prior to sequencing. There are several PCR product purification methods, each with its own advantages and

disadvantages, such as gel or column-based purifications, enzymatic cleanup, different precipitation methods and magnetic bead separation. PCR products are analyzed by gel electrophoresis for assessing yield and purity before purification. If there are undesired by-products of the PCR reaction such as primer dimers and non-specific amplification products, the target PCR band first must be isolated, usually from an agarose gel, followed by cleanup procedures prior to sequencing (Seelan and Grossman 1991, Leonard et al. 1998). If a single desired band is amplified, in this case the PCR product can be directly

sequenced after removal of residual primers and dNTPs. The enzymatic cleanup of PCR products is a simple and fast method for removal of residual primers and dNTPs. It contains two hydrolytic enzymes: Exonuclease I (ExoI) and Shrimp Alkaline Phosphatase (SAP). ExoI enzyme removes residual primers and any single-stranded DNA produced during PCR while SAP dephosphorylates unincorporated dNTPs from the PCR product, preventing them from being used in subsequent reactions. There are several commercially available enzymatic PCR cleanup reagents. ExoSAP-IT PCR Product Cleanup Reagent is a one of the most widely used and efficient one for DNA sequencing and single nucleotide polymorphism analysis (Berger 2001, Dugan 2002). This reagent simplifies the PCR cleanup process by combining two essential enzymatic activities into a single reaction without product loss, saving time and reducing the risk of contamination so that it is an effective alternative to classical PCR cleanup methods prior to sequencing (Werle 1994, Bell 2008). However, the presence of common by-products of PCR such as primer dimers and non-specific amplification products limits the use of these enzymatic purification methods because of the inability of these enzymes to remove such by-products.

EtOH purification is one of the most commonly used method for nucleic acid concentration and purification in aqueous solutions (Maniatis et al. 1982). In the presence of salts such as ammonium acetate, sodium acetate and sodium chloride, ethanol induces a structural transition in nucleic acid molecules, which causes them to aggregate and precipitate from solution (Eickbush and Moudrianakis 1978). The washing of the pellet with 70% ethanol solution effectively desalt DNA.

Precipitation by PEG is a general method of concentrating a variety of biological macromolecules including DNA. The minimal concentration of PEG required for precipitation is dependent on the size of DNA molecule. Higher molecular mass DNA precipitates at lower PEG concentrations than lower molecular mass DNA (Lis and Schleif 1975). The concentration of NaCl has also a significant influence on the amount of DNA precipitated. PEG precipitation can be performed with basic laboratory equipment without expensive chemicals or complex procedures (Lis 1980). Sanger sequencing, also known as chain termination sequencing or dideoxy sequencing, is the most commonly used method for DNA sequencing since its invention by Dr. Frederick Sanger and his colleagues in 1977 (Sanger et al. 1977). This method is based on the detection of labeled chain-terminating nucleotides that are incorporated by a DNA polymerase during the replication of a template. It was the first method used to sequence genomes,

including the Human Genome Project (International Human Genome Sequencing Consortium 2004). The modern and automated version of Sanger sequencing called dye terminator sequencing uses fluorescent-labeled dideoxy nucleotide chain terminators, which permits sequencing in a single reaction. The synthesized strands are separated by size using capillary electrophoresis and an optical system detects the dye fluorescence, outputting the data as a fluorescent peak trace chromatogram. This sequencing technology produces high-quality reads up to 850 bp (Smith et al. 1985 and 1986).

The present study aimed to evaluate the efficiency of PEG and ethanol precipitation methods for purification of PCR product prior to the dye terminator cycle sequencing. Here we report and compare the sequencing results of PCR products purified with different purification methods.

2. Materials and Methods

All PCR reagents were purchased from Promega. ExoSAP-IT PCR Product Cleanup Reagent was provided by Thermo Fisher Scientific, Inc. Beckman Coulter, Inc. provided GenomeLab DTCS Quick Start Kit and Agencourt CleanSEQ beads.

2.1 PCR Product Amplification

Bovine genomic DNA was used to generate the sequencing template by PCR. The amplification of a 741 bp region of the Toll-Like Receptor (TLR) 4 gene was performed using gene-specific forward (5'-CTACCAAGCCTTCAGTATCTAG-3') and reverse (5'-GGCATGTCTCCATATCTAAAG-3') primers as described in (Mariotti et al. 2009). The PCR reaction was performed in a 30 µl volume containing 30 ng of genomic DNA, 1.6 pmol of each primer, 0.2 mM of each dNTP, 5X GoTaq Reaction Buffer (Promega, Madison, USA) and 0.2 units of GoTaq DNA polymerase (Promega, Madison, USA) on a Thermo Hybaid thermal cycler (Thermo Fisher Scientific, Inc.). The touchdown PCR program was given in Table 1.

For the evaluation of different PCR product purification methods, PCR was performed in five tubes and then all amplification reactions were mixed to create a uniform pool of starting material. An aliquot of the PCR product was visualized on a 1.5 % agarose gel stained with ethidium bromide. The remaining product was aliquoted and purified with one of the following methods; PEG precipitation, EtOH-NH₄Ac precipitation and ExoSAP-IT cleanup protocol. The concentration and quality of all purified samples were measured using NanoDrop 1000 spectrophotometer (Thermo Scientific, Inc.).

Table 1. PCR program for amplification of bovine TLR 4 gene.

Step	Temperature	Time	Stage and number of cycles
Initial denaturation	94 °C	5 min	
Denaturation	94 °C	30 sec	Stage 1 14 cycles
Annealing	47 °C + 7 °C (-0.5 °C per cycle)	45 sec	
Extension	72 °C	40 sec	
Denaturation	94 °C	30 sec	Stage 2 20 cycles
Annealing	47 °C	45 sec	
Extension	72 °C	40 sec	
Final extension	72 °C	5 min	

2.2 Purification of PCR Product

ExoSAP-IT PCR Product Cleanup

PCR product was cleaned with ExoSAP-IT reagent (Applied BioSystems, Thermo Fisher Scientific, Inc.) to remove residual primers and dNTPs according to the manufacturer's instructions. ExoSAP-IT, a proprietary mixture of ExoI combined with SAP in a specially formulated buffer, removes excess primers and unincorporated nucleotides from the PCR product, making it suitable for further analysis. The ExoI/SAP treatment was conducted by mixing 5 µl of a post-PCR reaction product with 2 µl of ExoSAP-IT, and incubating at 37°C for 15 min. After treatment, ExoSAP-IT was inactivated at 80°C for 15 min and the treated PCR product was used directly in sequencing reactions (Bell 2008).

PEG Precipitation

For purification of PCR product with PEG precipitation, 50 µl of PEG mixture (20% PEG 8000, 2.5 M NaCl) was mixed with 50 µl of PCR product in a 0.5 ml tube by pipetting up and down very well. The DNA-PEG mixture was incubated at 37°C for 15 min. After incubation, it was centrifuged at high speed (~15,000 xg) for 15 min at room temperature to pellet the DNA. The supernatant was carefully pulled off with a pipette tip and discarded. The pellet was washed twice with 125 µl of cold 80% EtOH. If the EtOH was added into the bottom of the tube, the tube was spun for two minutes. If it was placed onto the side of the tube,

the supernatant was removed with a yellow tip after waiting for one minute. The pellet was air dried until residual EtOH was completely evaporated. The pelleted DNA was dissolved in 25 µl of TLE Buffer (10 mM Tris and 0.1 mM EDTA) (Glenn 2020).

EtOH- NH₄Ac Precipitation

The PCR product was precipitated by addition of 0.25 volumes of 10 M NH₄Ac and 2.5 volumes of ice-cold absolute ethanol. The DNA was recovered by centrifugation at 14000 rpm for 20 min at 4°C. The supernatant was decanted without disturbing the pellet. 400 µl of cold 70% EtOH was added to wash the pellet. After centrifugation at 14000 rpm for 5 min at 4°C, the supernatant was discarded carefully. The DNA pellet was air-dried until all EtOH was evaporated. The pelleted DNA was resuspended in ddH₂O (15 µl of ddH₂O was used per 25 µl of PCR product).

2.3 DNA Sequencing and Data Analysis

DNA sequencing reactions were performed by using GenomeLab DTCS Quick Start Kit (Beckman Coulter Inc., California, USA) according to the manufacturer's instructions. Briefly, 50 fmol of PCR products were subjected to PCR in a 20 µl reaction mixture composed of 8 µl of DTCS QuickStart mix, 2 µl of one of the gene-specific primers (1.6 pmol/µl) used for template generation and ddH₂O under the following cycle conditions: 30 cycles of 96°C for 20 sec, 50°C for 20 sec, 60°C for 4 min. All cycle sequencing reactions were purified with Agencourt CleanSEQ beads (Beckman Coulter Inc., California, USA) according to the manufacturer's protocol. All samples were resuspended in 40 µl of sample loading solution (SLS) and analyzed on CEQ8800 Genetic Analysis System (Beckman Coulter Inc., California, USA) using LFR-1 method. The DNA sequences were analyzed using Sequencing Analysis software on CEQ8800 Genetic Analysis System (Beckman Coulter Inc., California, USA). The quality check and alignment of sequences was performed by BioEdit software (Hall 1999).

3. Results and Discussions

In this study, it is aimed at evaluating the effects of different PCR product purification methods on DNA sequencing. For this reason, a 741 bp region of the TLR4 gene was amplified from bovine DNA and used as a control template for sequencing. After amplification, an aliquot of this PCR product was visualized by electrophoresis on a 1.5% agarose gel stained with ethidium bromide and it was shown that the amplification produced a highly efficient single desired band (Figure 1).

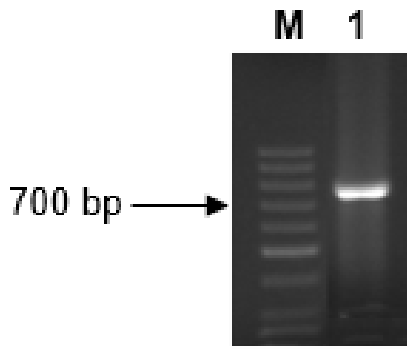


Figure 1. PCR product as a sequencing template. **M.** GeneRuler 100 bp DNA Ladder (Cat. No: SM0241, ThermoFisher Scientific), **1.** The PCR product.

The PCR product was then purified using one of the following purification methods; a) PEG precipitation, b) EtOH-NH₄Ac precipitation and c) ExoSAP-IT reagent. Since ExoSAP-IT is known as simple and effective PCR clean-up reagent it was used as a standard clean-up protocol. After purification, PCR products were cycle sequenced using gene-specific amplification primers on CEQ8800 Genetic Analysis System (Beckman Coulter, California, USA). The sequencing reactions were repeated twice for each purification.

The cycle sequencing of PCR-generated templates purified with different purification methods gave good raw data signals. The raw data of each sequencing run was analyzed using the sequencing software implemented within the CEQ8800 genetic analysis system. All the chromatograms were opened with BioEdit software and visually inspected for quality analysis. Only a representative chromatogram was given for each purification method as an example. There were mostly evenly-spaced peaks and almost no baseline 'noise' as seen in Figures 2, 3 and 4.

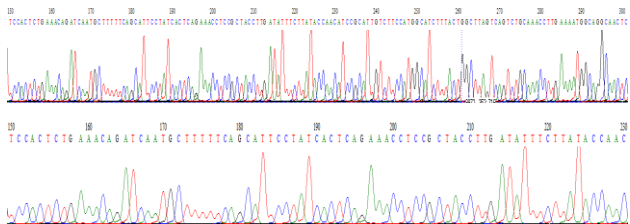


Figure 2. Chromatogram of the EtOH-NH₄.acetate purified PCR product.

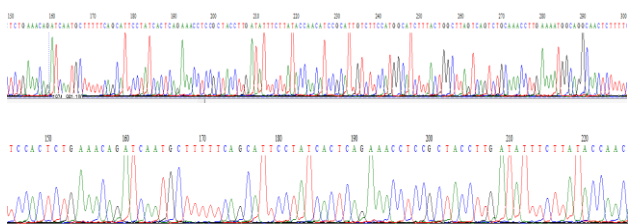


Figure 3. Chromatogram of the PEG purified PCR product.

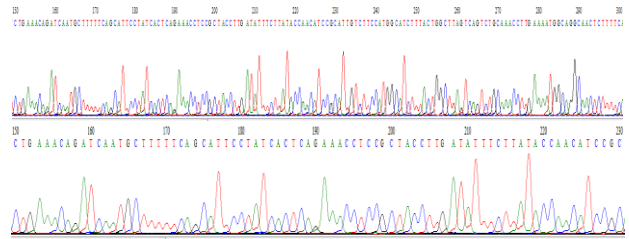


Figure 4. Chromatogram of the ExoSAP-IT purified PCR product.

The manual check of the interpretation of the primary data showed predictable errors near the beginning and at the end of each sequencing run. The sequences of each run were easily interpreted from the 10th-15th nucleotide after the sequencing primer and extended hundreds of bases (Figures 2, 3 and 4). The dye-terminator cycle sequencing of PCR products purified with PEG and EtOH-NH₄Ac precipitations provided more than 650 bases of sequence with more than 95% accuracy, similar to the sequence analysis of the PCR product purified using ExoSAP-IT. It is well known that sequence analysis of ExoSAP-IT purified PCR products is performed with high accuracy even if the PCR product is very short in length (Bell 2008).

The sequences were checked by aligning against the reference sequence of *Bos taurus* TLR4 gene (GenBank accession number DQ839567.1) using ClustalW multiple sequence alignment tool (Thompson 2003) in Bioedit software. There were a few errors in base calling such as N (nt 580) and T (nt 657) in the chromatogram of EtOH-NH₄Ac; a missing T nucleotide (nt 619) in the chromatogram of PEG (Figure 5). These nucleotide positions were marked with asterisks in Figure 5.

It was found that PCR products purified with both purification methods provided good-quality sequencing templates. There was no significant sequencing result difference between the templates purified by EtOH-NH₄Ac precipitation, PEG precipitation and ExoSAP-IT purification.

To the best of the author's knowledge, no study has compared the sequencing results of the PEG precipitated and EtOH-NH₄Ac precipitated PCR products, as in this study. However, there are publications involving PCR product purification with different concentrations of PEG and EtOH-NH₄Ac than this study and their further analysis. In a study performed by Irwin et al. 2003, multiplex PCR products were cleaned with different techniques, including EtOH-NH₄Ac precipitation, before being subjected to fragment analysis by capillary electrophoresis and it was observed that EtOH-NH₄Ac precipitation was superior to other methods in clearing PCR contaminants without affecting the product analysis.

CLUSTAL 2.1 multiple sequence alignment

```

PCR, PEG
DQ839567.1
PCR, ExoSAP-IT
PCR, NH4asetat
-----CTTGTAGATATCAAGGGTTGCTGT
CTACCAAGGCTTCAGTATCTAGATCTCAAAGAACTTGGATTTCAAGGGTTGCTGT
-----TGACCTACATCAAGGGTTGCTGT
-----GGTACTGACCTACTACAAGGGTTGCTGT
*****

PCR, PEG
DQ839567.1
PCR, ExoSAP-IT
PCR, NH4asetat
TCTCACACTGATTTTGGGACAAACCACTGAAGCATTAGATCTGAGCTTCAATGATGTC
TCTCACACTGATTTTGGGACAAACCACTGAAGCATTAGATCTGAGCTTCAATGATGTC
TCTCACACTGATTTTGGGACAAACCACTGAAGCATTAGATCTGAGCTTCAATGATGTC
TCTCACACTGATTTTGGGACAAACCACTGAAGCATTAGATCTGAGCTTCAATGATGTC
*****

PCR, PEG
DQ839567.1
PCR, ExoSAP-IT
PCR, NH4asetat
ATTACCTTAGGTTCAAACCTCATGGGCTTAGAGCACTAGAACCCTGGATTTTCAGCAT
ATTACCTTAGGTTCAAACCTCATGGGCTTAGAGCACTAGAACCCTGGATTTTCAGCAT
ATTACCTTAGGTTCAAACCTCATGGGCTTAGAGCACTAGAACCCTGGATTTTCAGCAT
*****

PCR, PEG
DQ839567.1
PCR, ExoSAP-IT
PCR, NH4asetat
TCCACTCTGAAACAGATCAATGCTTTTTAGCATTCCTATCACTCAGAAACCTCCGCTAC
TCCACTCTGAAACAGATCAATGCTTTTTAGCATTCCTATCACTCAGAAACCTCCGCTAC
TCCACTCTGAAACAGATCAATGCTTTTTAGCATTCCTATCACTCAGAAACCTCCGCTAC
TCCACTCTGAAACAGATCAATGCTTTTTAGCATTCCTATCACTCAGAAACCTCCGCTAC
*****

PCR, PEG
DQ839567.1
PCR, ExoSAP-IT
PCR, NH4asetat
CTTGATATTTCTTATACCAACATCCGGATTGTCTCCATGGCATCTTTACTGGCTTAGTC
CTTGATATTTCTTATACCAACATCCGGATTGTCTCCATGGCATCTTTACTGGCTTAGTC
CTTGATATTTCTTATACCAACATCCGGATTGTCTCCATGGCATCTTTACTGGCTTAGTC
CTTGATATTTCTTATACCAACATCCGGATTGTCTCCATGGCATCTTTACTGGCTTAGTC
*****

PCR, PEG
DQ839567.1
PCR, ExoSAP-IT
PCR, NH4asetat
AGCTGCAAACTTGAATAAGGCAAGCACTTTTTCAGAAACCACTTCCCTGACATC
AGCTGCAAACTTGAATAAGGCAAGCACTTTTTCAGAAACCACTTCCCTGACATC
AGCTGCAAACTTGAATAAGGCAAGCACTTTTTCAGAAACCACTTCCCTGACATC
AGCTGCAAACTTGAATAAGGCAAGCACTTTTTCAGAAACCACTTCCCTGACATC
*****

PCR, PEG
DQ839567.1
PCR, ExoSAP-IT
PCR, NH4asetat
TTACAGAACTGACTAACTTAACCGCTTTGGACCTCTCAAGTGTCAACTGGAAACAGGTA
TTACAGAACTGACTAACTTAACCGCTTTGGACCTCTCAAGTGTCAACTGGAAACAGGTA
TTACAGAACTGACTAACTTAACCGCTTTGGACCTCTCAAGTGTCAACTGGAAACAGGTA
TTACAGAACTGACTAACTTAACCGCTTTGGACCTCTCAAGTGTCAACTGGAAACAGGTA
*****

PCR, PEG
DQ839567.1
PCR, ExoSAP-IT
PCR, NH4asetat
GCCAGACAGCATTTCACTCCCTCTTAGCCTTCAGGTGCTGAATGAGTCAACAACAA
GCCAGACAGCATTTCACTCCCTCTTAGCCTTCAGGTGCTGAATGAGTCAACAACAA
GCCAGACAGCATTTCACTCCCTCTTAGCCTTCAGGTGCTGAATGAGTCAACAACAA
GCCAGACAGCATTTCACTCCCTCTTAGCCTTCAGGTGCTGAATGAGTCAACAACAA
*****

PCR, PEG
DQ839567.1
PCR, ExoSAP-IT
PCR, NH4asetat
CTCTGTCACTGGATACATTTCTTTATGAACCACTCCACTCGCTCCGGATCTAGACTGC
CTCTGTCACTGGATACATTTCTTTATGAACCACTCCACTCGCTCCGGATCTAGACTGC
CTCTGTCACTGGATACATTTCTTTATGAACCACTCCACTCGCTCCGGATCTAGACTGC
CTCTGTCACTGGATACATTTCTTTATGAACCACTCCACTCGCTCCGGATCTAGACTGC
*****

PCR, PEG
DQ839567.1
PCR, ExoSAP-IT
PCR, NH4asetat
CTCTGTCACTGGATACATTTCTTTATGAACCACTCCACTCGCTCCGGATCTAGACTGC
CTCTGTCACTGGATACATTTCTTTATGAACCACTCCACTCGCTCCGGATCTAGACTGC
CTCTGTCACTGGATACATTTCTTTATGAACCACTCCACTCGCTCCGGATCTAGACTGC
CTCTGTCACTGGATACATTTCTTTATGAACCACTCCACTCGCTCCGGATCTAGACTGC
*****

PCR, PEG
DQ839567.1
PCR, ExoSAP-IT
PCR, NH4asetat
AGCTTCAACCGTATCATGGCTCTAAGGAGCAAGAACTACAGAAATTTGCCAAGGAGCCTC
AGTTTCAACCGTATCATGGCTCTAAGGAGCAAGAACTACAGAAATTTGCCAAGGAGCCTC
AGCTTCAACCGTATCATGGCTCTAAGGAGCAAGAACTACAGAAATTTGCCAAGGAGCCTC
AGCTTCAACCGTATCATGGCTCTAAGGAGCAAGAACTACAGAAATTTGCCAAGGAGCCTC
*****
*

PCR, PEG
DQ839567.1
PCR, ExoSAP-IT
PCR, NH4asetat
ACTTGGCTAAATCTTACTCAGAATGCAATTTGCTTGTGTTTGTGAACATCAGAGTTT-CCTG
ACTTGGCTAAATCTTACTCAGAATGCAATTTGCTTGTGTTTGTGAACATCAGAGTTTCTCTG
ACTTGGCTAAATCTTACTCAGAATGCAATTTGCTTGTGTTTGTGAACATCAGAGTTTCTCTG
ACTTGGCTAAATCTTACTCAGAATGCAATTTGCTTGTGTTTGTGAACATCAGAGTTTCTCTG
*****
*

PCR, PEG
DQ839567.1
PCR, ExoSAP-IT
PCR, NH4asetat
CAGTGGGTCAAGGACCAAGAGGCAAGCTCT-GGTGGGAGCTGAGCAATGATGTGACAGA
CAGTGGGTCAAGGACCAAGAGGCAAGCTCT-GGTGGGAGCTGAGCAATGATGTGACAGA
CAGTGGGTCAAGGACCAAGAGGCAAGCTCT-GGTGGGAGCTGAGCAATGATGTGACAGA
CAGTGGGTCAAGGACCAAGAGGCAAGCTCT-GGTGGGAGCTGAGCAATGATGTGACAGA
*****
*

PCR, PEG
DQ839567.1
PCR, ExoSAP-IT
PCR, NH4asetat
GCCTTTAGATATT-----
GCCTTTAGATATTGGAGGACATGCC---
GCCTT-AAATATGGAGGACATGCCAA-
GCCTTTAGATTTGGAGGACATCCAAA
*****

```

Figure 5. Multiple sequence alignment using the Bioedit software was performed using the reference TLR4 sequence.

PEG has the ability to precipitate nucleic acids differentially based on size (Lis 1980, Lis and Schleif 1975, Schmitz and Riesner 2006). Several publications have shown the use of PEG to precipitate PCR products. In a study aimed at large-scale production of DNA sequencing templates by microtitre PCR format, PEG precipitated PCR templates were sequenced using dye terminators with high accuracy (Rosenthal et al. 1993). In another study, PEG precipitation was performed using modified magnetic beads as the PCR products in the purification of PCR products and the PCR products purified in this way were successfully used in library preparation for high-throughput sequencing (Clarke 2014). All these example studies have shown that PEG and EtOH-NH₄Ac precipitated PCR products could be used as template for sequencing reactions as stated in the present study.

4. Conclusions

The efficient and cost-effective post-PCR purification method is very valuable especially in large number of

samples present to be sequenced. There are many alternative post-PCR clean-up techniques. In this study, PEG and EtOH-NH₄Ac precipitation methods were used for post-PCR reaction clean-up and their effects were evaluated in the efficiency of sequencing reads. ExoSAP-IT was used as a standard PCR clean-up reagent since it gives very long and accurate sequencing results. It was found that the two mentioned purification methods gave similar results to the one obtained with ExoSAP-IT. These findings suggest that both purification methods can be used as efficient and cheap alternatives to the commercial enzymatic reagents like ExoSAP-IT when there is only desired PCR product in the amplification and there are large number of samples being cycle sequenced. However, PCR product size should be taken into consideration when choosing a precipitation method because the PEG mixture efficiently precipitates DNA fragments above 150 bp while EtOH precipitates very low molecular weight fragments efficiently (Paithankar and Prasad 1991).

Declaration of Ethical Standards

The author declares that she complies with all ethical standards.

Credit Authorship Contribution Statement

Author: Methodology/study design, Experiment and data analysis, Writing – original draft, Writing-review and editing

Declaration of Competing Interest

The author declares that she has no known competing financial interests or personal relationships that could have appeared to influence the work reported in this paper.

Data Availability

The author declares that the main data supporting the findings of this work are available within the article.

5. References

Bell, J., 2008. A simple way to treat PCR products prior to sequencing using ExoSAP-IT. *Biotechniques*, **44(6)**, 834. <https://doi.org/10.2144/000112890>

Berger, J., Suzuki, T., Senti, K.A., Stubbs, J., Schaffner, G. and Dickson, B.J., 2001. Genetic mapping with SNP markers in Drosophila. *Nature Genetics*, **29**, 475–481. <https://doi.org/10.1038/ng773>

Clarke, L.J., Czechowski, P., Soubrier, J., Stevens, M.I., Cooper, A., 2014. Modular tagging of amplicons using a single PCR for high-throughput sequencing. *Molecular Ecology Resources*, **14(1)**, 117-121. <https://doi.org/10.1111/1755-0998.12162>

Dugan, K.A., Lawrence, H.S., Hares, D.R., Fisher C.L. and Budowle, B., 2002. An improved method for post-PCR purification for mtDNA sequence analysis. *Journal of*

- Forensic Science*, **47(4)**, 811-818.
<https://doi.org/10.1520/JFS15459J>
- Eickbush, T.H. and Moudrianakis, E.N., 1978. The compaction of DNA helices into either continuous supercoils or folded-fiber rods and toroids. *Cell*, **13**, 295-306.
[https://doi.org/10.1016/0092-8674\(78\)90198-8](https://doi.org/10.1016/0092-8674(78)90198-8).
- Hall, T.A., 1999. BioEdit: a user-friendly biological sequence alignment editor and analysis program for Windows 95/98/NT. *Nucleic Acids Symposium Series*. 41: 95-98.
- International Human Genome Sequencing Consortium, 2004. Finishing the euchromatic sequence of the human genome. *Nature*, **431**, 931-945.
<https://doi.org/10.1038/nature03001>
- Leonard, J.T., Grace, M.B., Buzard, G.S., Mullen, M.J. and Barbagallo, C.B., 1998. Preparation of PCR products for DNA sequencing. *BioTechniques*, **24**, 314-317.
<https://doi.org/10.2144/98242pf01>
- Lis, J.T. and Schleif, R., 1975. Size fractionation of double-stranded DNA by precipitation with polyethylene glycol. *Nucleic Acids Research*, **2(3)**, 383-390.
<https://doi.org/10.1093/nar/2.3.383>
- Lis J.T., 1980. Fractionation of DNA fragments by polyethylene glycol induced precipitation. *Methods in Enzymology*. 65, Academic Press, 347-353.
[https://doi.org/10.1016/s0076-6879\(80\)65044-7](https://doi.org/10.1016/s0076-6879(80)65044-7)
- Maniatis, T., Fritsch, E.F., Sambrook, J., 1982. *Molecular Cloning: A Laboratory Manual*, Cold Spring Harbor Laboratory, Cold Spring Harbor, NY.
- Mariotti, M., Williams, J.L., Dunner, S., Valentini, A. and Pariset, L. 2009. Polymorphisms within the toll-like receptor (TLR)-2, -4 and -6 genes in cattle. *Diversity*, **1**, 7-18.
<https://doi.org/10.3390/d1010007>
- Paithankar, K.R. and Prasad, K.S., 1991. Precipitation of DNA by polyethylene glycol and ethanol. *Nucleic Acids Research*, **19(6)**, 1346.
<https://doi.org/10.1093/nar/19.6.1346>
- Rao, V.B., 1994. Direct Sequencing of Polymerase Chain Reaction-Amplified DNA. *Analytical Biochemistry*, **216(1)**, 1-14.
<https://doi.org/10.1006/abio.1994.1001>
- Rosenthal, A., Coutelle, O. and Craxton, M. 1993. Large-scale production of DNA sequencing templates by microtitre format PCR. *Nucleic Acids Research*, **21(1)**, 173-174.
<https://doi.org/10.1093/nar/21.1.173>
- Sambrook, J., Fritsch, E.R. and Maniatis, T., 1989. *Molecular Cloning: A Laboratory Manual* (2nd ed.) Cold Spring Harbor, NY, Cold Spring Harbor Laboratory Press.
- Sanger, F., Nicklen, S. and Coulson, A.R., 1977. DNA Sequencing with Chain-Terminating Inhibitors. *Proceedings of National Academy of Science*, **74**, 5463-5467.
<https://doi.org/10.1073/pnas.74.12.5463>
- Schmitz, A. and Riesner, D., 2006. Purification of nucleic acids by selective precipitation with polyethylene glycol 6000. *Analytical Biochemistry*, **354(2)**, 311-313,
<https://doi.org/10.1016/j.ab.2006.03.014>.
- Seelan, R.S. and Grossman, L.I., 1991. A rapid protocol to isolate DNA fragments from low melting temperature agarose. *BioTechniques*, **10**, 186-187.
- Smith, L.M., Fung, S., Hunkapiller, M.W., Hunkapiller, T.J. and Hood, L.E., April 1985. The synthesis of oligonucleotides containing an aliphatic amino group at the 5' terminus: synthesis of fluorescent DNA primers for use in DNA sequence analysis. *Nucleic Acids Research*, **13(7)**, 2399-2412.
<https://doi.org/10.1093/nar/13.7.2399>
- Smith LM, Sanders JZ, Kaiser RJ, Hughes P, Dodd C, Connell CR, et al., 1986. Fluorescence detection in automated DNA sequence analysis. *Nature*, **321(6071)**, 674-679.
<https://doi.org/10.1038/321674a0>
- Werle, E., Schneider, C., Renner, M., Völker, M. and Fiehn, W., 1994. Convenient single-step, one tube purification of PCR products for direct sequencing. *Nucleic Acids Research*, **22(20)**, 4354-4355.
<https://doi.org/10.1093/nar/22.20.4354>

Internet References

- 1- Glenn, T., PEG Precipitation of PCR Products,
<https://sites.lsa.umich.edu/olsen-lab/wp-content/uploads/sites/837/2020/08/PCR.pdf>

Afyonkarahisar’da Doğal Olarak Yayılış Gösteren Bazı Alıç Taksonlarının Fitokimyasal Profillerinin Belirlenmesi

*Makale Bilgisi / Article Info

Alındı/Received: 07.07.2024

Kabul/Accepted: 24.10.2024

Yayımlandı/Published: xx.xx.xxxx

Determination of the Phytochemical Profiles of Some Hawthorn Taxa Naturally Distributed in Afyonkarahisar

Melek KORKUT , Ahmet SERTESER* , Mustafa KARGIOĞLU , Saliha AYDIN 
Hakan TERZİ , Mustafa YILDIZ 

Afyon Kocatepe Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Moleküler Biyoloji ve Genetik Bölümü, Afyonkarahisar, Türkiye



© Afyon Kocatepe Üniversitesi

© 2025 The Authors | Creative Commons Attribution-Noncommercial 4.0 (CC BY-NC) International License

Öz

Rosaceae familyasının *Crataegus* L. cinsine ait türlerin farklı dokuları geleneksel ve modern tıpta çeşitli hastalıkları tedavi etmek amacıyla kullanılmaktadır. Farklı *Crataegus* taksonlarının fenolik bileşik içerikleri hakkında yapılan çalışmalar bulunsu da bitkilerin doğal olarak yetiştikleri bölgelerde fitokimyasal bileşenleri ve miktarları değişmektedir. Bu çalışmada, Afyonkarahisar ili Merkez ilçesinden toplanan beş farklı alıç taksonunda fenolik bileşik içeriği Yüksek Performanslı Sıvı Kromatografisi (HPLC) ile analiz edilmiştir. *C. monogyna*’da ve *C. microphylla* taksonlarında esas bileşen (+)-kateşin olarak belirlenirken, *C. orientalis* subsp. *szovitsii*, *C. tanacetifolia* ve *C. orientalis* subsp. *orientalis* taksonlarında 1,2-dihidroksibenzenin esas fenolik bileşik olarak tespit edilmiştir. Bununla birlikte, tüm taksonlarda naringenin en az miktarda tespit edilen fenolik bileşik olmuştur. *Crataegus* taksonlarında fenolik bileşik içeriği ve miktarlarında belirlenen farklılıklar bitki dokusu örneklerinin alındığı alanların ekolojik özelliklerinden kaynaklanmaktadır.

Anahtar Kelimeler *Crataegus*; Fenolik bileşik; HPLC; Afyonkarahisar

1. Giriş

Rosaceae (Gülğiller) familyası odunsu ağaçlar, çalılar, tırmanıcı ve otsu bitkilerden oluşan geniş bir ailedir. Aile üyeleri tüm dünyaya dağılmış olmakla birlikte yaygın olarak kuzey yarımkürenin ılıman veya subtropikal bölgelerinde bulunmaktadır. Türkiye’de 37 cins ve 297 tür içeren Rosaceae familyası, 58 endemik türle %24'lük bir endemizm oranına sahiptir (Hürkul and Köroğlu 2019). Bu ailenin birçok türü peyzaj, ilaç, kozmetik, baharat ve içecek üretimi gibi birçok alanda yaygın olarak kullanılmaktadır (Beğen ve Eminağaoğlu 2022). Familya üyeleri odun dışı bitkisel ürünleriyle ülke istihdamına ve ekonomiye büyük fayda sağlamaktadır. Rosaceae familyası yenilebilir meyveler ve süs bitkilerine ait türleri içermekle birlikte Türkiye’de 107 takson geleneksel olarak tıbbi amaçlarla kullanılmaktadır (Doğan *et al.* 2016).

Abstract

Different tissues of species belonging to the *Crataegus* L. genus of the Rosaceae family, are used in traditional and modern medicine to treat various diseases. Although there are studies on the phenolic compound contents of different *Crataegus* taxa, their phytochemical components and amounts vary in the regions where they grow naturally. In this study, the phenolic compound contents of five different hawthorn taxa collected from the Central district of Afyonkarahisar province were analyzed by High Performance Liquid Chromatography (HPLC). While the main component in *C. monogyna* and *C. microphylla* taxa is (+)-catechin, 1,2-dihydroxybenzene was determined as the main phenolic compound in *C. orientalis* subsp. *szovitsii*, *C. tanacetifolia* and *C. orientalis* subsp. *orientalis* taxa. However, naringenin was the phenolic compound detected in the lowest amount in all taxa. The differences determined in the phenolic compound content and amounts in *Crataegus* taxa are due to the ecological characteristics of the areas where plant tissue samples were taken.

Keywords *Crataegus*; Phenolic compound; HPLC; Afyonkarahisar

Rosaceae familyasına ait *Crataegus* L. (alıç) cinsi, 150 ila 1200 tür içermektedir (Attard and Attard 2019). *Crataegus* türlerinin çiçek, meyve, yaprak, sap ve kökleri modern ve geleneksel tıpta kardiyotonik, antispazmodik, idrar söktürücü, antiaterosklerotik ve hipotansif ajanlar olarak kullanılmaktadır. *Crataegus* taksonlarında biyolojik aktivite açısından proantosiyanidinler ve flavonoid glikozitler önemli bileşiklerdir. *Crataegus* taksonlarının yaprak, çiçek ve meyvelerinde, kuersetin, izokuersetin, rutin, hiperosid, epikateşin, klorojenik asit ve protokateşinik asit gibi bilinen fenolik bileşikler tespit edilmiştir (Nazhand *et al.* 2020). Bitki organlarının kimyasal bileşik içeriği, genetik farklılıkların yanı sıra bitki organlarının olgunluğu, toplama bölgeleri, işleme yöntemleri ve hasat öncesi ve sonrası çevresel şartlara bağlı olarak değişmektedir (Yang and Liu 2012, Cloud *et al.* 2019). Bu nedenle, bu çalışmada Afyonkarahisar

ilinde tek lokasyondan toplanan beş farklı tür ya da alt türe ait alıç meyvelerinin fitokimyasal profillerinin karşılaştırılması amaçlanmıştır.

2. Materyal ve Metot

2.1 Bitki materyallerinin temini ve iklimsel koşullar

Bu araştırmada, Afyonkarahisar ili Merkez ilçesi Başkomutan Tarihi Milli Parkı'nda (38° 39' K, 30° 28' D; rakım 1800 m) doğal olarak yayılış gösteren *Crataegus microphylla*, *C. monogyna*, *C. orientalis* subsp. *orientalis*, *C. orientalis* subsp. *Szovitsii* ve *C. tanacetifolia* meyveleri 2018 yılı Eylül ayında toplanmıştır. Toplanan alıç meyvelerinin çiçeğe ait kısımları ve tohumları uzaklaştırıldıktan sonra ekzokarp ve mezokarp içeren dokuları 60°C'lik etüvde kurutulmuştur. Afyonkarahisar Merkez ilçesinin 2018 yılı sıcaklık ortalaması 11.44 °C iken yıllık yağış ortalaması 404.2 mm olarak belirlenmiştir.

2.2 Ekstraksiyon

Kurutulmuş meyve karpellerine ait dokular öğütücü ile toz haline getirilmiş ve metanol:su (2:1) karışımı ile sonikasyon yoluyla 30 dakika süreyle ekstrakte edilip Whatman no. 1 filtre kağıdı ile süzölmüştür. Çözücüler vakum altında buharlaştırılarak uzaklaştırılmış ve ekstraktlar kullanıncaya kadar -20°C'de saklanmıştır. HPLC (Yüksek Performanslı Sıvı Kromatografisi) analizi için ekstraktlar metanol içinde çözülüp membran filtre (0,45 µm) ile süzölmüştür (Karar et al. 2014).

2.2 Fenolik bileşik içeriğinin HPLC ile belirlenmesi

Fenolik bileşikler, bir PDA detektörü ve bir Inertsil ODS-3 (5 µm; 4.6 x 250 mm) kolonu ile donatılmış bir Shimadzu-HPLC kullanılarak belirlenmiştir. Ayırma için gradyan elüsyonu gerçekleştirilmiş ve mobil faz olarak su (A) ve asetonitril ile hazırlanmış %0.05 asetik asit karışımı (B) kullanılmıştır. Mobil fazın akış hızı 30°C'de 1 mL/dakika ve enjeksiyon hacmi 20 µL olarak yapılmıştır. Pikler, bir PDA detektörü kullanılarak 280 ve 330 nm'de kaydedilmiştir. Örnek başına toplam çalışma süresi 60 dakika olarak belirlenmiştir.

3. Bulgular

Crataegus microphylla, *C. monogyna*, *C. orientalis* subsp. *orientalis*, *C. orientalis* subsp. *Szovitsii* ve *C. tanacetifolia* taksonlarının fenolik bileşik profilleri ve miktarları Çizelge 1'de verilmiştir. HPLC analizine göre (+)-kateşin fenolik bileşiği *Crataegus monogyna*'da 163.1 mg/100 g ve *C. microphylla*'da 162.1 mg/100 g olarak en yüksek miktarda belirlenmiştir. *C. orientalis* subsp. *Szovitsii*, *C. tanacetifolia* ve *C. orientalis* subsp. *orientalis* taksonlarında 1,2-dihidroksibenzen sırasıyla 178.6, 102 ve 101.79 mg/100 g olarak esas fenolik bileşik olarak tespit

edilmiştir. *C. monogyna* (59.79 ve 56.52 mg/100 g) ve *C. microphylla* (58.8 ve 56.61 mg/100 g) türlerinde esas fenolik bileşiği sırasıyla 1,2-dihidroksibenzen ve 3,4-dihidroksibenzoik asit takip etmiştir. *C. orientalis* subsp. *orientalis* alt türünde baskın fenolik bileşikler sırasıyla (+)-kateşin (61.75 mg/100 g) ve 3,4-dihidroksibenzoik asit (46.82 mg/100 g), *C. orientalis* subsp. *Szovitsii* alt türünde 3,4-dihidroksibenzoik asit (67.01 mg/100 g) ve (+)-kateşin (54.05 mg/100 g) ve *C. tanacetifolia* türünde ise (+)-kateşin (62.05 mg/100 g) ve 3,4-dihidroksibenzoik asit (45.81 mg/100 g) takip etmiştir. İncelenen beş taksonda gallik asit değerleri farklılık göstermiş olup, *C. orientalis* subsp. *Szovitsii*'da 30.32 mg/100 g, *C. tanacetifolia*'da 16.38 mg/100 g, *C. orientalis* subsp. *orientalis*'da 16.34 mg/100 g, *C. monogyna*'da 15.87 mg/100 g ve *C. microphylla*'da 14.98 mg/100 g olacak şekilde yaklaşık 15-30 mg/100 g aralığında olduğu tespit edilmiştir. Çalışılan beş takson için şiringik asit, kafeik asit, rutin trihidrat, *p*-kumarik asit, *trans*-ferulik asit, apigenin-7-glukozit, resveratrol, kuersetin, *trans*-sinnamik asit, naringenin, kaempferol ve izorhamnetin en az bulunan fenolik bileşikler olarak bulunmuş ve miktarlarının 0.02 ve 15.07 mg/100 g arasında değiştiği tespit edilmiştir.

4. Tartışma ve Sonuç

Bazı *Crataegus* türlerinde flavonoller, flavanonlar, flavonlar ve diğerleri gibi farklı flavonoid sınıflarından çeşitli bileşikler karakterize edilmiş ve tanımlanmış (Karar and Kuhnert 2015) olmasına rağmen mevcut araştırmada Afyonkarahisar ili Merkez ilçesinde yayılış gösteren beş *Crataegus* taksonunun meyvelerindeki fenolik bileşik içeriğinin belirlenmesi amaçlanmıştır. Mevcut araştırmada, HPLC ile analiz edilen *Crataegus* taksonlarına ait meyve karpellerinde esas metabolitler olarak farklı fenolik bileşikler tespit edilmiştir. *C. monogyna* ve *C. microphylla*'da en yüksek miktarda (+)-kateşin belirlenmiştir. Bernatoniene vd. (2008), *C. monogyna* meyvelerinde (+)-kateşin miktarını 185 mg/100 g olarak belirlemiştir. Araştırmamızda ise bu takson için en yüksek (+)-kateşin miktarı 163.1 mg/100 g olarak tespit edilmiş olup, sonuçlar benzerlik göstermektedir. *Crataegus* türlerinde antosiyanidinler, proantosiyanidinler ve bunların türevleri iyi bilinen fitokimyasal bileşenlerdir. Flavanların bir araya gelmesi ile oluşan daha büyük proantosiyanidinlerin veya kondanse tanenlerin iyi örnekleri olarak kabul edilen kateşinler, bitkilerde genellikle prosiyanidinler adı verilen dimerler, trimerler ve oligomerik yapılar oluşturmak üzere oksidasyon reaksiyonlarına girmektedir (Bahorun et al. 2003). *C. laevigata* (Svedström et al. 2002), *C. azarolus* ve *C. monogyna* (Belkhir et al. 2013) türlerinin yaprak, çiçek ve

meyve dokularında kateşinlerin oluşturduğu oligomerik prosiyanidinler belirlenmiştir. Diğer taraftan, kateşinlerin sağlık üzerine olumlu etkilerinden dolayı, özellikle kateşin içeren ürünlerin günlük beslenmeye dahil edilmesi önerilmektedir (Singh *et al.* 2011). Antiinflamatuvar ve antioksidan etkinin yanı sıra kemopreventif aktivite, kateşinlerin en önemli etkisi olarak kabul edilmektedir (Musial *et al.* 2020). Çalışmamızda, 1,2-dihidroksibenzen

(katekol) *C. orientalis* subsp. *orientalis*, *C. orientalis* subsp. *szovitsii* ve *C. tanacetifolia* taksonlarında ana bileşen olarak belirlenmiştir. 1,2-dihidroksibenzen bileşeni, Parkinson hastalığında ve kan basıncını düşüren ilaçların öncüsü olarak tıpta da yaygın olarak kullanılmaktadır (Adnan 2011). Semikinon radikallerinin oluşumuyla ilişkili katekollerin sitotoksik aktivitesi antikanser tedavisinde yaygın olarak kullanılmaktadır (Antoci *et al.* 2014).

Çizelge 1. Farklı alıç taksonlarına ait meyvelerden elde edilen metanol:su ekstraktlarının HPLC ile fitokimyasal bileşimi.

Bileşen	<i>Crataegus</i> L. Taksonları				
	<i>C. microphylla</i>	<i>C. monogyne</i>	<i>C. orientalis</i> subsp. <i>orientalis</i>	<i>C. orientalis</i> subsp. <i>szovitsii</i>	<i>C. tanacetifolia</i>
	Konsantrasyon (mg/100 g)				
Gallik asit	14.98 ± 1.25	15.87 ± 1.28	16.34 ± 1.2	30.32 ± 1.77	16.38 ± 1.25
3,4-Dihidroksibenzoik asit	56.61 ± 1.03	56.52 ± 1.01	46.82 ± 3.4	67.01 ± 1.69	45.81 ± 3.39
(+)-Kateşin	162.1 ± 4.9	163.1 ± 4.91	61.75 ± 2.3	54.05 ± 0.21	62.05 ± 2.40
1,2-Dihidroksibenzen	58.80 ± 3.3	59.79 ± 3.4	101.8 ± 4.3	178.6 ± 8.13	102.0 ± 4.35
Şiringik asit	9.40 ± 0.95	10.69 ± 0.96	9.05 ± 0.80	15.07 ± 0.55	9.07 ± 0.80
Kafeik asit	8.10 ± 0.71	8.11 ± 0.72	10.13 ± 1.5	7.76 ± 0.63	10.2 ± 1.55
Rutin trihidrat	8.19 ± 0.10	8.39 ± 0.11	1.81 ± 0.01	2.95 ± 0.61	1.80 ± 0.02
<i>p</i> -Kumarik asit	0.99 ± 0.24	1.04 ± 0.26	0.47 ± 0.10	0.62 ± 0.05	0.50 ± 0.15
<i>Trans</i> -Ferulik asit	3.30 ± 1.44	3.70 ± 1.46	2.59 ± 0.80	5.72 ± 0.42	2.57 ± 0.81
Apigenin 7 glukozid	1.87 ± 0.51	1.77 ± 0.47	3.43 ± 0.80	6.26 ± 0.34	3.51 ± 0.85
Resveratrol	0.93 ± 0.24	0.95 ± 0.24	0.51 ± 0.10	0.36 ± 0.08	0.56 ± 0.09
Kuersetin	1.68 ± 0.24	1.64 ± 0.24	0.94 ± 0.30	0.60 ± 0.11	0.81 ± 0.29
<i>Trans</i> -Sinnamik asit	0.71 ± 0.26	0.61 ± 0.27	0.17 ± 0.01	0.02 ± 0.01	0.15 ± 0.03
Naringenin	0.15 ± 0.01	0.17 ± 0.01	0.20 ± 0.01	0.19 ± 0.05	0.10 ± 0.01
Kaemferol	1.12 ± 0.40	1.15 ± 0.30	1.02 ± 0.01	0.65 ± 0.20	1.05 ± 0.01
İzoramnetin	2.89 ± 1.01	3.01 ± 1.03	0.41 ± 0.10	0.71 ± 0.21	0.45 ± 0.15

Araştırmamızda, incelenen *Crataegus* taksonlarında 3,4-dihidroksibenzoik asit (protokatekuik asit) yüksek seviyede (45.81–67.01 mg/100 g) belirlenen diğer bir fenolik bileşendir. Önemli bir fenolik bileşen olarak belirlenen 3,4-dihidroksibenzoik asidin antioksidan aktivitesi, kemopreventif özellikleri, hücrel metabolizmanın normalleştirilmesi ve antiinflamatuvar etkileri nedeniyle karsinogenin kritik aşamaları üzerinde olumlu etkiler gösterebilen faydalı bir ajan olduğu bildirilmiştir (Cadena-Iñiguez vd. 2024). Bununla birlikte, 3,4-dihidroksibenzoik asidin glutatyon peroksidaz ve süperoksit dismutaz aktivitesini artırarak oksidatif hasarı önlediği ve potansiyel bir nöroprotektif ajan olabileceği bildirilmiştir (Shi vd. 2006). Ayrıca Lin vd. (2007), 3,4-dihidroksibenzoik asidin insan mide adenokarsinomu hücreleri üzerinde apoptotik bir etki gösterdiğini ortaya koymuştur.

İran bölgesinde bulunan *C. microphylla*, yapraklarında rutin ve çiçeklerinde kuersetin ana fenolik bileşik olarak tespit edilmiştir (Tajali ve Khazaeipool 2012). Bu çalışma

kapsamında incelenen *Crataegus* türlerinde en yüksek kuersetin miktarı *C. microphylla* (1.68 mg/100 g) meyvelerinde tespit edilmiştir. Bununla birlikte, *C. microphylla* türünde hesperetin, apigenin, viteksin, viteksin-4'-O-ramnosit flavonoidleri tespit edilmiştir (Melikoğlu vd. 2004). Diğer taraftan, incelenen tüm alıç taksonlarında en düşük miktarda belirlenen bileşik ise naringenin olarak tespit edilmiştir.

Farklı coğrafik bölgelerde doğal olarak yayılış gösteren aynı *Crataegus* taksonlarında fenolik bileşik profili ve miktarlarında gözlenen farklılıklar ya da benzerliklerin genetik ve ekolojik faktörlere bağlı olduğu görülmektedir. *Crataegus* taksonlarının mevsimsel olarak fenolik bileşik profillerinin belirlenmesi ve buna bağlı olarak antioksidan kapasitelerinin ortaya konulacak olmasının da önemli olacağı söylenebilir.

Etik Standartlar Bildirgesi

Bu çalışma Prof. Dr. Ahmet SERTESER danışmanlığında 24 Ağustos 2021 tarihinde tamamladığımız "Afyonkarhisar'da Doğal Olarak Yayılış

Gösteren Bazı *Crataegus* Taksonlarının Antioksidan İçeriklerinin Belirlenmesi" başlıklı yüksek lisans tezi (Tez no:688804) esas alınarak hazırlanmıştır.

Bu çalışmanın hazırlanma sürecinde bilimsel ve etik ilkelere uyulduğu ve yararlanılan tüm çalışmaların kaynakçada belirtildiği beyan olunur.

Yazarlık Katkı Beyanı

Yazar 1: Metodoloji/Çalışma, Araştırma, Kaynak sağlama

Yazar 2: Kavramsallaştırma, Metodoloji/Çalışma, deneysel tasarım, Denetleme/danışmanlık, Proje yönetimi, Finansman sağlama

Yazar 3: Metodoloji/Çalışma, deneysel tasarım, Kaynak sağlama

Yazar 4: Yazma/orijinal taslak, Yazma/inceleme ve düzenleme

Yazar 5: Analiz ve yorumlama, Veril iyileştirme, Yazma/orijinal taslak, Yazma/inceleme ve düzenleme, Görselleştirme

Yazar 6: Analiz ve yorumlama, Veril iyileştirme, Yazma/orijinal taslak, Yazma/inceleme ve düzenleme, Görselleştirme

Çıkar Çatışması Beyanı

Yazarların bu makalenin içeriğiyle ilgili olarak beyan edecekleri hiçbir çıkar çatışması yoktur.

Verilerin Kullanılabilirliği

Yazarlar, bu çalışmanın bulgularını destekleyen ana verilerin makale içerisinde mevcut olduğunu beyan ederler.

Teşekkür

Bu araştırma Afyon Kocatepe Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinatörlüğü tarafından desteklenmiştir (Proje No: 18.FEN.BİL.04).

5. Kaynaklar

Adnan, A., 2011. Molecular cloning, expression, purification and characterization of the zebrafish catechol-O-methyltransferases. Theses and Dissertations, **503**, 1-53.

Antoci, V., Mantu, D., Cozma, D.G., Usru, C. and Mangalagiu, I.I., 2014. Hybrid anticancer 1,2-diazine derivatives with multiple mechanism of action. *Medical Hypotheses*, **82(1)**, 11-15.
<https://doi.org/10.1016/j.mehy.2013.10.024>

Attard, E. and Attard, H., 2019. Nonvitamin and Nonmineral Nutritional Supplements. Nabavi, S.M. and Silva, A.S., Academic Press, 289-293.

Belkhir, M., Rebai, O., Dhaouadi, K., Congiu, F., Tuberoso, C.I.G., Amri, M. and Fattouch, S., 2013. Comparative analysis of Tunisian wild *Crataegus azarolus* (Yellow Azarole) and *Crataegus monogyna* (Red Azarole) leaf, fruit, and traditionally derived syrup: phenolic profiles and antioxidant and antimicrobial activities of the aqueous-acetone extracts. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, **61**, 9594-9601.
<https://doi.org/10.1021/jf402874z>

Bahorun, T., Aumjaud, E., Ramphul, H., Rycha, M., Luximon-Ramma, A., Trotin, F. and Aruoma, O.I. 2003. Phenolic constituents and antioxidant capacities of *Crataegus monogyna* (Hawthorn) callus extracts. *Food/Nahrung*, **47**, 191-198.
<https://doi.org/10.1002/food.200390045>

Beğen, H.A. and Eminağaoğlu, Ö., 2022. Türkiye Rosaceae familyasına yeni cinsler (*Aria*, *Hedlundia*, *Torminalis*) ile taksonomik katkılar. *Turkish Journal of Biodiversity*, **5**, 36-49.
<https://doi.org/10.38059/biodiversity.1090331>

Cadena-Iñiguez, J., Santiago-Osorio, E., Sánchez-Flores, N., Salazar-Aguilar, S., Soto-Hernández, R.M., Riviello-Flores, M.d.I.L., Macías-Zaragoza, V.M. and Aguiñiga-Sánchez, I., 2024. The cancer-protective potential of protocatechuic acid: A narrative review. *Molecules*, **29(7)**, 1439.
<https://doi.org/10.3390/molecules29071439>

Cloud, A., Vilcins, D. and McEwen, B., 2019. The effect of hawthorn (*Crataegus* spp.) on blood pressure: a systematic review. *Advances in Integrative Medicine*, **7**, 167-75.
<https://doi.org/10.1016/j.aimed.2019.09.002>

Doğan, A., Bulut, G., Senkardes, I. and Tuzlacı, E., 2016. An ethnopharmacological analysis of Rosaceae taxa in Turkey. In WEI International Academic Conference Proceedings. Boston, USA, 51.

Hürkul, M.M. and Köroğlu, A., 2019. A ethnobotanical review: The subfamily amygdaloideae (Rosaceae). *Fabad Journal of Pharmaceutical Sciences*, **44**, 35-46.

Karar, M.G.E., Pletzer, D., Jaiswal, R., Weingart, H. and Kuhnert, N., 2014. Identification, characterization, isolation and activity against *Escherichia coli* of quince (*Cydonia oblonga*) fruit polyphenols. *Food Research International*, **65**, 121-129.
<https://doi.org/10.1016/j.foodres.2013.10.040>

Karar, M.G.E. and Kuhnert, N., 2015. UPLC-ESI-Q-TOF-MS/MS Characterization of phenolics from *Crataegus monogyna* and *Crataegus laevigata* (Hawthorn) leaves, fruits and their herbal derived drops (Crataegutt Tropfen). *Journal of Chemical Biology and Therapeutics*, **1**, 102.
<https://doi.org/10.4172/2572-0406.1000102>

Lin, H.-H., Chen, J.-H., Huang, C.-C. and Wang, C.-J., 2007. Apoptotic Effect of 3,4-dihydroxybenzoic acid on human gastric carcinoma cells involving JNK/p38 MAPK signaling activation. *International Journal of Cancer*, **120**, 2306-2316.
<https://doi.org/10.1002/ijc.22571>

Melikoğlu, G., Bitiş, L. and Meriçli, A.H., 2004. Flavonoids of *Crataegus microphylla*. *Natural Product Research*, **18**, 211-213.
<https://doi.org/10.1080/14786410310001620673>

Musial, C., Kuban-Jankowska, A. and Gorska-Ponikowska, M., 2020. Beneficial properties of green tea catechins. *International Journal of Molecular Sciences*, **21(5)**, 1744.

<https://doi.org/10.3390/ijms21051744>

Nazhand, A., Lucarini, M., Durazzo, A., Zaccardelli, M., Cristarella, S., Souto, S.B. and Santini, A., 2020. Hawthorn (*Crataegus* spp.): An updated overview on its beneficial properties. *Forests*, **11**, 564.

<https://doi.org/10.3390/f11050564>

Shi, G.F., An, L.J., Jiang, B., Guan, S. and Bao, Y.M., 2006. Alpinia protocatechuic acid protects against oxidative damage in vitro and reduces oxidative stress in vivo. *Neuroscience Letters*, **403**, 206–210.

<https://doi.org/10.1016/j.neulet.2006.02.057>

Singh, B.N., Shankar, S. and Srivastava, R.K., 2011. Green tea catechin, epigallocatechin-3-gallate (EGCg), mechanisms, perspectives and clinical applications. *Biochemical Pharmacology*, **82**, 1807–1821.

<https://doi.org/10.1016/j.bcp.2011.07.093>

Svedström, U., Vuorela, H., Kostianen, R., Huovinen, K., Laakso, I. and Hiltunen, R., 2002. High-performance liquid chromatographic determination of oligomeric procyanidins from dimers up to the hexamer in hawthorn. *Journal of Chromatography A*, **968**, 53–60.

[https://doi.org/10.1016/S0021-9673\(02\)01000-2](https://doi.org/10.1016/S0021-9673(02)01000-2)

Tajali, A.A. and Khazaeipool, M., 2012. Effects of height and organs on Flavonoits of *Crataegus microphylla* C. Koch in Iran. *International Journal of Biosciences*, **2**, 54–58.

Yang, B. and Liu, P., 2012. Composition and health effects of phenolic compounds in hawthorn (*Crataegus* spp.) of different origins. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, **92**, 1578–90.

<https://doi.org/10.1002/jsfa.5671>

Tuzluluğa maruz bırakılan *Pseudotropheus acei* balığının solungaç mukus hücrelerinin incelenmesi

*Makale Bilgisi / Article Info

Alındı/Received: 11.07.2024

Kabul/Accepted: 09.11.2024

Yayımlandı/Published: xx.xx.xxxx

Examination of gill mucus cells of *Pseudotropheus acei* fish exposed to salinity

Bahar Öner , Ahmet Regaib Oğuz , Zehra Alkan Çekiç 

Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi, Fen Fakültesi, Biyoloji Bölümü, Van, Türkiye



© Afyon Kocatepe Üniversitesi

© 2025 The Authors | Creative Commons Attribution-Noncommercial 4.0 (CC BY-NC) International License

Öz

Balıklar içinde buldukları suların fiziksel ve kimyasal özelliklerinden etkilenmektedir. Bu değişimler davranışsal, histolojik ve moleküller düzeyde olabilmektedir. Solungaçlar suyla direkt temas halinde oldukları için zararlı etkenlere karşı değişimlerin başladığı ilk organlardan biridir. Bu nedenle balıklarda solungaçlar çevresel farklılıkların belirlenmesinde biyoindiktör dokular olarak kullanılır. Balıklarda solungaçlar osmoregülasyon, pH düzenlenmesi, azotlu atıkların dışarı atılması, iyon düzenlenmesi gibi pek çok görevleri vardır. Bu çalışmada *Pseudotropheus acei* balıklarına artan tuz konsantrasyonu uygulandı. Çalışma sonunda balıkların en fazla 27 ppt tuzluluğa adapte olduğu daha yüksek tuzluluklarda ise öldüğü gözlemlendi. Kontrol ve tuzluluğa adapte olan balıklardaki solungaç dokuları histolojik olarak incelendi. Tuzluluğun balık solungaçlarında oluşturduğu zararlı etkileri ve adaptasyon yanıtları belirlemek için nekroz ve hiperplazi gibi histopatolojik değişimler gözlemlendi. Tuz stresine maruz kalan *Pseudotropheus acei* balığı solungaçlarında bulunan mukus hücrelerinin içeriğinde ve hücre yoğunluklarında farklılıklar olduğu görüldü. Nötral glikokonjugat içeren mukus hücrelerin kontrol grubunda sınırlı olduğu tuz maruziyeti sonucunda ise arttığı gözlemlendi. Karboksillenmiş glikokonjugat içeren mukus hücrelerin tuz maruziyeti sonucu 27 ppt'de daha yoğun olduğu belirlendi. O-sülfat esterli glikokonjugatları içeren mukus hücrelerinin kontrol grubunda işaretlenmediği tuz maruziyeti sonucunda ise arttığı görüldü. Güçlü sülfatlanmış glikokonjugat içeren mukus hücrelerin kontrol grubunda işaretlenmediği, tuzluluğa bağlı artış gösterdiği belirlendi. Nötr ve güçlü asidik glikokonjugatların karşılaştırılması sonucunda asidik glikokonjugatların daha yoğun işaretlendiği ve tuz maruziyetine bağlı olarak artış gösterdiği belirlendi. Sülfatlanmış ve karboksillenmiş glikokonjugatları karşılaştırması sonucunda karboksillenmiş glikokonjugatların sülfatlanmış glikokonjugatlara oranla daha yoğun olduğu ve mukus hücre yoğunluğunda tuzluluğa bağlı artış gösterdiği gözlemlendi. Yapılan boyama sonucunda tuz artışına bağlı olarak mukus hücrelerinin sayısında yarı kantitatif bir artış olduğu gözlemlendi.

Anahtar Kelimeler: Mukus; Osmoregülasyon; Solungaç; Tuz.

Abstract

Fish are affected by the physical and chemical properties of the waters they live in. These changes can be at behavioral, histological and molecular levels. Since gills are in direct contact with water, they are one of the first organs where changes against harmful factors begin. For this reason, gills in fish are used as bioindicator tissues in determining environmental differences. Gills in fish have many functions such as osmoregulation, pH regulation, removal of nitrogenous waste, and ion regulation. In our experimental study, increasing salt concentration was applied to *Pseudotropheus acei* fish. As a result of the application, it was observed that the fish adapted to a maximum salinity of 27 ppt and died in higher salinities. Gill tissues of control and salinity-adapted fish were examined histologically. To determine the harmful effects of salinity on fish gills and the adaptive responses, histopathological changes such as necrosis and hyperplasia were observed. In *Pseudotropheus acei* fish exposed to salt stress, differences were noted in the content and density of mucus cells in their gills. It was observed that mucus cells containing neutral glycoconjugate increased as a result of salt exposure, which was limited in the control group. It was determined that mucus cells containing carboxylated glycoconjugate were denser at 27 ppt as a result of salt exposure. It was observed that mucus cells containing O-sulfate ester glycoconjugates increased as a result of salt exposure, while they were not marked in the control group. It was determined that mucus cells containing strong sulfated glycoconjugate were not marked in the control group and increased depending on salinity. As a result of the comparison of neutral and strongly acidic glycoconjugates, it was determined that acidic glycoconjugates were marked more intensely and increased depending on salt exposure. As a result of the comparison of sulfated and carboxylated glycoconjugates, it was observed that carboxylated glycoconjugates were more dense than sulfated glycoconjugates and showed an increase in mucus cell density depending on salinity. As a result of the staining, it was observed that there was a semi-quantitative increase in the number of mucus cells due to the increase in salt.

Keywords: Gill; Osmoregulation; Mucus; Salt.

1. Giriş

Sıcaklık, pH, oksijen ve tuzluluk gibi çeşitli değişkenlik gösteren çevresel faktörlere maruz kalma, suda yaşayan organizmalar için hayati öneme sahiptir. Sudaki tuz

seviyesindeki artışa, buharlaşma oranlarını hızlandıran küresel ısınma ve yağışlardaki azalma neden olmaktadır (Sellner ve ark., 1988). Tuzluluk, suyun termodinamik özelliklerini (örneğin yoğunluk, ısı kapasitesi, katılar ve

gazlar için çözücü kapasitesi ve buhar basıncı) etkileyerek balıklar ve diğer suda yaşayan organizmalar için habitat özelliklerinin tanımlanmasına büyük ölçüde katkıda bulunur (Jeppesen ve ark., 2015). Ayrıca hücre içindeki ve dışındaki biyokimyasal süreçler tuzluluktan büyük ölçüde etkilenir (Komoroske ve ark., 2016). Tuzluluk, balıklarının büyümesini, metabolizmasını ve diğer fizyolojik aktivitelerini etkileyen tüm çevresel parametreler arasında en önemlilerden biridir (Ruiz-Jarabo ve ark., 2019; Pourmozaffar ve ark., 2020).

Suda yaşayan canlılar için sıcaklık, tuzluluk, oksijen ve pH gibi çeşitli çevresel faktörler oldukça önemlidir. Balıklarda çevresel tuzluluk değişiklikleri ozmoregülasyonu, hormonal kontrolü, enerji metabolizmasını ve büyümeyi etkiler (Makrinos ve Bowden, 2016; Ruiz-Jarabo ve ark., 2019). Ayrıca, hücrelerin içindeki ve dışındaki biyokimyasal süreçler tuzluluktan büyük ölçüde etkilenir. Balıklar, aktif tuz absorpsiyonundan tuz salgılanmasına ve su atılımından su tutulmasına kadar ozmoregülasyon stratejisindeki dinamik değişiklikleri kontrol eden mekanizmaları barındırır (Kültz, 2015). Çevresel tuzluluk sadece ozmoregülasyon, iyon taşıma ve hormonal kontrolde rol almakla kalmayıp ayrıca balık dokularında hasarlara da neden olmaktadır (Evans, 2010). Hatta yüksek tuzluluk balığın ölümüne neden olmaktadır (Edwards ve Marshall, 2012). Balıklarda tuz tüm fizyolojik, biyokimyasal ve yaşam faaliyetlerini etkilemektedir. Sudaki tuzluluk oranı değiştiğinde balıklarda hem fiziksel hem de moleküller düzeyde değişimler meydana gelmektedir. Bu değişimlerin ilk etkileri sucul ortam ile direkt temas halinde olan solungaç dokusunda meydana gelmektedir (Xu ve ark., 2015).

Balıkların solungaç dokusu başın yan tarafında kendisini koruyan operkulum kapakları altında bulunur. Solungaç dokusu solungaç dikenli, filamentler ve sekonder lamellerden oluşmaktadır. Solungaç filamentleri, birincil lamel yapıları ve ikincil lamelleri oluşturur. Birincil lamel ve ikincil lamel, balığın vücudu ile sucul alanlar arasında bir sınır oluşturur. Solungaç dokusu iyon regülasyonunda önemli rol oynar. Solungaç dokusunda iyon regülasyonunda rol oynayan bazı hücre tipleri bulunmaktadır (Wilson ve Laurent, 2002). Bu hücrelerden biri mukus hücresidir. Mukus hücrelerinden salgılanan mukus, patojen mikroorganizmalara karşı fiziksel bir bariyer oluşturmasının yanı sıra lubrikasyon, solunum, iyon regülasyonu ve difüzyon gibi fonksiyonlardan da sorumludur (Shephard, 1994; Domeneghini ve ark., 1998; Zayed ve Mohamed, 2004). Solungaç epitelinde bulunan mukus üreten hücreler tuzluluk, sıcaklık, pH, yüksek amonyak konsantrasyonu ve ağır metaller gibi farklı ortam şartlarına bağlı olarak değişiklik gösterebilir. Bu

hücreler, solungaçların korunması ve çeşitli stres faktörlerine karşı adaptasyon sağlanması açısından kritik bir rol oynar. Salgılanan mukusun kimyasal içeriği değişiklik gösterebilmektedir. Bu içerikler asidik glikokonjugatlar, nötral glikokonjugatlar ve bazik glikokonjugatlar olarak sınıflandırılabilir. Mukusun görevleri, farklı kimyasal içeriğe sahip mukus hücreleri tarafından yerine getirilir. Bu nedenle, bir balık türünde çeşitli kimyasal içeriğe sahip mukus hücreleri bulunabilir. Her bir mukus hücresi tipi, belirli bir işlevi yerine getirmek için özelleşmiş olabilir ve bu, balığın çeşitli çevresel koşullara ve stres faktörlerine yanıtını optimize eder (Boat ve Cheng 1980; Dekker ve ark., 2002).

Bu çalışma ile *Pseudotropheus acei* balığının farklı tuzluluk oranlarına maruz bırakılması sonucu tuzluluğun mukus hücreleri üzerine etkileri incelenerek konu hakkında bilgi birikimine katkı sunulacaktır.

2. Materyal ve Metot

Tüm hayvan deney işlemleri Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi Hayvan Deneyleri Yerel Etik Kurulu tarafından onaylanan hayvan çalışma protokollerine (YUHADYEK 2023/05-36) uygun olarak gerçekleştirilmiştir.

2.1. Deneysel Çalışmalar

Bu çalışmada bir cichlid türü olan *Pseudotropheus acei* balığı kullanıldı. Ergin bireyleri boy uzunlukları ortalama 10-15 cm'dir. Ortalama 24-28°C sıcaklık ve 7.8 – 8.6 değerlere sahip tatlı sularda yaşayan akvaryum balıklarıdır. Balıklar, kontrol, 20, 30, 40 ve 50 ppt tuzluluk olmak üzere gruplandırıldı. Suyun tuzluluk oranı günlük olarak 1 ppt olarak artırıldı. Balıklara, günde iki kez toplam vücut ağırlığının %4'ü kadar Tetra Discus Granule yem verildi. Fotoperiyot 12 saat aydınlık, 12 saat karanlık olarak düzenlendi. Deney süreci tamamlandıktan sonra balıklar, Fenoksi Etanol (0,2 mL/L) ile anestezi edilerek, solungaç dokuları histolojik inceleme için Bouin fiksatifine alındı. Balıkların deney süresince adapte olduğu tuzluluğun maksimum 27 ppt olduğu belirlendi. Daha sonra anestezi edilerek diseke edilen balıkların solungaç dokuları alındı ve histolojik çalışmalar için Bouin fiksatifine alındı.

2.2. Histoloji

Dokular 24 saat boyunca oda sıcaklığında fiksatiflerde tutuldu ve daha sonra %70 etanole aktarıldı. Dokular artan etanol konsantrasyonlarından (%70, %80, %90, %95 ve %100) geçirildi ve ksilen içinde alındı. Daha sonra parafin içine gömüldü. Parafin bloklardan mikrotom (Microm, International GmbH, Almanya) yardımıyla 5µm kalınlığında kesitler alındı. Adhesiv lamlara alınan kesitler Hematoksilen&Eozin, Periyodik Asit – Schiff (PAS), Alcian

Blue pH 2.5, Alcian Blue pH 1.0, Alcian Blue pH 0.5, PAS/AB pH 2.5, AF/AB 2.5 ile boyandı. Kesitler ışık mikroskobu (Leica DMI 6000B, Almanya) ile incelendi ve fotoğrafları çekildi.

Çizelge 1. Histolojik boyamalar için kullanılan boyalar

Boyama Yöntemi	Spesifitesi
Periyodik asit-Shiff (PAS)	Nötral glikonkonjugatların belirlenmesi
Alcian Blue (AB) pH 2.5	Karboksilatlı glikonkonjugatların belirlenmesi
PAS/ AB pH 2.5	Nötral ve güçlü asidik glikonkonjugatların karşılaştırılması
AB pH 1.0	O-sülfat esterli glikonkonjugatların belirlenmesi
AB pH 0.5	Güçlü sülfatlı glikonkonjugatların belirlenmesi
AF/ AB pH 2.5	Sülfatlı ve karboksilatlı glikonkonjugatların karşılaştırılması

2.3. Mukus hücre analizi

Mukus hücre yoğunlukları belirlemek için PAS ile boyanan kesitlerden 15 farklı bölgeden analiz yapıldı. Mukus hücre yoğunluğu, 100 µm uzunluğunda filamentlerindeki hücrelerin sayısı ile gerçekleştirildi.

2.4. İstatistiksel analiz

Veriler, ortalama ± standart hata olarak ifade edildi. Gruplar arasındaki fark tek yönlü varyans analizi (ANOVA) ile gruplar arasındaki farkın derecesi ise Duncan'ın post hoc testi ile belirlendi. Gruplar arasındaki farklılıklar $p < 0,05$ 'te anlamlı kabul edildi.

3. Bulgular

Deneyisel çalışma sonucunda farklı tuz konsantrasyonlarına maruz bırakılan *Pseudotropheus acei* balığının maksimum 27 ppt'ye adapte olduğu belirlendi. Rutin histolojik boyamalar sonucunda *Pseudotropheus acei* balığı solungaç dokusunun diğer teleost balıklara benzerlik gösterdiği görüldü. Solungaç dokusunun histolojik olarak sekonder lamel ve primer filamentlerden meydana geldiği gözlemlendi. Ayrıca artan tuz stresine bağlı olarak bir takım histopatolojik hasarlar tespit edildi. Bu hasarlar nekroz ve hiperplazi olarak tanımlandı (Şekil 3.1). Periyodik Asit/Schiff (PAS) boyaması sonucunda *Pseudotropheus acei* balığı solungaç dokusunda nötral glikonkonjugat içeren mukus hücre dağılımının yoğun olarak sekonder lamellerde olduğu görüldü. *Pseudotropheus acei* balığı kontrol gruplarında nötral glikonkonjugat içeren mukus hücrelerin işaretlenmediği gözlemlendi. Yapılan istatistiksel analiz sonucunda tuzluluk maruziyetinin ilk grubu olan 20 ppt de işaretlemenin sınırlı olduğu görüldü. Tuz stresi artışıyla beraber 27 ppt ye maruz bırakılan balık solungaç dokularında mukus içeren

hücre yoğunları ve sayılarında gözleme bağlı artış olduğu tespit edildi (Şekil 3.2; 3.8).

Karboksillenmiş glikonkonjugat içeren mukus hücrelerinin işaretlenmesi için Alcian Blue pH 2.5 boyama yöntemi kullanıldı. Yapılan histolojik boyama sonucunda, *Pseudotropheus acei* balığının solungaç dokusunda asidik glikonkonjugatların genel olarak pozitif reaksiyon verdiği gözlemlendi. Mukus hücrelerinin solungaç sekonder lamellerde konumlandığı gözlemlendi. İşaretleme sonucunda kontrol grubu balıklarında işaretlemenin 20 ppt ve 27 ppt'ye oranla sınırlı olduğu görüldü. Tuzluluğa maruz bırakılan grupları karşılaştırdığımızda ise hücre yoğunluğunun 27 ppt de daha fazla olduğu tespit edildi (Şekil 3.3).

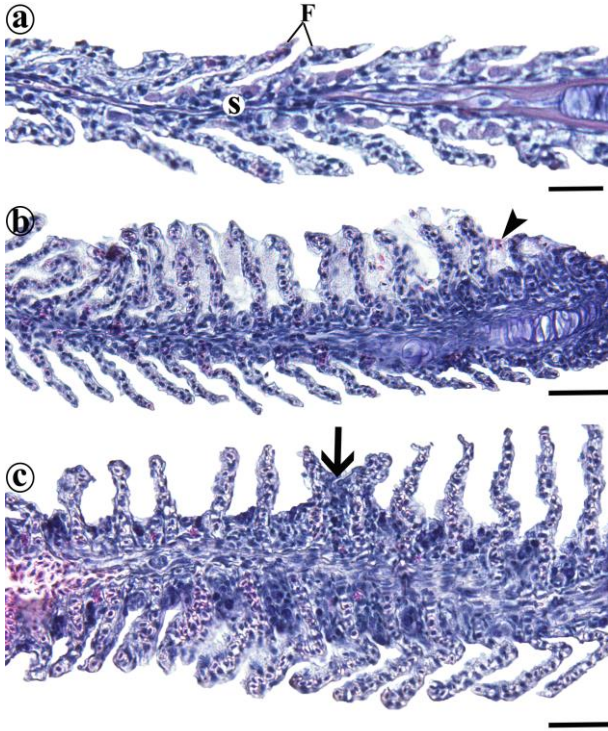
O-sülfat esterli glikonkonjugatları içeren mukus hücrelerinin belirlemek için Alcian Blue pH 1.0'da boyası kullanıldı. Kontrol grubunda işaretlenmenin olmadığı görüldü. Ancak 20 ppt ve 27 ppt tamamının pozitif boyandığı gözlemlendi. Boyanma yoğunluğu açısından incelendiğinde farklı tuz konsantrasyonları arasında fark olduğu görüldü. İşaretlenen mukus hücrelerinin solungaç sekonder lamellerinde olduğu belirlendi (Şekil 3.4).

Mukus hücrelerinde güçlü sülfatlanmış glikonkonjugatları tanımlamak için Alcian Blue 0.5 pH boyası kullanıldı. Yapılan boyama sonucunda kontrol grubunda işaretlemenin olmadığı görüldü. Bu çalışma sonucunda işaretlenme yoğunluğunun tuzluluk konsantrasyonları arasında farklılık gösterdiği belirlendi. Tuz maruziyetine bağlı olarak yoğunluklarda artış olduğu tespit edildi. Ayrıca boyama yoğunluğunun solungaç sekonder lamellerinde olduğu fakat 20 ppt de ise primer filamentlerde de işaretlenme belirlendi (Şekil 3.5).

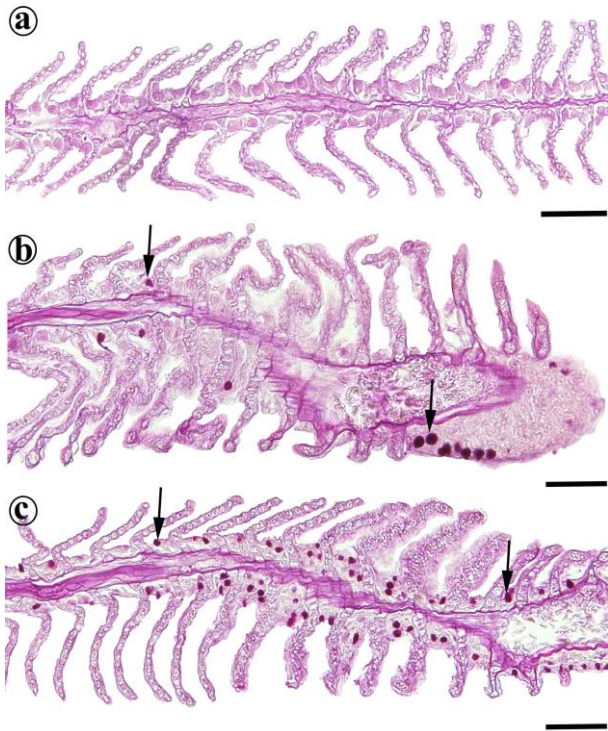
Nötr ve güçlü asidik glikonkonjugatları karşılaştırmak için PAS/AB pH 2.5 boyaması kullanıldı. Boyama sonucunda güçlü asidik glikonkonjugatların nötral glikonkonjugatlara göre daha baskın olduğu görüldü. Gruplar arasında farklılıklar olduğu tespit edildi. Kontrol grubunda işaretlemenin olmadığı, tuz maruziyeti artışına bağlı olarak hücre yoğunluğunda artış olduğu semikantitatif olarak belirlendi. İşaretlenen mukus hücrelerin solungaç sekonder lamellerde olduğu görüldü (Şekil 3.6).

Sülfatlanmış ve karboksillenmiş glikonkonjugatları karşılaştırmak için Aldehit Fuksin/Alcian Blue 2.5 pH boyaması kullanıldı. Yapılan boyama sonucunda karboksillenmiş glikonkonjugatların sülfatlanmış glikonkonjugatlara oranla daha yoğun olduğu görüldü. Kontrol grubu solungaç dokusunda işaretlenme olmadığı görüldü. Tuzluluğa maruz bırakılan gruplarda pozitif reaksiyon olduğu ve tuz artışına bağlı olarak hücre

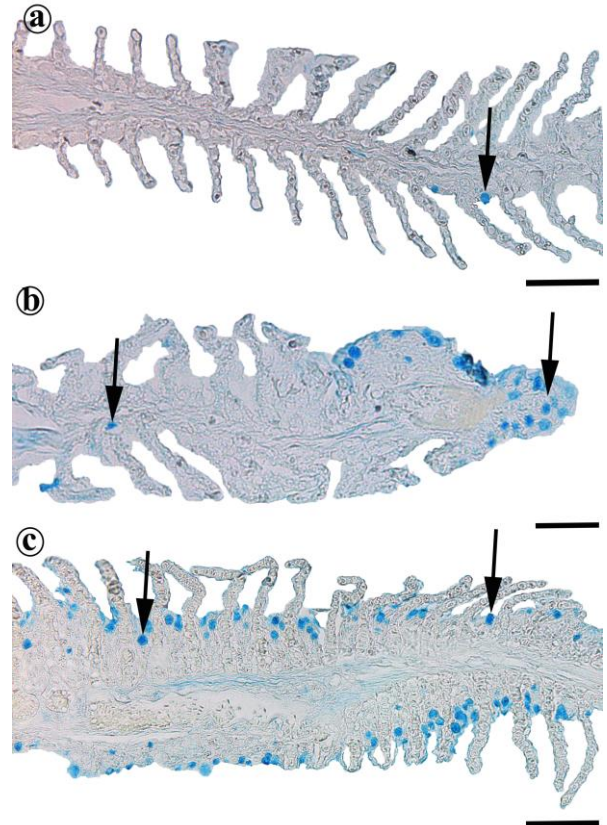
yoğunluğunda artış olduğu semikantitatif olarak belirlendi. Solungaç dokusunda mukus hücrelerin yoğun olarak sekonder lamellerde ve sınırlı da olsa primer filamentlerde işaretlendiği görüldü (Şekil 3.7).



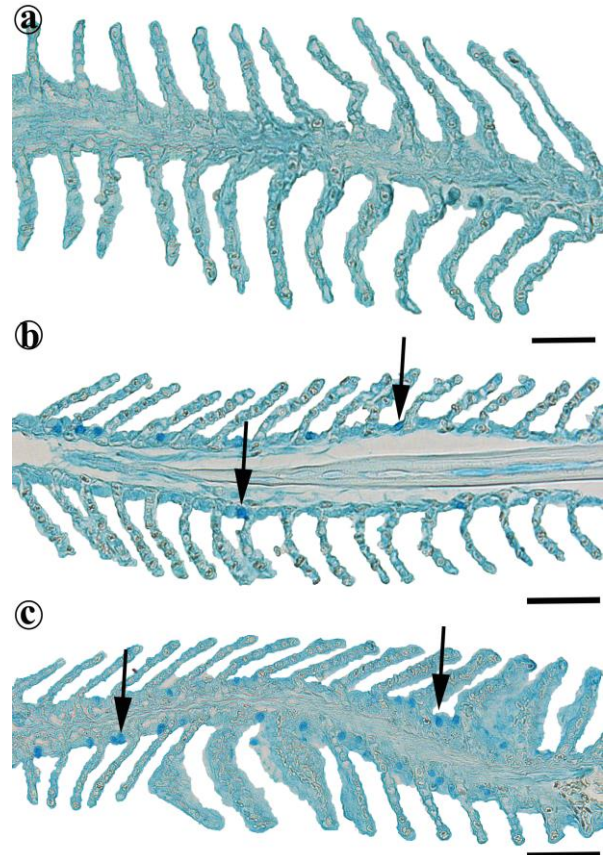
Şekil 3.1. *Pseudotropheus acei* balığı solungaç dokusu genel görünümü (a, kontrol; b, 20 ppt; c, 27 ppt; F, primer filament, S, sekonder lamel; ok başı, nekroz; ok, hiperplazi), bar 100µm



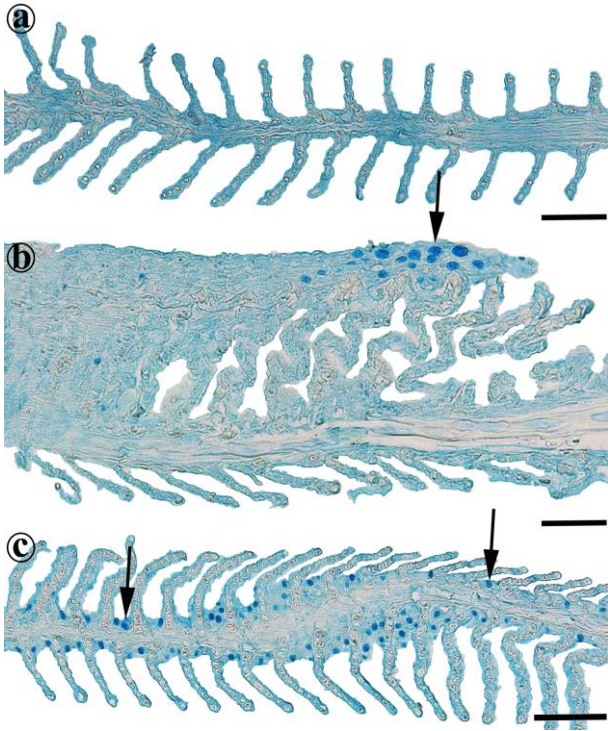
Şekil 3.2. *Pseudotropheus acei* solungaç dokusunda Periyodik Asit/Schiff ile işaretlenen mukus hücrelerin görünümü (a, kontrol; b, 20 ppt; c, 27 ppt), bar 100µm



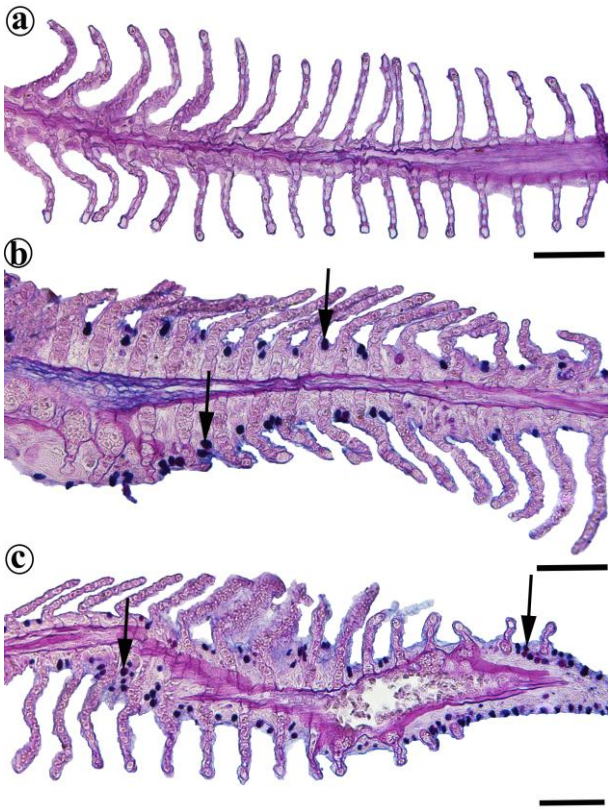
Şekil 3.3. *Pseudotropheus acei* solungaç dokusunda Alcian Blue pH 2.5 ile işaretlenen mukus hücrelerin görünümü (a, kontrol; b, 20 ppt; c, 27 ppt), bar 100µm



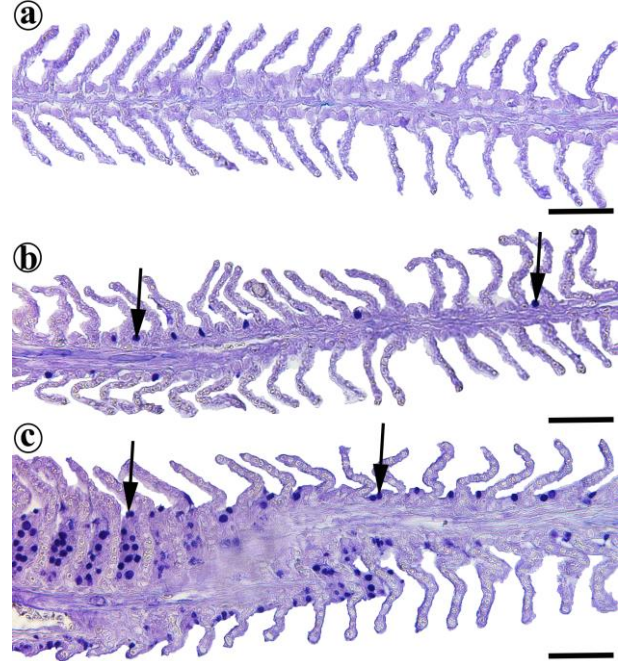
Şekil 3.4. *Pseudotropheus acei* solungaç dokusunda Alcian Blue pH 1.0 ile işaretlenen mukus hücrelerin görünümü (a, kontrol; b, 20 ppt; c, 27 ppt), bar 100µm



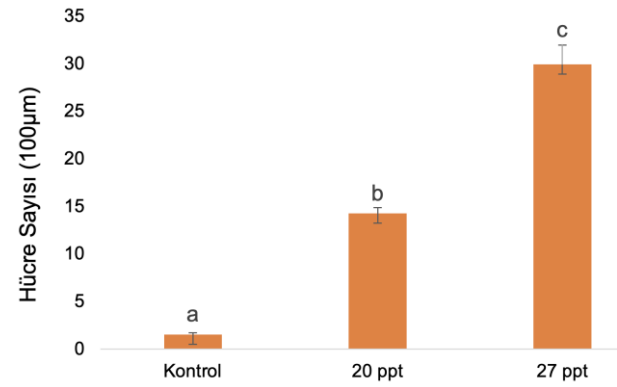
Şekil 3.5. *Pseudotropheus acei* solungaç dokusunda Alcian Blue pH 0.5 ile işaretlenen mukus hücrelerinin görünümü (a, kontrol; b, 20 ppt; c, 27 ppt), bar 100µm



Şekil 3.6. *Pseudotropheus acei* solungaç dokusunda Periyodik Asit/Schiff ve Alcian Blue pH 2.5 kombinasyonu ile işaretlenen mukus hücrelerinin görünümü (a, kontrol; b, 20 ppt; c, 27 ppt), bar 100µm



Şekil 3.7. *Pseudotropheus acei* solungaç dokusunda Aldehit Fuksin & Alcian Blue pH 2.5 ile işaretlenen mukus hücrelerinin görünümü (a, kontrol; b, 20 ppt; c, 27 ppt), bar 100µm



Şekil 3.8. Tuzluluğa maruz bırakılan *Pseudotropheus acei* solungaç dokusundaki nötr glikokonjugat salgılayan mukus hücre sayıları. Farklı harfler gruplar arasındaki istatistiksel olarak anlamlı farklılıkları gösterir (değerler ortalama \pm SEM'dir)

4. Sonuçlar ve Tartışma

Solungaçlar, dış ortam ile direkt temas halinde olup geniş bir yüzey alanına sahip organlardır (Rodriguez ve ark., 2019). Solungaçlar, suyun fiziko-kimyasal şartlarından ve zararlı etkenlerden doğrudan etkilenirler. Bu nedenle balık solungaç dokuları meydana gelen çevresel farklılıkların belirlenmesinde biyoindikatör dokular olarak kullanılabilir (Nero ve ark., 2006; Oğuz ve Kaval Oğuz, 2022).

Çevresel kirleticilere yanıt olarak meydana gelen morfolojik değişiklikler, belirli fizyolojik işlevleri yerine getirmek için zorunlu mekanizmalardır. Yapılan farklı çalışmalarda bazı balık türlerinde tuz stresine karşı histopatolojik birtakım değişikliklerin olduğu bildirilmiştir

(Roberts ve Powell, 2003; Nero ve ark., 2006; Handayani ve ark., 2020). *Pseudotropheus acei* balığı solungaç dokusunda da tuz stresine bağlı geri dönüşü olmayan nekroz ve dokuyu hipoozmotik ortamdan korumak için hiperplazya gibi histopatolojik hasarlar gözlemlendi.

Balıklarda mukus tabakası su ortamı ile balık arasındaki birincil bariyer görevi görür. Mukus yüzeyleri karmaşık matrislerdir ve su sıcaklığı, pH, stres ve enfeksiyonlar gibi eksojen faktörlerin bileşimleri balık türleri arasında farklılık gösterir (Dash ve ark., 2018; Reverter ve ark. 2018). Mukus salgısı aynı zamanda iyon bakımından fakir sularda iyon kaybını da önler (Clunes ve Boucher, 2007). Mukus hücrelerinden salgılanan farklı glikokonjugat içerikleri balıklarda farklı özelliklere sahiptir. Nötr glikokonjugatlar, sülfatlanmış ve asidik glikokonjugat içerikleriyle karşılaştırıldığında düşük viskoziteye sahiptir. Nötr glikokonjugatlar yağlanmayı kolaylaştırarak dokuyu fiziksel hasarlardan korur (Moron ve ark. 2009; Bosi ve ark., 2015).

Yapılan farklı çalışmalar sonucunda tuzluluğun balık solungaç mukus hücreleri üzerinde etkili çevresel faktör olduğu bildirilmiştir (Jensen ve ark., 1998; Gonzalez, 2012; Shirangi ve ark., 2016; Alkan ve Oğuz, 2021). Farklı tuz konsantrasyonlarına maruz bırakılan Velifera (*Poecilia sphenops*) balığının solungaç mukus hücre yoğunluğunda ve hücre sayısında artışlar olduğu ve bu artışın ozmoregülasyondan kaynaklı olduğu bildirilmiştir (Oğuz ve ark., 2023). *Shortfin molly* balığının farklı tuz maruziyeti sonucu mukus salgılayan hücrenin ortalama yoğunluğu yüksek tuzluluk seviyelerinde önemli ölçüde arttığı ifade edilmiştir. Bu artışın osmoregülatör mekanizmadan kaynaklı olabileceği bildirilmiştir (Sathorn ve ark., 2021). Avrupa Levrek balığı solungaç dokusunda bulunan asidik ve nötr mukus hücrelerin tuzluluk maruziyeti sonucu önemli ölçüde arttığı ifade edilmiştir. Bu artışın hipoozmotik koşullarda iyon dengesini sağlayan ozmoregülasyon fonksiyonundan kaynaklı olabileceğini bildirilmiştir (Ordóñez-Grande ve ark., 2021).

Sonuç olarak *Pseudotropheus acei* balıklarının solungaçlarında mukus hücre glikokonjugatları çeşitlilik göstermektedir. Farklı fizikokimyasal suya (pH, tuzluluk, sıcaklık, çözünmüş O₂ ve iletkenlik) ve ilişkili stres etkenlerine (mikrobiyal ve paraziter enfeksiyonlar) maruz kalma, solungaçta çeşitli hızlı hücresel değişikliklere neden olur. Bu değişimler tuz artışına bağlı değişkenlik göstermektedir. Bu çalışma, *Pseudotropheus acei* solungaçlarındaki mukus içeriği ve yoğunluğunun farklı tuz konsantrasyonlarında değişkenlik gösterdiğini açıkça ortaya koymaktadır. Bu değişimlerin farklı su ortamlarına adaptasyondan kaynaklı olabileceği düşünülmektedir.

Etik Standartlar Bildirgesi

Yazarlar tüm etik standartlara uyduklarını beyan ederler.

Yazarlık Katkı Beyanı

Yazar 1: Kaynaklar, Araştırma, Analiz, Yazma

Yazar 2: Kaynaklar, Araştırma, Analiz, Yazma

Yazar 3: Proje yöneticisi, Fikir sahibi, Araştırma, Analiz, Yazma

Çıkar Çatışması Beyanı

Yazarların bu makalenin içeriğiyle ilgili olarak beyan edecekleri hiçbir çıkar çatışması yoktur.

Verilerin Kullanılabilirliği

Bu çalışma sırasında oluşturulan veya analiz edilen tüm veriler, yayınlanan bu makaleye dahil edilmiştir.

Teşekkür

Çalışmaya maddi destek sağlayan TÜBİTAK 2209-A üniversite öğrencileri araştırma destek programına (1919B012215185 no'lu proje) teşekkürlerimi sunarım.

5. Kaynaklar

- Alkan, Z., and Oğuz, A. R., 2021. Investigation of gill mucus cells of Lake Van fish (*Alburnus tarichi*) during reproductive migration. *Fish Physiology and Biochemistry*, **47**(2), 409-419. <https://doi.org/10.1007/s10695-020-00921-6>
- Boat, T. F., and Cheng, P.W., 1980. Biochemistry of airway mucus secretions. *In Federation Proceedings* **39**(13), 3067-3074.
- Bosi, G., Shinn, A. P., Giari, L., and Sayyaf Dezfuli, B., 2015. Enteric neuromodulators and mucus discharge in a fish infected with the intestinal helminth *Pomphorhynchus laevis*. *Parasites & Vectors*, **8**(1), 1-13. <https://doi.org/10.1186/s13071-015-0970-7>
- Clunes, M. T., and Boucher, R. C., 2007. Cystic fibrosis: the mechanisms of pathogenesis of an inherited lung disorder. *Drug Discovery Today: Disease Mechanisms*, **4**(2), 63-72. <https://doi.org/10.1016/j.ddmec.2007.09.001>
- Dash, S., Das, S. K., Samal, J., and Thatoi, H. N., 2018. Epidermal mucus, a major determinant in fish health: a review. *Iranian journal of veterinary research*, **19**(2), 72.
- Dekker, J., Rossen, J. W., Büller, H. A., and Einerhand, A. W., 2002. The MUC family: an obituary. *Trends in biochemical sciences*, **27**(3), 126-131. [https://doi.org/10.1016/S0968-0004\(01\)02052-7](https://doi.org/10.1016/S0968-0004(01)02052-7)
- Domenechini, C., Straini, R. P., and Veggetti, A., 1998. Gut glycoconjugates in *Sparus aurata* L. (Pisces, Teleostei). A comparative histochemical study in larval and adult ages. *Histology and Histopathology*, **13**(2), 359-372.
- Edwards, S. L., and Marshall, W.S., 2012. Principles and patterns of osmoregulation and euryhalinity in fishes. *In Fish physiology*, **32**, 1-44. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-396951-4.00001-3>

- Evans, T.G., 2010. Co-ordination of osmotic stress responses through osmosensing and signal transduction events in fishes. *Journal of Fish Biology*, **76**(8), 1903-1925.
<https://doi.org/10.1111/j.1095-8649.2010.02590.x>
- Gonzalez, R. J., 2012. The physiology of hyper-salinity tolerance in teleost fish: a review. *Journal of Comparative Physiology B*, **182**, 321-329.
<https://doi.org/10.1007/s00360-011-0624-9>
- Handayani, K. S., Soegianto, A., and Chang, C. F., 2020. Effect of salinity on osmoregulation and histopathology in gills of tilapia (*Oreochromis niloticus*). *Asian Journal of Water, Environment and Pollution*, **17**(3), 7-11.
<https://doi.org/10.3233/AJW200028>
- Jensen, M. K., Madsen, S. S., and Kristiansen, K., 1998. Osmoregulation and salinity effects on the expression and activity of Na⁺, K⁺-ATPase in the gills of European sea bass, *Dicentrarchus labrax* (L.). *Journal of Experimental Zoology*, **282**(3), 290-300.
[https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1097-010X\(19981015\)282:3<290::AID-JEZ2>3.0.CO;2-H](https://doi.org/10.1002/(SICI)1097-010X(19981015)282:3<290::AID-JEZ2>3.0.CO;2-H)
- Jeppesen, E., Brucet, S., Naselli-Flores, L., Papastergiadou, E., Stefanidis, K., Noges, T., and Beklioglu, M., 2015. Ecological impacts of global warming and water abstraction on lakes and reservoirs due to changes in water level and related changes in salinity. *Hydrobiologia*, **750**, 201-227.
<https://doi.org/10.1007/s10750-014-2169-x>
- Komoroske, L. M., Jeffries, K. M., Connon, R. E., Dexter, J., Hasenbein, M., Verhille, C., and Fanguie, N. A., 2016. Sublethal salinity stress contributes to habitat limitation in an endangered estuarine fish. *Evolutionary Applications*, **9**(8), 963-981.
<https://doi.org/10.1242/jeb.118695>
- Kültz, D., 2015. Physiological mechanisms used by fish to cope with salinity stress. *The Journal of Experimental Biology*, **218**(12), 1907-1914.
<https://doi.org/10.1242/jeb.118695>
- Makrinos, D. L., and Bowden, T.J., 2016. Natural environmental impacts on teleost immune function. *Fish & Shellfish Immunology*, **53**, 50-57.
<https://doi.org/10.1016/j.fsi.2016.03.008>
- Moron, S. E, Andrade C. A. D, and Fernandes, M. N., 2009. Response of mucous cells of the gills of traíra (*Hoplias malabaricus*) and jeju (*Hoplerthrinus unitaeniatus*) (Teleostei: Erythrinidae) to hypo-and hyper-osmotic ion stress. *Neotrop Ichthyol* **7**(3): 491–498.
<https://doi.org/10.1590/S1679-62252009000300017>
- Nero, V., Farwell, A., Lee, L. E. J., Van Meer, T., MacKinnon, M. D., and Dixon, D. G., 2006. The effects of salinity on naphthenic acid toxicity to yellow perch: Gill and liver histopathology. *Ecotoxicology and environmental safety*, **65**(2), 252-264.
<https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2005.07.009>
- Oguz, A. R., Sepil, A., Alkan, Z., Ergoz Azizoglu, B., Şen, F., and Kaval Oguz, E., 2023. Effects of salinity on gill histology in sailfin velifera (*Poecilia velifera*). *Aquaculture International*, 1-13.
<https://doi.org/10.1007/s10499-023-01286-2>
- Oğuz, A. R., and Kaval Oğuz, E., 2020. Histopathology and immunohistochemistry of gills of Van fish (*Alburnus tarichi*, Gùldenstädt, 1814) infected with myxosporean parasites. *Journal of histotechnology*, **43**(2), 76-82.
<https://doi.org/10.1080/01478885.2019.1686848>
- Ordóñez-Grande, B., Guerreiro, P. M., Sanahuja, I., Fernández-Alacid, L., and Ibarz, A., 2021. Environmental salinity modifies mucus exudation and energy use in European sea bass juveniles. *Animals*, **11**(6), 1580.
<https://doi.org/10.3390/ani11061580>
- Pourmozaffar, S., Tamadoni Jahromi, S., Rameshi, H., Sadeghi, A., Bagheri, T., Behzadi, S., and Abrari Lazarjani, S., 2020. The role of salinity in physiological responses of bivalves. *Reviews in Aquaculture*, **12**(3), 1548-1566.
<https://doi.org/10.1111/raq.12397>
- Reverter, M., Tapissier-Bontemps, N., Lecchini, D., Banaigs, B., Sasal, P., 2018. Biological and ecological roles of external fish mucus: a review. *Fishes*, **3**(4):41.
<https://doi.org/10.3390/fishes3040041>
- Roberts, S. D., and Powell, M. D., 2003. Comparative ionic flux and gill mucous cell histochemistry: effects of salinity and disease status in Atlantic salmon (*Salmo salar* L.). *Comparative Biochemistry and Physiology Part A: Molecular & Integrative Physiology*, **134**(3), 525-537.
[https://doi.org/10.1016/S1095-6433\(02\)00327-6](https://doi.org/10.1016/S1095-6433(02)00327-6)
- Rodriguez, C., Prieto, G. I., Vega, I. A., and Castro-Vazquez, A., 2019. Functional and evolutionary perspectives on gill structures of an obligate air-breathing, aquatic snail. *PeerJ*, **7**, 7342-7363.
- Ruiz-Jarabo, I., Tinoco, A. B., Vargas-Chacoff, L., Martos-Sitcha, J. A., Rodríguez-Rúa, A., Cárdenas, S., and Mancera, J. M., 2019. Environmental salinity affects growth and metabolism in fingerling meagre (*Argyrosomus regius*). *Fishes*, **4**(1), 6.
<https://doi.org/10.3390/fishes4010006>
- Sathorn, S., Senarat, S., Kettratad, J., Kaneko, G., Jiraungkoorskul, W., and Wongkamhaeng, K., 2021. Effects of salinity level on the activity of chloride cell and mucus secreting cell in the gill of the female Shortfin molly, *Poecilia mexicana* Steindachner, *Veterinary Integrative Sciences*, **19**(2), 173-184.
- Sellner, K. G., Lacouture, B. R., and Parrish, C. R., 1988. Effects of increasing salinity on a cyanobacteria bloom in the Potomac River estuary. *Journal of Plankton Research*, **10**(1), 49-61.
<https://doi.org/10.1093/plankt/10.1.49>

- Shephard, K. L., 1994. Functions for fish mucus. *Reviews in fish biology and fisheries*, **4**, 401-429.
<https://doi.org/10.1007/BF00042888>
- Shirangi, S. A., Kalbassi, M. R., Khodabandeh, S., Jafarian, H., Lorin-Nebel, C., Farcy, E., and Lignot, J. H., 2016. Salinity effects on osmoregulation and gill morphology in juvenile Persian sturgeon (*Acipenser persicus*). *Fish physiology and biochemistry*, **42**, 1741-1754.
<https://doi.org/10.1007/s10695-016-0254-y>
- Wilson, J. M., and Laurent, P., 2002. Fish gill morphology: inside out. *Journal of experimental Zoology*, **293**(3), 192-213.
<https://doi.org/10.1002/jez.10124>
- Xu, Z., Gan, L., Li, T., Xu, C., Chen, K., Wang, X., and Li, E., 2015. Transcriptome profiling and molecular pathway analysis of genes in association with salinity adaptation in Nile tilapia *Oreochromis niloticus*. *PLoS One*, **10**(8), 0136506.
<https://doi.org/10.1371/journal.pone.0136506>
- Zayed, A. E., and Mohamed, S. A., 2004. Morphological study on the gills of two species of fresh water fishes: *Oreochromis niloticus* and *Clarias gariepinus*. *Annals of Anatomy-Anatomischer Anzeiger*, **186**(4), 295-304.
[https://doi.org/10.1016/S0940-9602\(04\)80044-X](https://doi.org/10.1016/S0940-9602(04)80044-X)

Determination of the Antimicrobial and Biochemical Content of Black Carrot (*Daucus carota* ssp. *sativus* var. *atrorubens* Alef.)

*Makale Bilgisi / Article Info

Alındı/Received: 18.04.2024

Kabul/Accepted: 24.11.2024

Yayımlandı/Published: xx.xx.xxxx

Siyah Havuç (*Daucus carota* ssp. *sativus* var. *atrorubens* Alef.) Bitkisinin Antimikrobiyal ve Biyokimyasal İçeriğinin Belirlenmesi

Gizem GÜL^{*1}, Cenker YAMAN¹, Dilay TURU¹, Atakan BENEK², Rüveyde PALA¹, Merve Ülkü SAYIM¹, Mustafa Eray BOZYEL³, Kerem CANLI^{2,4}

¹Dokuz Eylül University, Graduate School of Natural and Applied Sciences, Department of Biology, İzmir, Türkiye

²Dokuz Eylül University, Research and Application Center of Fauna Flora (FAMER), İzmir, Türkiye

³Çanakkale Onsekiz Mart University, Faculty of Science, Department of Biology, Çanakkale, Türkiye

⁴Dokuz Eylül University, Faculty of Science, Department of Biology, İzmir, Türkiye



Abstract

The aim of this study was to determine the antimicrobial activity of *Daucus carota* ssp. *sativus* var. *atrorubens* Alef. using disk diffusion and MIC methods, the antioxidant activity using the DPPH method, and the biochemical content using the GC-MS method. A total of 28 microorganisms were used, including 10 standard isolates, 1 clinical isolate, 7 food isolates, 9 multi-drug resistant strains, and 1 standard yeast. In the disk diffusion test, conducted with disks impregnated with 30 µl, 70 µl, and 150 µl concentrations, the highest results at the highest concentration were observed as 10 mm for *Staphylococcus aureus*, 16 mm for *Enterococcus faecium*, and 9 mm for *Streptococcus pneumoniae*. In the MIC test, the highest result was found to be 1.18 mg/mL for the *Enterococcus faecium* strain. The antioxidant activity was determined using the DPPH method, with the highest antioxidant activity observed at a concentration of 1 mg/mL. The GC-MS analysis identified linoleic acid (18.30%) as the major component. As a result, antimicrobial activity was detected against 21 out of the 28 microorganisms tested. It was concluded that *D. carota* ssp. *sativus* var. *atrorubens* is not only effective in antimicrobial and antioxidant activities but also rich in various biochemical components, such as vitamins, phenolic compounds, and flavonoids.

Keywords: *Daucus carota* ssp. *sativus* var. *atrorubens* Alef.; Antimicrobial activity; Antioxidant activity; DPPH; GC-MS.

Öz

Bu çalışmada, *Daucus carota* ssp. *sativus* var. *atrorubens* Alef. bitkisinin disk difüzyon ve MİK yöntemi ile antimikrobiyal aktivitesinin, DPPH yöntemi ile antioksidan aktivitesinin ve GC-MS yöntemi ile biyokimyasal içeriğinin belirlenmesi amaçlanmıştır. 10 standart izole, 1 klinik izole, 7 gıda izole, 9 çoklu ilaca dirençli suş ve 1 standart maya olmak üzere toplamda 28 mikroorganizma kullanılmıştır. 30 µl, 70 µl ve 150 µl miktarlarında emdirilen disklerle yapılan disk difüzyon testinde en yüksek konsantrasyonun en yüksek sonuçları *Staphylococcus aureus* suşunda 10 mm, *Enterococcus faecium* suşunda 16 mm ve *Streptococcus pneumoniae* suşunda 9 mm olarak gözlemlenmiştir. MİK testinde en yüksek sonuç *Enterococcus faecium* suşunda 1.18 mg/mL olarak tespit edilmiştir. Antioksidan aktivitesi DPPH yöntemi ile belirlenmiştir ve 1 mg/mL konsantrasyonunda en yüksek antioksidan aktiviteyi göstermiştir. GC-MS analizinin sonucunda majör madde olarak Linoelaidik asit (%18.30) tespit edilmiştir. Sonuç olarak 28 mikroorganizma ile yapılan bu teste 21 mikroorganizmaya karşı antimikrobiyal etkinlik saptanmıştır. *D. carota* ssp. *sativus* var. *atrorubens*'in, antimikrobiyal ve antioksidan aktiviteye ek olarak, çeşitli vitaminler, fenolik bileşikler ve flavonoidler gibi önemli biyokimyasal bileşenler açısından zengin olduğu tespit edilmiştir.

Anahtar Kelimeler: *Daucus carota* ssp. *sativus* var. *atrorubens* Alef.; Antimikrobiyal aktivite; Antioksidan aktivite; DPPH; GC-MS

1. Introduction

Throughout history, people have utilized plants not only for nutrition but also for addressing health issues (Bouasla and Bouasla 2017). According to the World Health Organization (WHO), a significant portion of the global population (80%) relies on traditional herbal remedies (Oladeji et al. 2020). Turkey's rich flora hosts approximately 10,000 plant species (Bağdat 2006). Among these, plants with purple and black

hues stand out for their health benefits due to their abundance of anthocyanins, vitamins, minerals, and other beneficial compounds (Akarca et al. 2006).

Anthocyanins are phenolic compounds responsible for giving color to flowers and fruits, and research has shown that these compounds can help reduce the risk of heart disease, as well as offer protective effects against obesity, cancer, and genetic damage (Espinosa-Acosta et al. 2018).

Daucus carota ssp. *sativus* var. *atrorubens* Alef., commonly known as black carrot, is a plant that has been cultivated for approximately 3,000 years in Turkey, the Middle East, and the Far East (Karataş et al. 2014). This plant belongs to the Umbelliferae-Apiaceae family, known for its umbrella-like flower structures, and is characterized by its distinctive color resulting from its anthocyanin content. It is used not only as a natural dye but also in various industries such as turnip production and the pharmaceutical sector (Akarca et al. 2006, Pereira-Caro et al. 2021).

Black carrot is a potent source of natural antioxidants due to its high content of vitamins C and E, carotenoids, and phenolic compounds (Algarra et al. 2014). In daily life, factors such as poor diet, sedentary lifestyle, and exposure to environmental pollutants contribute to the accumulation of harmful substances known as free radicals in the body, which can weaken the immune system. Antioxidants help neutralize these harmful effects. Scientific research has increasingly focused on the benefits of obtaining antioxidants from natural and organic sources (Faydaoğlu and Sürücüoğlu 2013, Tosun and Karadeniz 2013). Studies have shown a strong correlation between higher anthocyanin levels and increased antioxidant activity (Espinosa-Acosta et al. 2018).

Infectious diseases have posed a significant threat to humanity throughout history, and they continue to be a major health concern today (Inhorn and Brown 1990). These diseases, caused by pathogenic microorganisms, are spreading rapidly, driven by environmental and ecological factors (Gayer et al. 2007). The rising death toll from epidemic diseases indicates a need for intensified efforts to combat these issues (Yetgin et al. 2017). The antimicrobial properties of plant extracts offer a promising area for developing natural and cost-effective antimicrobial agents (Balouri et al. 2016). According to the WHO, the use of medicinal aromatic plants in drug production yields positive results (Manandhar et al., 2019). Today, many drugs used in the treatment of various infectious diseases are derived from secondary metabolites found in plants (Yuled Çakır 2022).

The indiscriminate use of synthetic antibiotics has led to antimicrobial resistance, making microorganisms less responsive to drugs and complicating treatment (Kayış 2019, Dadgostar 2019). The WHO reports that antimicrobial resistance is becoming increasingly common, especially among multi-drug resistant (MDR) microorganisms (Escolà-Vergé et al. 2020). This growing resistance underscores the urgent need for new, effective antimicrobial agents. Recently, research has accelerated on developing these agents from plant sources (Vaou et al. 2021).

Research has shown that *D. carota* ssp. *sativus* var. *atrorubens* exhibits antimicrobial activity against various pathogens, including those resistant to multiple drugs (Espinosa-Acosta et al., 2018; Smeriglio et al., 2018). Additionally, the amount of anthocyanins present in the plant is a key factor in determining its antioxidant activity. Compared to other fruits and vegetables, black carrot stands out due to its high anthocyanin content, highlighting its significant role in promoting health.

The aim of this study is to investigate the antimicrobial and antioxidant properties of *D. carota* ssp. *sativus* var. *atrorubens* and to examine the health impacts of its biochemical components in detail. The findings from this research are expected to contribute to the development of natural antimicrobial and antioxidant agents, thereby offering significant benefits in the field of healthcare.

2. Materials and Methods

2.1 Plant Sample

D. carota ssp. *sativus* var. *atrorubens* was collected from Kazdağı, Çanakkale, Turkey, and identified by Dr. Mustafa Eray Bozyel. The specimens were deposited at the Fauna and Flora Research and Application Center, Dokuz Eylül University, Buca, Izmir, Turkey.

2.2 Microorganisms

10 standard isolates, 1 clinical isolate, 7 food isolates, 9 multidrug resistant strains and 1 standard yeast were used.

2.3 Extraction Method

The plant material of *Daucus carota* ssp. *sativus* var. *atrorubens* was pulverized using a grinder (Ika, Germany). A 25 g portion of the powdered sample was accurately weighed and transferred into a glass Erlenmeyer flask (Isolab, Germany), followed by the addition of 200 mL of 99% ethanol (Merck, Germany). The mixture was agitated at 160 rpm for 48 hours at ambient temperature using an orbital shaker (WilkeShake, South Korea). After the extraction process, the extract was filtered through Whatman No. 1 filter paper (110 mm diameter, China) into a flask (S&H Labware, USA). Upon completion of the filtration, the flask was attached to a rotary evaporator (Buchi, Switzerland) to remove the ethanol at 40°C. A total of 1.045 grams of solid residue was obtained, and 11 mL of extract was prepared through accurate weighing on an analytical balance (Shimadzu, Japan) (Bozyel et al. 2021).

For the preparation of the DMSO-water extract intended for use in the minimum inhibitory concentration (MIC) assay, the ethanol extract was further concentrated using

rotary evaporation at 40°C. The resulting precipitate was treated with dimethyl sulfoxide (DMSO) (İron Kimya, Turkey) and subsequently diluted with ultrapure water, obtained from a distillation system (Thermo Fisher Scientific, USA), to achieve a final concentration of 1% DMSO.

2.2 Inoculum Preparation

The bacterial strains used in the study were incubated on Mueller-Hinton agar (Oxoid, UK) at 37°C for 24 hours in an incubator (Nüve, Turkey), while the yeast species were incubated at 27°C for 48 hours. The bacterial strain densities were adjusted to approximately 10^8 cfu.mL⁻¹, and the density of *Candida albicans* was adjusted to 10^7 cfu.mL⁻¹. To standardize the inocula of these microorganisms, the suspensions were prepared according to the 0.5 McFarland standard using a sterile 0.9% NaCl solution (Osel, Turkey) (Yetgin et al. 2017, Benek et al. 2021).

2.5 Antimicrobial Activity Test

2.5.1 Disk Diffusion Test

The antimicrobial activity of the ethanol extract of *Daucus carota* ssp. *sativus* var. *atrorubens* was evaluated using the disk diffusion method. In the initial step, Mueller-Hinton Agar (Oxoid, UK) with a thickness of 0.5 mm was poured into sterile plastic petri dishes with a diameter of 90 mm (Firatmed, Turkey). Subsequently, the extract was impregnated onto antimicrobial susceptibility test disks (Oxoid, UK) at volumes of 30 µL (2 mg), 70 µL (6 mg), and 150 µL (14 mg). After drying the impregnated disks, microorganisms were spread onto the petri dishes containing Mueller-Hinton Agar using sterile swabs (LP Italiana SPA, Italy). Finally, the extract-impregnated disks were placed onto the inoculated petri dishes, which were transferred to the incubator for incubation. After incubation, the inhibition zones formed around the disks were measured and recorded in millimeters. In this study, blank antibiotic disks and ethanol-loaded disks were used as negative controls, while gentamicin (GEN) (BD BBL, USA) and tobramycin (TOB) (BD BBL, USA) served as positive controls. The test was performed in triplicate (Tunca-Pınarlı et al. 2023).

2.5.2 Minimum Inhibitory Concentration (MIC) Test

The aqueous extract of *Daucus carota* ssp. *sativus* var. *atrorubens* was initially filtered (GVS North America, USA) to ensure sterilization. Prepared Mueller-Hinton broth (Oxoid, UK) was transferred into a 96-well microplate (Jet Biofil, China) at 100 µL per well. Subsequently, 100 µL of the extract was added to the wells. Serial dilutions were performed by transferring 100 µL from the first well to the eighth well, with each solution being transferred

sequentially to the following wells. Finally, microorganisms, standardized to a 0.5 McFarland value in isotonic water, were added to the microplate wells. The eleventh column was used as a negative control, containing only the medium and the extract, to confirm the absence of contamination and ensure that the medium itself did not have an inhibitory effect. The twelfth column, containing only the medium and the bacteria, served as a positive control. All tests were performed in triplicate (Canlı et al. 2019).

2.6 Antioxidant Activity Test (DPPH)

A total of 3.9432 mg of DPPH (2,2-diphenyl-1-picrylhydrazyl) was weighed using a precision balance and dissolved in 50 mL of ethanol. To protect the DPPH solution from light exposure, the outer surface of the glass Erlenmeyer flask was wrapped with aluminum foil. The extract obtained from *Daucus carota* ssp. *sativus* var. *atrorubens* was mixed with the DPPH solution. The mixture was then incubated at room temperature in the dark at 30-minute intervals. The absorbance of the sample was measured at 515 nanometers using a spectrophotometer (Biotek, USA). Ascorbic acid (Carlo Erba, Spain) was used as the positive control in this study (Turu et al. 2020).

2.7 Gas Chromatography-Mass Spectrophotometry Method (GC-MS)

The biochemical content analysis of *Daucus carota* ssp. *sativus* var. *atrorubens* was determined using the GC-MS method employed by Canlı et al. (2017). This method, applied for the analysis of general aromatic compounds, was used exactly as described without any modifications.

2.8 Statistics

The statistical analysis of the ethanol extract of *Daucus carota* ssp. *sativus* var. *atrorubens*, which was repeated three times, was performed using one-way analysis of variance (ANOVA), a parametric method. Pearson's correlation coefficient was determined to assess any potential relationship between antimicrobial activity and concentration. P-values less than 0.05 were considered statistically significant. This statistical analysis was conducted using R Studio.

3. Results and Discussions

3.1 Disk Diffusion Test

The results of disk diffusion are given in Table 1. The antimicrobial activity of the ethanol extract obtained from the *D. carota* ssp. *sativus* var. *atrorubens* plant was assessed against 28 strains of microorganisms using the disk diffusion method. The zones formed around the discs impregnated with the extract are shown in Table 1.

Table 1. Disk Diffusion Test (Inhibition zones in mm.).

Microorganisms	30 µl	70 µl	150 µl	GEN	TOB
<i>Listeria monocytogenes</i> ATCC 7644	0±0.00	8±0.00	10±0.33	28	27
<i>Enterobacter aerogenes</i> ATCC 13048	0±0.00	0±0.00	0±0.00	24	18
<i>Salmonella enteritidis</i> ATCC 13076	7±0.00	7±0.00	7±0.00	21	-
<i>Escherichia coli</i> ATCC 25922	7±0.00	7±0.00	7±0.00	22	20
<i>Staphylococcus aureus</i> ATCC 25923	8±0.00	8±0.00	10±0.00	21	14
<i>Candida albicans</i> DSMZ 1386	0±0.00	0±0.00	0±0.00	12	13
<i>Bacillus subtilis</i> DSMZ 1971	0±0.00	0±0.00	0±0.00	30	26
<i>Staphylococcus epidermidis</i> DSMZ 20044	7±0.00	8±0.00	9±0.00	30	26
<i>Pseudomonas aeruginosa</i> DSMZ 50071	0±0.00	7±0.00	9±0.00	15	22
<i>Pseudomonas fluorescens</i> P1	0±0.00	7±0.00	8±0.00	13	12
<i>Salmonella typhimurium</i> SL 1344	0±0.00	0±0.00	0±0.00	24	15
<i>Staphylococcus aureus</i> (CI)	0±0.00	0±0.00	9±0.00	22	18
<i>Enterococcus faecium</i> (FI)	9±0.00	11±0.00	16±0.33	28	15
<i>Listeria innocua</i> (FI)	7±0.00	8±0.00	9±0.00	13	15
<i>Salmonella Kentucky</i> (FI)	0±0.00	0±0.00	0±0.00	12	16
<i>Klebsiella pneumoniae</i> (FI)	0±0.00	0±0.00	9±0.00	19	23
<i>Escherichia coli</i> (FI)	0±0.00	9±0.00	0±0.00	20	-
<i>Enterococcus durans</i> (FI)	7±0.00	7±0.00	9±0.00	11	13
<i>Salmonella infantis</i> (FI)	7±0.00	7±0.00	7±0.00	17	14
<i>Acinetobacter baumannii</i> (MDR)	0±0.00	0±0.00	7±0.00	0	-
<i>Streptococcus pneumoniae</i> (MDR)	9±0.00	9±0.00	9±0.00	10	8
<i>Serratia odorifera</i> (MDR)	0±0.00	7±0.00	8±0.00	7	9
<i>Escherichia coli</i> (MDR)	0±0.00	0±0.00	0±0.00	8	9
<i>Staphylococcus aureus</i> MRSA + MDR (MDR)	8±0.00	9±0.00	9±0.00	22	21
<i>Enterobacter aerogenes</i> (MDR)	0±0.00	0±0.00	0±0.00	16	18
<i>Staphylococcus aureus</i> MRSA (MDR)	0±0.00	7±0.00	9±0.33	0	7
<i>Klebsiella pneumoniae</i> (MDR)	7±0.00	9±0.00	9±0.00	15	20
<i>Proteus vulgaris</i> (MDR)	0±0.00	0±0.00	7±0.00	11	11

GEN: Gentamicin, TOB: Tobramycin, Standard error (±SE)

In a disk diffusion test conducted with 28 microorganisms to determine the antimicrobial activity of the plant sample, a total of 21 inhibitory effects were observed against 21 microorganisms. These included 7 standard isolated strains (ST), 1 clinical isolated strain (CI), 6 food isolated strains (FI), and 7 multidrug-resistant strains (MDR). These microorganisms are, *E. coli* ATCC 25922 (7mm), *L. monocytogenes* ATCC 7644 (10 mm), *P. aeruginosa* DSMZ 50071 (9 mm), *P. fluorescens* P1(8 mm), *S. enteritidis* ATCC 13076 (7 mm), *S. aureus* ATCC 25923 (10 mm), *S. epidermidis* DSMZ 20044 (9 mm), *S. aureus* (9 mm), *E. durans* (9 mm), *E. faecium* (16 mm), *K. pneumoniae* (9 mm), *L. innocua* (9 mm), *S. infantis* (7 mm), *K. pneumoniae* (9 mm), *S. odorifera* (8 mm), *P. vulgaris* (7 mm), *S. pneumoniae* (9 mm), *S. aureus* MRSA (9 mm), *S. aureus* MRSA + MDR (9 mm).

3.2 Minimum Inhibitory Concentration (MIC) Test

The results of minimum inhibition concentration (MIC) test are given in Table 2. The MIC values of the water extracts obtained from the *D. carota* ssp. *sativus* var. *atrorubens* plant were determined against 21 bacterial strains, as shown in Table 2. MIC values ranged from 1.18 mg/ml to 4.75 mg/ml. The readings were performed visually.

Table 2. Minimum Inhibitory Concentration (MIC) Test

Microorganisms	MIC (mg\ml)
<i>Escherichia coli</i> ATCC 25922	-
<i>Listeria monocytogenes</i> ATCC 7644	-
<i>Pseudomonas aeruginosa</i> DSMZ 50071	4.75 mg\ml
<i>Pseudomonas fluorescens</i> P1	-
<i>Salmonella enteritidis</i> ATCC 13076	-
<i>Staphylococcus aureus</i> ATCC 25923	-
<i>Staphylococcus epidermidis</i> DSMZ 20044	2.37 mg\ml
<i>Staphylococcus aureus</i>	2.37 mg\ml
<i>Enterococcus durans</i>	4.75 mg\ml
<i>Enterococcus faecium</i>	1.18 mg\ml
<i>Klebsiella pneumoniae</i>	-
<i>Listeria innocua</i>	4.75 mg\ml
<i>Salmonella infantis</i>	-
<i>Escherichia coli</i>	2.37 mg\ml
<i>Acinetobacter baumannii</i>	-
<i>Klebsiella pneumoniae</i>	-
<i>Serratia odorifera</i>	-
<i>Proteus vulgaris</i>	-
<i>Streptococcus pneumoniae</i>	-
<i>Staphylococcus aureus</i> MRSA	4.75 mg\ml
<i>Staphylococcus aureus</i> MRSA + MDR	-

(-): No effect was observed.

The test was conducted in triplicate. MIC values *P. aeruginosa* DSMZ 50071 (4.75 mg/ml), *S. epidermidis* DSMZ 20044 (2.37 mg/ml), *S. aureus* (2.37 mg/ml), *E. durans* (4.75 mg/ml), *E. faecium* (1.18 mg/ml), *L. innocua* (4.75 mg/ml), *E. coli* (2.37 mg/ml), *S. aureus* was determined to be MRSA (4.75 mg/ml).

3.3 Antioxidant Activity Test (DPPH)

The results of the antioxidant activity test (DPPH) are given in Table 3. The antioxidant activity results of the *D. carota* ssp. *sativus* var. *atrurubens* extract are shown in Table 3. The positive control was achieved using ascorbic acid. It was observed that the free radical scavenging efficiency of DPPH increased proportionally with concentration. The highest scavenging efficiency of the DPPH radical was found at a concentration of 1 mg/mL. Figure 1 demonstrates the variation in radical scavenging activity with concentration.

3.4 Gas Chromatography-Mass Spectrophotometry Method (GC-MS)

The biochemical content analysis of *Daucus carota* ssp. *sativus* var. *atrurubens* plant was determined by GC-MS method and the results are given in Table 4.

4. Discussions and Conclusions

4.1 Discussion

Despite the rich content of bioactive compounds in *Daucus carota* ssp. *sativus* var. *atrurubens*, studies on its antimicrobial activity remain relatively scarce and insufficient. Therefore, our study is significant in addressing the existing gap in the literature and

contributing to the development of future antimicrobial agents. The findings obtained overlap with and differ from other studies conducted on similar plant species, providing a unique perspective.

Table 3. Antioxidant Activity Test (DPPH)

Concentration µg/mL	DPPH %	Content of ascorbic acid %
1000	45.921	94.665
500	24.752	93.391
250	16.402	92.077
125	9.067	90.086
62.5	5.945	69.943
31.25	3.666	35.794
15.625	3.523	17.698
7.8125	2.258	8.739

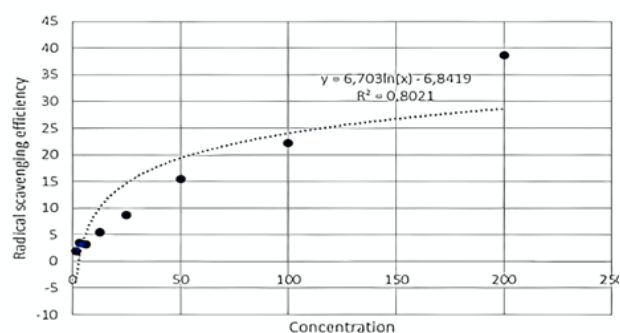


Figure 1. Radical scavenging efficiency (Graph)

Table 4. Gas Chromatography-Mass Spectrophotometry Method (GC-MS)

Retention Time	Components	Formula	Molecular Weight	Area (%)
10.948	2,4-Dihydroxy-2,5-dimethyl-3(2H)-furan-3-one	C ₆ H ₈ O ₄	144.12g/mol	0.79
10.948	2,4-Dihydroxy-2,5-dimethyl-3(2H)-furan-3-one	C ₆ H ₈ O ₄	144.12g/mol	0.79
17.492	4H-Pyran-4-one, 2,3-dihydro-3,5-dihydroxy-6-methyl-	C ₆ H ₆ O ₄	144.12g/mol	1.31
21.066	5-Hydroxymethylfurfural	C ₆ H ₆ O ₃	126.11g/mol	14.17
23.322	4-vinyl-2-methoxyphenol	C ₉ H ₁₀ O ₂	150.17g/mol	1.46
38.544	1H-2-Benzopyran-1-one, 3,4-dihydro-8-hydroxy-6-methoxy-3-methyl-, (R)-	C ₁₁ H ₁₂ O ₄	208.21g/mol	0.78
41.949	Hexadecanoic acid	C ₁₆ H ₃₂ O ₂	256.42g/mol	8.36
42.339	Hexadecanoic acid, ethyl ester	C ₁₈ H ₃₆ O ₂	284.5g/mol	8.88
43.410	(S,Z)-Heptadeca-1,9-dien-4,6-diyne-3-ol	C ₁₇ H ₂₄ O	244.37g/mol	3.31
46.083	9,12-Octadecadienoic acid (Z,Z)-	C ₁₈ H ₃₂ O ₂	280.4g/mol	4.83
46.374	Linoleic acid ethyl ester	C ₂₀ H ₃₆ O ₂	308.5g/mol	18.30
46.507	9,12,15-Octadecatrienoic acid, ethyl ester, (Z,Z,Z)-	C ₂₀ H ₃₄ O ₂	306.5g/mol	3.08
52.661	Cyclododecasiloxane, tetracosamethyl-	C ₂₄ H ₇₂ O ₁₂ Si ₁₂	889.8g/mol	2.92

For instance, Asilbekova et al. (2017) investigated the antimicrobial activities of *Bacillus subtilis*, *Staphylococcus aureus*, *Pseudomonas aeruginosa*, *Escherichia coli*, and *Candida albicans* using essential oils obtained through hydrodistillation. In their study, *B. subtilis* and *S. aureus* were found to be sensitive to the essential oil, with the highest antimicrobial activity observed against *C. albicans*, showing a 13 mm inhibition zone in the disk diffusion test. In contrast, our study identified inhibition zones of 10 mm for *S. aureus*, 16 mm for *Enterococcus faecium*, and 10 mm for *Listeria monocytogenes* using 150 µl ethanol extract. The high inhibition observed against *L. monocytogenes* is

particularly significant, considering this pathogen's potential for rapid resistance development.

The primary differences between our study and that of Asilbekova et al. lie in the extraction methods and testing techniques used. While our study employed ethanol extract in the disk diffusion method, Asilbekova et al. examined the antimicrobial effects of essential oils using the agar diffusion method. In addition to these differences, environmental factors such as the geographical location where the plants were grown, soil composition, and the amount of sunlight exposure may have influenced the results. Furthermore, in our study, a

minimum inhibitory concentration (MIC) of 1.18 mg/ml was determined for *E. faecium*, but due to limited extract concentration, MIC test results could not be obtained for *S. aureus* and *L. monocytogenes*. This limitation may explain the discrepancy where some microorganisms show inhibition in the disk diffusion test but not in the MIC test.

Moreover, gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS) analysis identified a total of 12 main components, with linoleic acid (18.30%) being the most prominent. Linoleic acid is a polyunsaturated fatty acid reported in the literature to possess antimicrobial and antioxidant properties (Mendis et al. 2005). The presence of linoleic acid may significantly contribute to the potential biological activity of the plant.

Additionally, the compound 5-hydroxymethylfurfural (HMF), known for its antimicrobial, antioxidant, and anti-inflammatory effects and isolated from various plant sources (Zhang et al. 2010), was detected in the study. The presence of HMF may explain the potential protective effects against oxidative stress and the inhibitory impact on microorganisms.

These findings should be compared with existing studies in the literature to evaluate the contributions of the chemical constituents of *D. carota* ssp. *Sativus* var. *atrorubens* to its biological activity in a broader context. The high levels of compounds such as linoleic acid and HMF support the potential use of this plant as an antimicrobial and antioxidant agent. However, variations in the levels of these compounds across different parts of the plant or samples obtained using different extraction methods should also be considered.

In terms of antioxidant activity, the findings support a direct relationship between anthocyanin content and antioxidant capacity. For example, in the study by Demir (2010), the highest total phenolic and anthocyanin contents were determined from black carrot samples treated with microwaves. Similarly, in our study, it was shown that the initially high antioxidant activity decreased during oral digestion, highlighting the dynamic nature of antioxidant bioavailability. The DPPH radical scavenging activity test also yielded strong results, with the highest scavenging efficiency observed at a concentration of 1 mg/ml, underscoring the importance of concentration in enhancing antioxidant properties.

In light of these analyses, our comprehensive study contributes valuable insights into the biochemical properties and biological activities of *D. carota* ssp. *Sativus* var. *atrorubens*. While differences with other studies can

be attributed to factors such as extraction techniques and environmental conditions, our findings suggest that this plant may serve as a potential source for the development of new antimicrobial and antioxidant agents.

4.2 Conclusion

In this study, the antimicrobial activity of *Daucus carota* ssp. *sativus* var. *atrorubens* was comprehensively evaluated using disk diffusion and minimum inhibitory concentration (MIC) tests. The findings revealed antimicrobial activity against 21 out of 28 tested microorganisms. Notably, significant antimicrobial effects were observed on multidrug-resistant microorganisms, such as *Staphylococcus aureus*, which poses a major health challenge today. These results suggest that the plant's antimicrobial potential is promising and could contribute to the development of new therapeutic options in this field. MIC tests for microorganisms exhibiting antimicrobial activity showed values ranging from 1.18 to 4.75 mg/ml, indicating that the lack of inhibition observed for some microorganisms in the MIC test may be attributed to the limited concentration of the extract.

Additionally, our study analyzed the biochemical composition of the plant using gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS), identifying 12 major components. Linoleic acid (18.30%) was found to be the predominant component, and it has been reported in the literature to possess antimicrobial and antioxidant properties. This finding suggests that linoleic acid may significantly contribute to the plant's biological activity. Furthermore, the presence of 5-hydroxymethylfurfural (HMF), known for its antimicrobial, antioxidant, and anti-inflammatory properties, may support the plant's potential protective effect against oxidative stress.

The antioxidant activity was assessed using the DPPH radical scavenging method, and it was found that radical scavenging efficiency increased linearly with higher concentrations. These findings indicate that this plant, which is rich in anthocyanins, polyphenols, and flavonoids, exhibits strong antioxidant activity even at low concentrations, showing meaningful biological activity, though not as potent as ascorbic acid.

In conclusion, this study supports the potential use of *D. carota* ssp. *sativus* var. *atrorubens* as a biological agent with antimicrobial and antioxidant properties. The findings contribute to the literature by providing a detailed characterization of the plant's biochemical components and biological activities, suggesting that this plant could be considered as a natural source for the

development of future antimicrobial and antioxidant agents.

Declaration of Ethical Standards

The authors declare that they comply with all ethical standards.

This article is an extended version of the poster presentation titled "Antimicrobial Activity Screening of *Daucus carota*," which was presented at the "International Eurasian Conference on Biological and Chemical Sciences" held in Ankara, Turkey, between November 22–24, 2022, and whose abstract was published in the conference abstract book.

Credit Authorship Contribution Statement

Author-1: Conceptualization, investigation, methodology and software, visualization and writing – original draft.

Author-2: Investigation, methodology and software, Resources,

Author-3: Methodology / Study design, Resources, Data curation

Author-4: Methodology / Study design, Resources, Data curation

Author-5: Resources

Author-6: Resources

Author-7: Resources, Methodology / Study design

Author-8: Resources, Methodology / Study design, Writing – review and editing, Visualization, Supervision, Project administration

Declaration of Competing Interest

The authors declare that they have no known competing financial interests or personal relationships that could have appeared to influence the work reported in this paper.

Data Availability Statement

All data generated or analyzed during this study are included in this published article.

5. References

- Akarca, G., Tomar, O., Başpınar, E., & Yıldırım, G. 2006. Antifungal Effects of Some Raw Purple Vegetables on Foodborne Molds by Ethanol Extracts. *Turkish Journal of Agriculture-Food Science and Technology*. 8(2): 36-41. <https://doi.org/10.24925/turjaf.v8i2.436-441.3138>
- Algarra, M., Fernandes, A., Mateus, N., de Freitas, V., da Silva, J. C. E., & Casado, J. 2014. Anthocyanin profile and antioxidant capacity of black carrots (*Daucus carota* L. ssp. *sativus* var. *atrorubens* Alef.) from Cuevas Bajas, Spain. *Journal of Food Composition and Analysis*. 33(1): 71-76. <https://doi.org/10.1016/j.jfca.2013.11.005>
- Asilbekova, D. T., Bobakulov, K., Sasmakov, S. A., Abdurakhmanov, J. M., Azimova, S., Abdullaev, N. D., & Sagdullaev, S. (2017). Composition and antimicrobial activity of essential oils from *Daucus carota* L. subsp. *carota*, growing in Uzbekistan. *Am. J. Essent. Oils Nat. Prod*, 5, 9-13.
- Bağdat, R. B. 2006. Tibbi ve aromatik bitkilerin kullanım alanları, tibbi adaçayı (*Salvia officinalis* L.) ve ülkemizde kekik adıyla bilinen türlerin yetiştirme teknikleri. *Tarla Bitkileri Merkez Araştırma Enstitüsü Dergisi*. 15(1-2): 19-28.
- Balouiri, M., Sadiki, M., & Ibsouda, S. K. 2016. Methods for in vitro evaluating antimicrobial activity: A review. *Journal of pharmaceutical analysis*. 6(2): 71-79. <https://doi.org/10.1016/j.jpha.2015.11.005>
- Benek, A., Şenturan, M., Şimşek, Ö., Canlı, K., & Altuner, E. M. 2021. Bazı Karayosunu Türlerinin İn Vitro Antimikrobiyal Aktivitelerinin Belirlenmesi. *Düzce Üniversitesi Bilim ve Teknoloji Dergisi*. 9(3): 74-81. <https://doi.org/10.29130/dubited.872689>
- Bouasla, A., & Bouasla, I. 2017. Ethnobotanical survey of medicinal plants in northeastern of Algeria. *Phytomedicine*. 36: 68-81. <https://doi.org/10.1016/j.phymed.2017.09.007>
- Bozyel, M. E., Canlı, K., Benek, A., Yetgin, A., & Altuner, E. M. 2021. Biochemical composition and in vitro antimicrobial activity of endemic *Helichrysum arenarium* ssp. *aucherianum* extract. *Fresenius Environmental Bulletin*.
- Canlı, K., Yetgin, A., Akata, I., and Altuner, E. M. 2017. Antimicrobial activity and chemical composition screening of *Anacyclus pyrethrum* root. *Indian Journal of Pharmaceutical Education and Research*. 51(3): S244-S248. <https://doi.org/10.5530/ijper.51.3s.22>
- Canlı, K., Yetgin, A., Benek, A., Bozyel, M. E., & Murat Altuner, E. 2019. In vitro antimicrobial activity screening of ethanol extract of *Lavandula stoechas* and investigation of its biochemical composition. *Advances in Pharmacological and Pharmaceutical Sciences*. <https://doi.org/10.1155/2019/3201458>
- Dadgostar, P. 2019. Antimicrobial resistance: implications and costs. *Infection and drug resistance* 03-10.
- Demir, D. 2010. Kurutma işlemi ve öncesinde uygulanan farklı haşlama tekniklerinin siyah havucun antioksidan etkili bileşikleri üzerine etkisi. Yüksek Lisans Tezi, Selçuk Üniversitesi, Konya , 65
- Escolà-Vergé, L., Los-Arcos, I., & Almirante, B. 2020. New antibiotics for the treatment of infections by multidrug-resistant microorganisms. *Medicina Clínica (English Edition)*. 154(9): 51-57. <https://doi.org/10.1016/j.medcle.2019.11.005>
- Espinosa-Acosta, G., Ramos-Jacques, A. L., Molina, G. A., Maya-Cornejo, J., Esparza, R., Hernandez-Martinez, A. R., ... & Estevez, M. 2018. Stability analysis of anthocyanins using alcoholic extracts from black carrot (*Daucus carota* ssp. *Sativus* var. *Atrorubens* Alef.). *Molecules*. 23(11): 2744. <https://doi.org/10.3390/molecules23112744>
- Faydaoğlu, E., & Sürücüoğlu, M. 2013. Tibbi ve aromatik bitkilerin antimikrobiyal, antioksidan aktiviteleri ve kullanım olanakları. *Erzincan University Journal of Science and Technology*. 6(2): 33-65.
- Gayer, M., Legros, D., Formenty, P., & Connolly, M. A. 2007. Conflict and emerging infectious diseases. *Emerging infectious diseases*. 13(11): 1625.

- <https://doi.org/10.3201/eid1311.061093>
- Inhorn, M. C., & Brown, P. J. 1990. The anthropology of infectious disease. *Annual review of Anthropology*. 19(1): 89-117.
<https://doi.org/10.4324/9781315078366>
- Karataş, İ., Elmastaş, M., & Karataş, R. 2014. Siyah havuç (*Daucus carota* ssp. *sativus* var. *atrorubens* Alef) kallus kültüründe antosiyanin üretimine bazı uygulamaların etkisi. *Gaziosmanpaşa Bilimsel Araştırma Dergisi*. (7): 30-41.
- Kayış, U. 2019. Antimikrobiyal Direnç Mekanizmaları. *Aydın Sağlık Dergisi*. 5(1): 1-12.
- Manandhar, S., Luitel, S., & Dahal, R. K. 2019. In vitro antimicrobial activity of some medicinal plants against human pathogenic bacteria. *Journal of tropical medicine*.
<https://doi.org/10.1155/2019/1895340>
- Oladeji, O. S., Adelowo, F. E., Oluyori, A. P., & Bankole, D. T. 2020. Ethnobotanical description and biological activities of *Senna alata*. *Evidence-Based Complementary and Alternative Medicine*. 2020.
<https://doi.org/10.1155/2020/2580259>
- Pereira-Caro, G., Ordóñez-Díaz, J. L., de Santiago, E., Moreno-Ortega, A., Cáceres-Jiménez, S., Sánchez-Parra, M., ... & Moreno-Rojas, J. M. 2021. Antioxidant activity and bio-accessibility of polyphenols in black carrot (*Daucus carota* L. ssp. *sativus* var. *atrorubens* Alef.) and two derived products during simulated gastrointestinal digestion and colonic fermentation. *Foods*. 10(2): 457.
<https://doi.org/10.3390/foods10020457>
- Smeriglio, A., Denaro, M., Barreca, D., D'Angelo, V., Germanò, M. P., & Trombetta, D. 2018. Polyphenolic profile and biological activities of black carrot crude extract (*Daucus carota* L. ssp. *sativus* var. *atrorubens* Alef.). *Fitoterapia*. 124: 49-57.
<https://doi.org/10.1016/j.fitote.2017.10.006>
- Tosun, İ., & Karadeniz, B. 2013. Çay ve çay fenoliklerinin antioksidan aktivitesi. *Anadolu Tarım Bilimleri Dergisi*. 20(1): 78-83.
- Tunca-Pinarlı, Y., Benek, A., Turu, D., Bozyel, M. E., Canlı, K., & Altuner, E. M. 2023. Biological activities and biochemical composition of endemic achillea fraasii. *Microorganisms*. 11(4): 978.
<https://doi.org/10.3390/microorganisms11040978>
- Turu, D., Bozyel, M. E., Candan, K., Yakan, M. A., Benek, A., & Canlı, K. 2020. In vitro antimicrobial and antioxidant activities of *Pyracantha coccinea* fruits ethanol extract. *Vitro*. 4: 89-93.
- Vaou, N., Stavropoulou, E., Voidarou, C., Tsigalou, C., & Bezirtzoglou, E. 2021. Towards advances in medicinal plant antimicrobial activity: A review study on challenges and future perspectives. *Microorganisms*. 9(10): 2041.
<https://doi.org/10.3390/microorganisms9102041>
- Yetgin, A., Şenturan, M., Benek, A., Efe, E., & Canlı, K. 2017. *Pterigynandrum filiforme* Hedw. türünün antimikrobiyal aktivitesinin belirlenmesi. *Anatolian Bryology*. 3(1): 43-47
- Yuled Çakır, A. 2022. *Sargassum Vulgare*'den elde edilen sekonder metabolitlerin yapılarının aydınlatılması ve sitotoksik, antimikrobiyal etkilerinin belirlenmesi. (Yüksek lisans tezi). *İstanbul: Bezmialem Vakıf Üniversitesi, İstanbul*.



Sb ve Ag'nin Birlikte Katkılanmasının (Bi, Pb)–2223 Sistemler Üzerine Yapısal ve Manyetik etkileri

*Makale Bilgisi / Article Info

Alındı/Received: 26.09.2023

Kabul/Accepted: 11.10.2024

Yayımlandı/Published: xx.xx.xxxx

Structural and Magnetic Effects of Sb and Ag Co-Substitution on (Bi, Pb) – 2223 Systems

Gönül BİLGEÇ AKYÜZ^{1*}, Filiz AKSOY²

¹Aydın Adnan Menderes Üniversitesi, Fizik Bölümü, Aydın, Turkey

²Aydın Adnan Menderes Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü: Aydın, Türkiye



© Afyon Kocatepe Üniversitesi

© 2025 The Authors | Creative Commons Attribution-Noncommercial 4.0 (CC BY-NC) International License

Öz

Bu çalışmada, kurşun katkılı Bizmut-tabanlı Yüksek Sıcaklık Süperiletkenlerin ((Bi, Pb) – 2223) Pb bölgesine Sb ve Cu bölgesine Ag'nin belirlenen bazı değerleri için yapılan kısmi yer değiştirmelerin yapısal ve manyetik etkileri araştırılmıştır. Katı-Hal Reaksiyon yöntemi ile hazırlanan $Bi_{1.7}Pb_{0.3-x}Sb_xSr_2Ca_2Cu_{3-x}Ag_xO_y$ formundaki yüksek sıcaklık süperiletken bileşiminde, Sb-Ag katkılanmaları $x=0.00-0.20$ aralığındaki beş farklı değer için yapılmıştır. Bu malzemelerin, XRD, SEM, EDAX ve M-T analiz sonuçları değerlendirilerek; katkılanan Sb ve Ag elementlerinin, süperiletken malzeme içinde yer değiştirme işleminin yapıldığı bölgenin ve yer değiştirme miktarlarının (x), süperiletken yapıya etkisi incelenmiştir. Ayrıca bu analizler kullanılarak, malzemelerin örgü parametreleri, kristal yapılarının çeşidi, yüksek ve düşük sıcaklık fazlarının oranı, tanecik boyutları ve kritik sıcaklığa etkisi belirlenmiştir. Sonuçlar incelendiğinde, yapılan bu yer değiştirme işleminin, numunelerin kritik sıcaklıkları, süperiletkenlik fazları, malzemeyi oluşturan taneciklerin yapısı, bağlanabilirliği ve boyutları üzerinde önemli etkiler oluşturduğu gözlenmiştir.

Abstract

In this study, structural and magnetic effects of partial substitutions of Sb and Ag for some determined ratios for Pb and Cu sites, respectively, in lead-doped Bismuth-based High Temperature Superconductors ((Bi, Pb) – 2223) have been investigated. Sb-Ag co-doping has been done for five different values in the range of $x=0.00-0.20$ in the high temperature superconducting composition in the form of $Bi_{1.7}Pb_{0.3-x}Sb_xSr_2Ca_2Cu_{3-x}Ag_xO_y$ prepared by Solid-State Reaction method. By evaluating the XRD, SEM, EDAX and M-T analysis results of these materials; the effect of doping element Sb and Ag, the substituted region in the crystal lattice and the amount of substitution (x) on the superconducting structure have been studied. In addition, using these analyzes, the lattice parameters of the materials, the type of crystal structures, the ratio of high and low temperature phases, particle sizes and the influence on the critical temperature have been determined. When the obtained results are examined, it is observed that this co-doping process has significant effects on the critical temperatures, superconductivity phases of samples and the structure, connectivity and the size of the particles that composed of the material.

Anahtar Kelimeler: Sb-Ag ilavesi; SEM; XRD; M-T; (Bi, Pb) – 2223

Keywords: Sb-Ag Co-Substitution; SEM; XRD; M-T; (Bi, Pb)-2223

1. Giriş

Mükemmel diyamanyetik ve sıfır direnç özellikleri ile Yüksek Sıcaklık Süperiletkenleri (HTS) (Bednorz ve Muller 1986), kısa devre, aşırı yüklenme, gerilim çökmesi ve enerji kayıpları gibi problemleri en aza indirebilme kapasitesine sahip malzemelerdir. Bu malzemelerin güç sistemlerindeki uygulamaları ile oluşturulan sistemlerin daha güvenli ve verimli çalışmasını sağlamak ve aygıt yapımında kullanılan parçaların kütlelerini azaltmak, boyutunu minimize etmek ve yeni teknolojilere doğru ilerlemek için yoğun bir şekilde süperiletken malzeme araştırma ve geliştirme çalışmaları yapılmaktadır (Agnihotry vd. 1991, Agnihotry vd. 1994). Elektrik enerjisinin günlük hayatımızın vazgeçilmezi olması, güç

sistemlerinin analiz ve tasarımlarının önemini daha da artırmaktadır. Özellikle MR cihazlarında, kütle spektrometrelerinde ve parçacık hızlandırıcılarındaki mıknatıslarda kullanılan ve bilinen en güçlü elektromıknatıslar olan süperiletken mıknatısların kullanıldığı bu uygulamalarının yanında; kuantum girişim cihazları (SQUID), manyetik levitasyonun kullanıldığı ulaşım araçları (MAGLEV Treni), açık deniz rüzgâr jeneratör teknolojileri ve manyetik soğutucular gibi günümüz teknolojisinde de sıkça yararlanılmaktadır (In.Kay.-1). HTS'nin sağladığı maliyet ve boyut avantajı ile önemli bazı başka ticari alanlarda da süperiletkenler kullanılmaya başlanmıştır. Örneğin son yıllarda oldukça popüler bir konuma gelen yenilenebilir enerji

kaynaklarından biri olan rüzgâr tribünlerinin süperiletken malzemelerden yapılması önemli bir maliyet avantajı sağlamaktadır. (Bergen vd. 2019)

Şimdiye kadar bulunan süperiletkenlerin henüz hiçbirinin evlerimizde ve günlük yaşantımızda kullanılamamasının temel sebebi, süperiletkenliğe geçiş sıcaklıklarının oda sıcaklığına göre çok düşük olmasıdır. Bu malzemelerin istenilen özelliklerini geliştirme amacı ile yapılan araştırmalara katkı sağlayacağı düşünülen bu çalışmada, 1988 yılında Maeda ve grubu tarafından bulunan (Maeda vd. 1988) ve yüksek kritik sıcaklık ($T_c \sim 110$ K) değerine sahip BiSrCaCuO (BSCCO) malzemeleri incelenmiştir. Bu malzemeler farklı kritik sıcaklık değerine sahip olan farklı fazlar içermektedir. Bu fazların genel formülasyonu $Bi_2Sr_2Ca_{n-1}Cu_nO_{4+2n}$ şeklindedir. Burada n, perovskite yapıdaki CuO_2 düzlemlerinin sayısını ifade eder ki, bu sayı değiştikçe farklı bir kritik sıcaklığa sahip yeni bir süperiletken malzemenin oluşması anlamına gelir. Süperiletkenlik geçiş sıcaklığı her faz için farklılık gösterir, mesela n=3 için en yüksek süperiletkenlik geçiş sıcaklığı elde edilmektedir ($T_c=110$ K). Bugüne kadar üretilen malzemelerde genellikle tek başına bu fazı (Bi-2223) içeren malzemeyi sentezlemek mümkün olamamış ve üretilen malzemelerin 2223 fazıyla birlikte, büyük oranda n=1 değerine karşılık gelen Bi-2212 fazının da oluştuğu gözlenmiştir (Kırat vd. 2016, Kızılaslan vd. 2015, Koralay H. 2007, Shengnan et al. 2017) Bu durum, nispeten daha yüksek kritik sıcaklık değerine sahip Bi-2223 fazına sahip örneklerin sentezlenmesi yönünde çalışmaları da başlatmıştır. Bu malzemeler, diğer HTS'lerinden daha esnek olduklarından dolayı süperiletken miktatsız üretimi, tel ve ince film gibi teknolojik uygulamalarda daha sık kullanılmaktadır.

Mevcut yapıdaki yüksek sıcaklık fazlarının oranını arttırmak için yapılan bir başka çalışmada, stokiyometrideki bizmut (Bi) elementi belirli bir oranda azaltılmış, yerine kurşun eklenerek ($Bi_{2-x}Pb_xSr_2Ca_2Cu_3O_y$) yüksek sıcaklık fazı (Bi-2223) önemli ölçüde artırılmıştır (Togano vd. 1988). Gözlenen bu pozitif etki araştırmacıları, Pb'nin optimum değerinin bulunmasına yönelik çalışmalara yönlendirmiş ve BSCCO sisteminde yüksek sıcaklık fazlarının artması için yapılabilecek en iyi Pb-katkılama oranının $x=0.3-0.4$ olduğu netleştirilmiştir (Khalil 2001, Mahtali vd. 2011). Pb için belirlenmiş optimum katkılama değeri ve katkılama bölgesine yönelik yapılan araştırmalara benzer olarak, BSCCO-malzemelerin süperiletkenlik özelliklerini geliştirmek ve günümüz teknolojisinde rahat bir şekilde kullanabilmek için farklı birçok element ile katkılama çalışmaları yapılmıştır. Gümüş (Ag) katkılanmasının HTS'ye, özellikle de BSCCO-sisteminde yarattığı pozitif katkılar yapılan birçok

çalışmada gözlenmiş (Matsushita vd. 1994, Yufang vd. 1990, Boussoufa vd. 2009, Uzunoğlu vd. 2014) ve genellikle çalışmalar optimum süperiletkenlik değerleri elde etmek için yapılmıştır (Bolat vd. 1998, Sanchez vd. 2000). Örneğin, Man ve grubu tarafından yapılan bir çalışmada, saf Bi-2223 polikristaline %5-ağırlık oranı ile Ag_2O katkılamasının malzemenin, kritik sıcaklık ve kritik akım yoğunluğu gibi önemli parametreleri üzerinde pozitif katkılar oluşturduğu bulunmuştur (Man vd. 2019). Antimon (Sb) katkılaması ile ilgili yapılan çalışmalarda da, (Pb+Sb)-katkılı BSCCO sistemlerinde $T_{c0}=111$ K ve $T_{c,onset}=140$ K gibi yüksek kritik sıcaklık değerleri elde edilmiştir (Agnihotry vd. 1991). (Pb+Sb)-katkılı sistemlerin, malzemenin oksijen içeriğini kontrol altına aldığı ve böylece süperiletkenlik özelliklerinin kontrolünde anahtar rol oynadığı düşüncesi ortaya çıkmıştır (Agnihotry vd. 1994). Bu çalışmada, literatürden yapılmış çalışmaları da göz önünde bulundurularak, Pb ve Cu bölgesine aynı anda ve sırasıyla yapılacak Sb ve Ag katkılamasının malzemenin genel yapısında ve süperiletkenlik özellikleri üzerinde oluşturacağı etkileri ve yol açacağı sonuçlar araştırılmıştır. Elde edilecek bulguların ilgili literatüre ve BSCCO esaslı süperiletken malzemelerin potansiyel uygulama alanlarına olumlu katkılar sunabileceği düşünülmektedir.

2. Materyal ve Metot

Ag ve Sb katkılı $Bi_{1.7}Pb_{0.3-x}Sb_xSr_2Ca_2Cu_{3-x}Ag_xO_y$ (BPbSCCO) seramik malzemeler, $x=0.00, 0.05, 0.10, 0.15$ ve 0.20 değerleri için yüksek saflıktaki (99.99%) kimyasal tozlar kullanılarak, katı-hal reaksiyon yöntemi ile hazırlandı. Üretim aşamasında, ilk olarak toz formunda başlangıç kimyasalları, hassas terazi (0,1 mg- Kern & Sohn GmbH) yardımı ile gerekli oranlarda ölçülerek agat havanda öğütüldü. Homojen bir yapı elde edilebilmesi için, ilk karıştırma-öğütme işlemi yaklaşık 30 dk. olarak belirlendi. Katkı miktarı arttırılarak orijinal BPbSCCO seramik süperiletken yapıda Pb ve Cu atomlarının miktarı kademeli olarak azaltıldı. Üretim aşamasındaki ilk ısıl işlem olan kalsinasyon işlemi ile kullanılan bileşiklerdeki karbondioksit, oksit ve yabancı maddeleri ayrıştırarak, kristal yapının oluşturulması hedeflendi. Bu işlem yüksek sıcaklık fırınında, hava ortamında $800^\circ C$ 'de 20 saat koşullarında gerçekleştirildi. Isıl işlem sonrasında kendiliğinden soğumaya bırakılan tozlar, tekrar ~ 30 dk. kadar öğütülüp, daha homojen bir yapı elde edebilmek amacı ile aynı koşullarda ikinci bir kalsinasyon işlemine tabi tutuldu. Bu ikinci ısıl işlemten sonra, elde edilen tozlar tekrar ~ 30 dk. süresince öğütülüp, 130 Bar basınç altında, yarıçapları ~ 13 mm ve kalınlıkları $\sim 1-1.5$ mm olan tabletler formuna dönüştürüldü. Son olarak da bu tabletler; istenen fiziksel ve mekanik özellikleri sağlayacak

polikristal formunu oluşturmak amacıyla, sinterleme ısı işlemine maruz bırakıldı. Optimum sonuçları elde edebilmek için yapılan önceki bazı çalışmaları (Bilgili vd. 2021, Bolat vd. 1998, Şakiroğlu vd. 2011) referans olarak sinterleme sıcaklığı 855°C ve işlem süresi ise 150 saat olarak ayarlandı. Malzeme hazırlama işlemi tamamlandıktan sonra ilk olarak elde edilen ve süperiletken olduğu düşünülen bu malzemelerin toz haline getirilmiş formları ile malzemelerin kristal yapıları ve içerdikleri fazları X-ışını difraksiyon yöntemi ile belirlendi. XRD analiz ekipmanı (Philips X'Pert Pro) Cu-K α X-ışını ($\lambda=0.15406$ nm) maksimum gerilim: 60 kV, maksimum akım: 55 mA özelliklerine sahip bir cihazdır. Elde edilen yeni numunelerin tane ya da kristalit büyüklüklerini (D) bulmak için XRD grafiklerinden yararlanılarak Scherrer bağıntısından (Denklem-1) hesaplamalar gerçekleştirildi,

$$D = \frac{K \lambda}{\beta \cos \theta} \quad (1)$$

bu ifade de D ortalama tane boyutunu, β , pik yarı genişliğini, λ , CuK α ışınının dalgaboyunu (0.15406 nm) ve K, şekil çarpanı olarak tanımlanan bir sabiti (0.9) tanımlamaktadır. Hazırlanan malzemelerin örgü parametreleri;

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2 + b^2 + c^2} \quad (2)$$

Burada hkl miller indisleridir. a, b, c, örgü parametreleri, d'de düzlemlere arası mesafeyi belirten bir uzunluktur. Hazırlanan malzemelerin yüzey fotoğrafları ve tane yapıları SEM (taramalı elektron mikroskopu) ile 2000x ile gerçekleştirildi. Bu fotoğrafların 10 μ m, 20 μ m, 50 μ m ve 300 μ m ölçekli olanlarının SEM fotoğrafları aşağıda incelendi. Çok karışıklık olmasın diye, aşağıda sadece 20 μ m ve 50 μ m'lik görüntüleri verildi. EDX (Enerji Dağılımlı X-ışınları) element analizi için kullanılan analitik bir tekniktir. Bu Auger elektronları numune yüzeyi hakkında bilgi taşır. Aynı şekilde yörünge elektronları ile olan girişimler sonucunda yörüngelerinden atılan veya enerjisi azalan demet elektronları numune yüzeyine doğru hareket ederek yüzeyde toplanırlar. Bu elektronlar ikincil elektron olarak tanımlanır. İkincil elektronlar numune odasında bulunan sintilatörde toplanarak ikincil elektron görüntüsü sinyaline çevrilir. İkincil elektronlar numune yüzeyinin 10 nm veya daha düşük derinlikten geldiği için numunenin yüksek çözünürlüğe sahip topoğrafik görüntüsünün elde edilmesinde kullanılır. Yani EDX; element analizi için kullanılan analitik bir tekniktir. Bu analizler, 2 μ m' lik bir noktaya odaklanarak ve yaklaşık (50 μ m x 50 μ m)'lik bir alanın taranması ile gerçekleştirilmiştir. Tane boyutlarının katkı miktarı artışı ile büyüdüğü ve süperiletkenlik açısından örneklerin

pozitif etkilendiği görülmektedir. Uygulanan manyetik alan altında (100 Oe) süperiletkenliğe geçiş sıcaklığını (T_c) belirlemek için manyetik ölçümler titreşimli malzeme magnetometrisi (VSM-60 Hz'lik bir LakeShore) ile gerçekleştirildi.

3. Bulgular ve Tartışma

3.1. XRD Analizleri

Hazırlanan örneklerin; kristal yapılarının, içerdikleri fazların ve kristalografik özelliklerinin belirlenmesini sağlayan XRD yöntemi ile tanecik boyutu ve yeni numunelerin içerdiği fazlar da belirlenebilmektedir. Bu örneklerin her biri preslenerek pellet haline getirilip sinterleme işlemi yapıldıktan sonra tekrar öğütülüp toz haline getirilmiştir. Üretilen katkılı yeni süperiletken numunelerin; süperiletken ve safsızlık fazlarının ve örgü parametrelerinin belirlenmesi için kullanılan XRD analiz yönteminde, Bragg kırınım yasasından yararlanılmaktadır. İçeriği beş farklı şekilde sinterlenmiş ve pellet haline dönüştürülmüş örnekler için elde edilen XRD grafikleri Şekil 1'de görülmektedir. Bu grafiklerde; daha önce yapılan çalışmalarda gibi, yüksek sıcaklık (T_c) fazları (Bi-2223) H (high) harfi ve düşük sıcaklık fazları (Bi-2212) ise L (low) harfi ile gösterildi. Bu grafikler incelendiğinde, saf BPbSCCO örneği (A) için L-115 ve H-200 piklerinin en yüksek şiddetli pikler, H-1119 pikinin de en düşük şiddetli pik olduğu gözlemlendi. x=0.05 katkısına karşılık gelen B-örneğinde de bu piklerin özelliklerini koruduğunu, yani en şiddetli ve en düşük şiddetli pikler olarak kaldıkları söylenebilir. Ayrıca B örneğinde 2 θ ~41° civarında yeni bir yüksek sıcaklık fazı H-2010 pikinin oluşmaya başladığı ve genel olarak da A-örneğine göre tüm piklerin şiddetlerinin azaldığı gözlemlenmektedir.

Katkılama miktarının x=0.10 (C) olduğu numunede de en şiddetli piklerin değişmediği, B-örneğinden itibaren ortaya çıkan H-2010 piki ile H – 1119 piklerinin en düşük şiddetli pikler olarak kalmaya devam ettiği görülmektedir. Bu örnekte ayrıca H – 220 piki ortaya çıkmış ve H-1111 pikinin de şiddetinde düşüş olduğu gözlenmiştir. XRD verilerinde gözle-nen en belirgin davranış, katkılama oranı arttıkça 2223 fazına ait piklerin ve L-115 ile L-2020 piklerinin şiddetlerindeki artıştır. L – 115 pikinin D örneğinde de en şiddetli pik olduğu ve en düşük piki C örneğindeki gibi H – 1119 ve H – 2010 olduğu görülmektedir. x=0.15 (örnek-D) katkılama değerine karşılık gelen bu örnekte yeni bir yüksek sıcaklık fazı olan H-0012 pikinin şiddetinin yüksek olduğu gözlenir. Bunların dışında, yapılan yer değiştirme işleminde x-değeri artarken, H-119 pik şiddetinin azaldığı, safsızlık fazının oluştuğunu ifade eden CuO pik şiddetinin ve H-2022, H-2012 pik şiddetlerinin arttığı görülmektedir. Maksimum

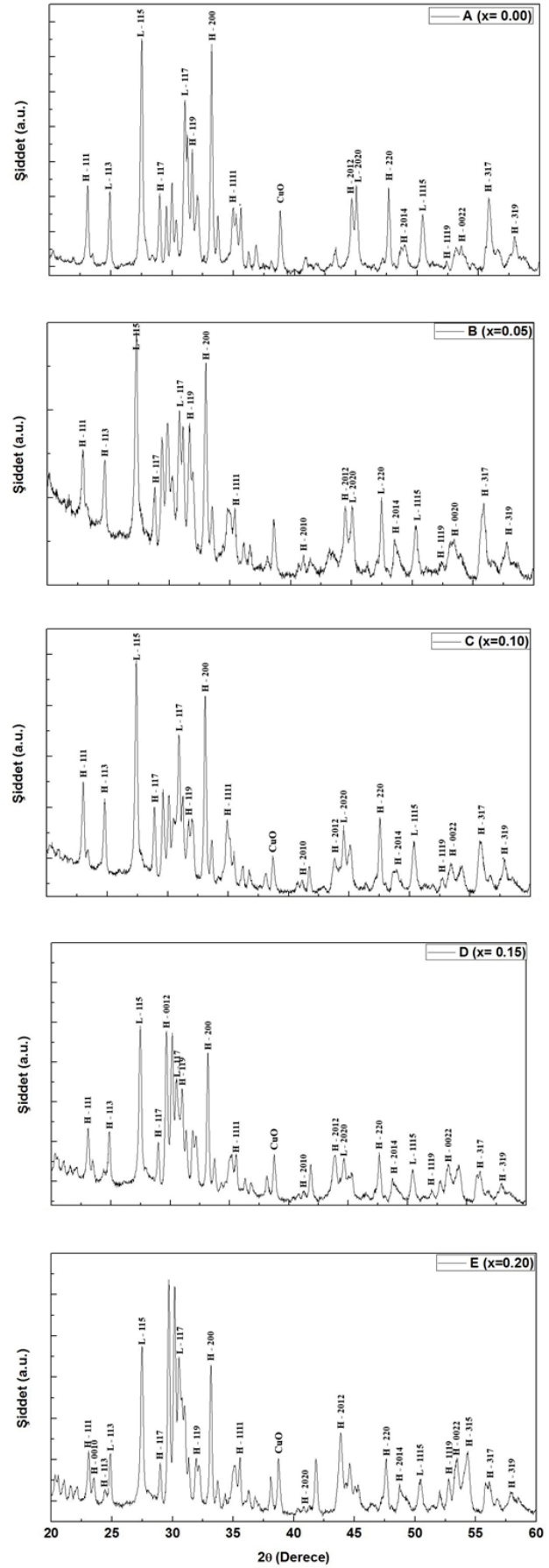
katkılamasının yapıldığı E-örneğinde ($x=0.20$) ise; H-0012, H-2014 ve H-0022 yüksek sıcaklık piklerinin şiddetlerinin arttığı ve malzemenin en şiddetli piki olarak H-0012 pikinin ortaya çıktığı görülmektedir. Ayrıca bu son örneğimizde bazı yeni piklerin (H – 0010, L – 113) de ortaya çıktığı görülmektedir.

Saf (Bi, Pb)-2223 örneğinden, en yüksek katkılama yapılan E-örneğine kadar genel olarak grafikler incelendiğinde, yapıda yüksek sıcaklık fazlarının katkılama ile arttığı gözlenir. XRD grafiklerinde gözlenen bu pozitif etkiyi sayısal olarak da ispatlayabilmek için, bu analiz sonuçlarından yararlanılarak, Bi-2223 ve Bi-2212 fazlarının hacim kesirleri hesaplanarak, Çizelge 1'de listelendi. Bu hesaplamalardan elde edilen sonuçlar incelendiğinde de yapılan Sb-Ag katkılama işleminin malzeme üzerinde pozitif etkiler oluşturduğu, yani süperiletken seramik yapı içindeki düşük sıcaklık fazlarının azalıp, yüksek sıcaklık fazlarının arttığı doğrulanmış oldu.

Çizelge 1. $\text{Bi}_{1.7}\text{Pb}_{0.3-x}\text{Sb}_x\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_{3-x}\text{Ag}_x\text{O}_y$ ($x=0.00-0.20$) örneklerin yüksek ve düşük- sıcaklık fazlarının hacim kesirleri

Yer Değiştirme Oranı (x)	Hacim Kesri (%)	
	Bi – 2223	Bi – 2212
0.00	67.001	32.999
0.05	72.567	27.433
0.10	76.988	23.011
0.15	76.988	23.011
0.20	77.093	22.901

Çizelge 2'deki sonuçlar, saf BSCCO örneğine (A) göre E örneğinin tane boyutundaki önemli artışın kristal yapıda önemli değişiklikler meydana getirdiğini ifade etmektedir. Hesaplamalara göre tane boyutu artışı ve grafiklerden gözlemlenen yüksek sıcaklık pik şiddetlerinin artışı, özellikle $x=0.20$ değeri için istenilen pozitif katkıların sağlandığını açık bir şekilde göstermektedir. Sadece $x=0.15$ değeri için D-değerinde bir düşme gözleniyor fakat bu sonucun da hazırlanan malzemelerin birden fazla fazı içerebileceğini yani homojen bir malzeme elde edilememesinden kaynaklandığı söylenebilir. Bu çizelge (Çizelge 1) de artan Sb-Ag birlikte katkısı ile yüksek sıcaklık HTS piklerinin arttığı XRD, M-T grafiklerinden de belirlenebilir. Bu çizelge de (Çizelge 2) de ayrıca, elde edilen yeni malzemelerde, katkı miktarı ile örgü parametrelerinin değişimi listelendi.



Şekil 1. $\text{Bi}_{1.7}\text{Pb}_{0.3-x}\text{Sb}_x\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_{3-x}\text{Ag}_x\text{O}_y$ ($x=0.00-0.20$) örneklerinin XRD grafikleri.

Çizelge 2. Bi_{1.7}Pb_{0.3-x}Sb_xSr₂Ca₂Cu_{3-x}Ag_xO_y (x=0.00-0.20) numunelerin ortalama tane boyutları (D) ve örgü parametreleri

Yer Değişirme Oranı (x)	D (nm)	a (Å)	b (Å)	c (Å)
0.00	51.215	5.38	5.38	37.59
0.05	51.078	5.42	5.42	37.71
0.10	51.215	5.32	5.32	37.71
0.15	48.931	5.30	5.30	36.12
0.20	56.735	5.40	5.40	37.80

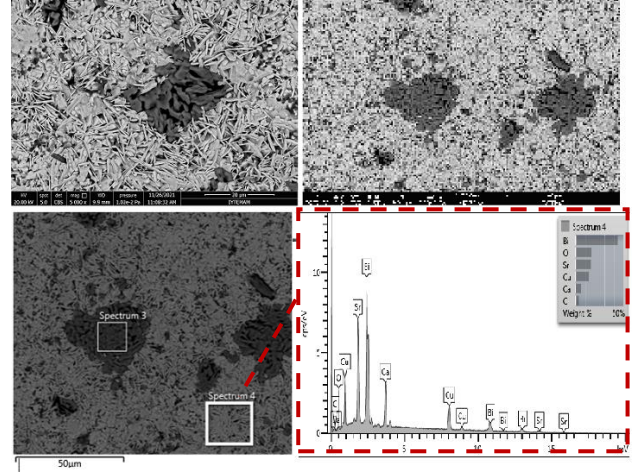
BSCCO süperiletkenlerinin yüksek sıcaklık fazını gösteren tetragonal yapıyı saf örnekte elde edilebildiğini ve katkı yeni numunelerimizde de bu tetragonal fazın bozulmadığı görülmüştür. Ayrıca, Sb-Ag iyonlarının, tane sınırlarının değişimine sebep olduğu, E örneğinde gözlemlenen değişikliklerin, c-örgü parametresindeki değişimlerden kaynaklanmış olabileceği ve kristal yapıdaki bu artışın malzemelerin istenilen HTS üzerinde olumlu etkiler oluşturduğu söylenebilir.

3.2. SEM ve EDX Analizleri

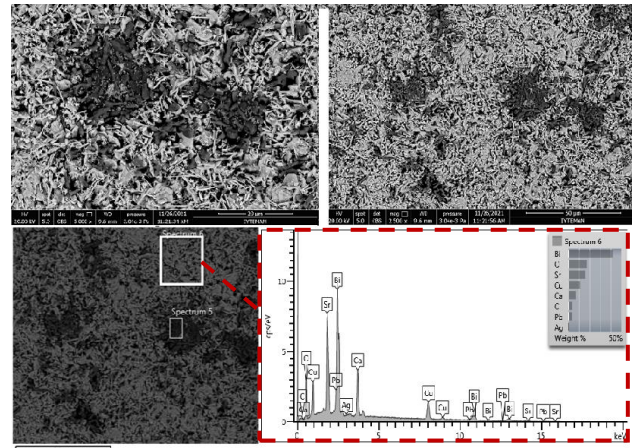
Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ile yapılan katkılama ve ısıl işlemlerin, seramik yapı üzerindeki yapısal etkileri de SEM ve EDX analizleri ile incelendi. Üretilen yeni örneklerin tane sınırlarını, büyüklüklerini, taneler arası boşlukları ve tane yönelimlerini net bir şekilde görebilme olanağı sağlayan yüksek çözünürlüklü yüzey mikro fotoğrafları Şekil 2 ile Şekil 6 arasında gösterilmektedir. Bu görüntülere genel olarak bakıldığında; BSCCO sisteminin genel yapısında gözlenen tabakalı yapının hazırlanan tüm örneklerde de olduğu görülmektedir. Malzemelerin tane sınırları arasındaki bağların geliştiği, dolayısıyla boşlukların miktar ve boyutlarının azaldığı gözlenmektedir. Artan katkı ile tabakalı yapıların ve iğnemsî yapıların ortadan kaybolmaya başlaması, ilk bakışta göze çarpan diğer bir değişimdir. Ayrıca, homojenliğin giderek bozulduğu da görülür. Katkısız (Bi, Pb)-2223 örneğinin (A) farklı büyütmelemlerindeki görüntülerinin bulunduğu Şekil 2'ye ve x=0.05 değerine karşılık gelen B-örneklerine bakıldığında (Şekil 3), genel olarak homojen bir yapıya sahip olduğu gözlenen bu malzemelerin, oldukça fazla miktarda boşluğa sahip olduğu görülür. A ve B örneğinde meydana gelen tanelerin küçük ebatta yani iğnemsî yapıda olduğu görülmektedir (Gül vd. 2021).

Ayrıca boşluk ve düzlemsel yapının çok da iyi gözlenememesi bu yapıların daha iyi öğütülüp karıştırılması gerektiği fikrini ortaya çıkarır. Bunların yanında C, D ve E örneklerinde tane ebatlarında plaka benzeri bir artış gözlemlenir. Katkı miktarı artarken (x=0.10) homojenliğin azalmaya devam ettiği ve yapı içinde çok sayıda safsızlıkların olduğu (Şekil 4), D örneğinde (x=0.15) ise homojenliğin daha da artarak,

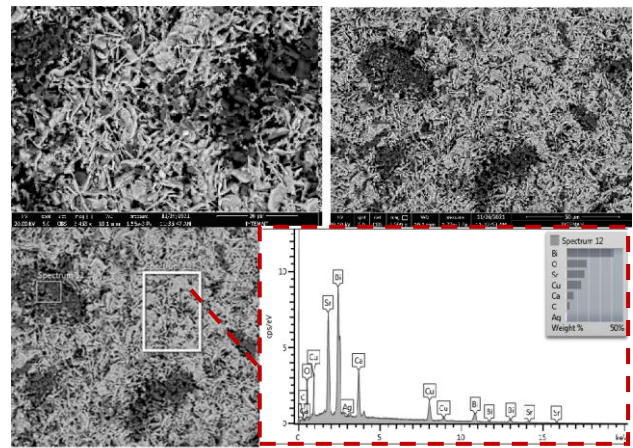
boşlukların neredeyse ortadan kaybolduğu gözlenmektedir (Şekil 5).



Şekil 2. Soldan sağa doğru A-örneğinin 5000x ve 2500x büyütmelemlerdeki yüzey SEM görüntüleri. Altta satır ise A-örneğinin EDX analiz sonucu.



Şekil 3. B (x=0.05) örneğinin farklı büyütmelemlerdeki soldan sağa doğru 5000x ve 2500x yüzey SEM görüntüleri. Altta satır ise B-örneğinin EDX analiz sonucu.



Şekil 4. C (x=0.10) örneğinin farklı büyütmelemlerdeki (soldan sağa doğru 5000x ve 2500x) yüzey SEM görüntüleri. Altta satır ise C-örneğinin EDX analiz sonucu.

Sb-Ag miktarının en fazla olduğu E örneğinde de artık boşlukların iyice küçülüp azaldığı ve tanecikli yapıların arttığı ve dolayısıyla malzemenin homojenliğinin arttığı

gözlenmektedir. Genel olarak SEM ve EDX görüntülerini yorumlayacak olursak, yaptığımız katkılamamızın, BPbSCCO malzemelerin tabakalı yapılarını azaltıp, iğnemi yapılarını ortadan kaldırmaya başladığını ve malzemelerin homojenliğini artırdığını, ayrıca, katkılama ile örneklerin tanecik boyutlarının ve tanecikler arası bağlarının arttığını, dolayısıyla boşlukların sayısı ve boyutlarında azalmaların olduğunu söylemek mümkündür. Katkılama ile, yüzey biçimlerindeki söz konusu olan bu değişim ve bozulmalar ile birlikte saf BPbSCCO malzemesi referans alındığında çok daha net bir şekilde görülebilmektedir. Boşlukların, yani polikristali oluşturan tanelerin arasındaki temassız bölgelerin katkılama ile azalmış olması, yapılan Sb-Ag katkılamasının mevcut yapının süperiletkenliği üzerine pozitif etkiler yarattığı düşüncesini destekleyen önemli bir gözlemdir. Bu gözlem Çizelge 1'de artan yüksek sıcaklık pikleri ve artan manyetizasyon eğrilerinin kritik değerleri (Şekil 7) ile hazırlanan malzemelerin iyi yönde etkiler oluşturduğunu açık bir şekilde ifade eder.

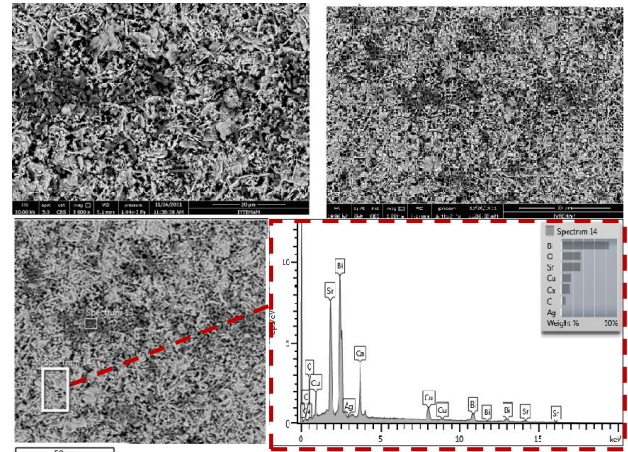
EDX analizi, bir malzemenin elementel bileşimini elde etmek için kullanılan, SEM analizlerine göre daha nicel bir sonuç veren ve bu işlem dâhilinde yapılabilen bir analiz yöntemidir. Bu analizler, örneklerin farklı bölgelerine (gri ve koyu gri bölgeler) odaklanıp, taratılarak gerçekleştirilir. Bu sonuçlara bakıldığında da yapılan katkılamaların malzeme üzerindeki etkisi net bir şekilde gözlenebilmektedir. Saf malzemedan, en yüksek katkılamamızın yapıldığı E örneğine kadar yapıdaki mevcut Pb ve Cu elementlerinin atomik yüzdeleri düşmüş, Sb ve Ag elementlerinin atomik yüzdeleri ise artmıştır.

Ayrıca süperiletken bileşikler oluşturulan atomların yapının tamamına homojen bir şekilde dağıldığı gözlenir. Bunun dışında, olmasını istemediğimiz farklı kimyasal bileşiklerin gözlenmemesi, örneklerin homojenliğini büyük oranda korumaları bakımından oldukça önemlidir. SEM sonuçları ve yaptığımız hesaplamalar ile de uyumlu olarak, EDX sonuçlarından, katkılamalardan dolayı elde ettiğimiz yeni malzemelerin tane boyutlarının artmış olduğu söylenebilir. EDX analizlerinden de katkılı yeni örneklerin, yüksek sıcaklık fazları bakımından avantajlı olduğu, yapıdaki boşlukların azaldığı, taneler arası bağların güçlendiği söylenebilir.

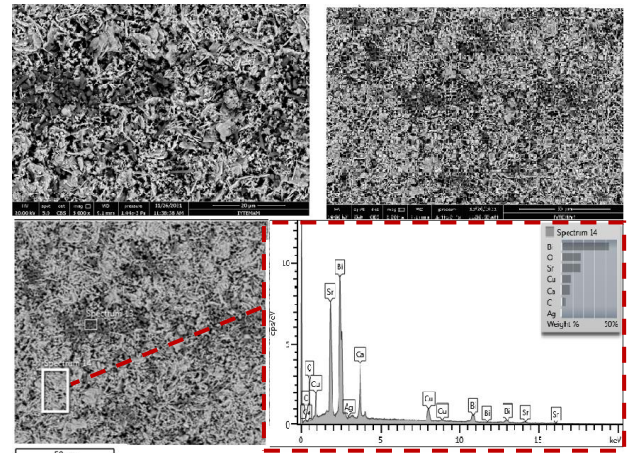
3.4 A.C. Manyetik Duygunluk Analizi

Dışarıdan uygulanan AC manyetik alanının, mükemmel yakın perdelemesinin kırılıp, numune içine tamamen nüfuz ettiği sıcaklıkları (kritik sıcaklık) belirleyebilmek ve bu uygulanan alana örneklerin tepkisini belirleyebilmek için Manyetik Duygunluk (süseptibilite) analizi yaptırıldı. 100 Oe olarak uygulanan manyetik alanı altında VSM cihazıyla, 20-300 K sıcaklık aralığında yaptırılan bu ölçüm

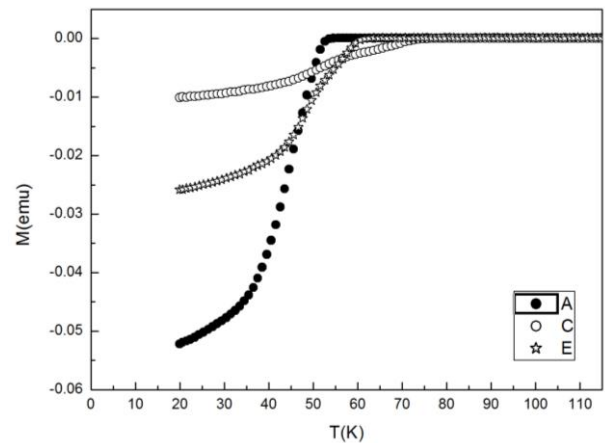
ile örneklerin manyetik duyunluğunun reel kısmı ile sıcaklık değişimi incelendi.



Şekil 5. D(x=0.15) örneğinin farklı büyütmelerdeki (soldan sağa doğru 5000x ve 2500x) yüzey SEM görüntüleri. Alttaki satır ise D-örneğinin EDX analiz sonucu.



Şekil 6. E (x=0.20) örneğinin farklı büyütmelerdeki (Soldan sağa doğru 5000x ve 2500x) yüzey SEM görüntüleri. Alttaki satır ise E-örneğinin EDX analiz sonucu.



Şekil 7. A, C ve E numunelerinin Manyetik Moment- Sıcaklık Eğrileri.

Mevcut katkılamamızın genel davranışını incelenmesi için elde edilen verilerle; A, C ve E örneklerimiz için süseptibilite-sıcaklık davranışının grafiği çizdirildi (Şekil 7). Grafik çiziminde, faz geçişinin daha iyi gözlenebilmesi için

ölçüm aralığını 20-110 K olarak alındı. BSCCO numunelerde saklama koşullarının süperiletkenlik özellikleri üzerinde yarattığı sorunlar göz ardı edildiğinde, yapılan katkılamaların, numunenin kritik manyetik alan değerini artırarak, oldukça önemli bir pozitif etki yarattığı söylenebilir. Özellikle $x=0,10$ değerine karşılık gelen C numunesinin kritik geçiş sıcaklığının; $T_c=55$ K'e ve $x=0,20$ değerine karşılık gelen ve en büyük katkılamaların yapıldığı malzemede aynı sıcaklığın ~ 75 K'e kadar yükselmesi, oldukça önemli bir etkileşimdir ve genellikle böyle gözlemlerde malzeme içerisinde birden farklı fazların olduğu düşünülmektedir (Bilgili, et al. 2021).

Sonuç olarak, manyetik duyunluk ölçüm sonuçlarının da XRD ve SEM-EDX analizleri ile birlikte yapılan oransal hesaplamalar ile uyumlu olarak Sb ve Ag ile katkılamaların BPbSCCO malzemelerinin süperiletkenlik özelliklerini belirgin bir şekilde olumlu yönde geliştirmiştir, denilebilir.

4. Sonuçlar

Bu çalışmada, ((Bi,Pb)-2223) süperiletkenlerine, $x=0,00$, $0,05$, $0,10$, $0,15$ ve $0,20$ değerlerini alacak şekilde, Pb ve Cu bölgelerine sırasıyla Sb ve Ag'nin aynı oranda ve aynı anda katkılanmasının ($Bi_{1,7}Pb_{0,3-x}Sb_xSr_2Ca_2Cu_{3-x}Ag_xO_y$) malzeme üzerinde oluşturacağı yapısal ve manyetik etkiler araştırılmıştır. Katihal reaksiyon yöntemi kullanılarak hazırlanan örneklerde, ortaya çıkan etkileri inceleyebilmek amacıyla, örneklerin SEM görüntüleri, XRD, EDX ve M-T analizleri kullanılmıştır. Her bir örneğe ait XRD grafiklerinden belirlenen pikler aracılığı ile yüksek ve düşük sıcaklık fazlarının hacim kesir oranları belirlenmiştir. Bu sonuçlardan, BPbSCCO'ya yapılan bu ikili katkılamaların yüksek-sıcaklık fazlarını artırırken, düşük-sıcaklık fazlarını azalttığı görülmüştür. SEM sonuçları incelendiğinde ise; yapılan yer değiştirme işlemi ile taneler arası iletimin ve numunelerin tane boyutunun arttığı, yüzey biçimlerinin bozulduğu, katkılı malzemelerin saf BPbSCCO numunelere göre daha az gözenek içerdiği, gözenekli bölgelerin azaldığı ve katkılamaların tane sınırlarının değişimine sebep olduğu belirlenmiştir. Ayrıca bu katkılama çalışmasında, (Bi, Pb)-2223 seramik malzemelerin manyetik perdelemesinin incelendiği M-T eğrilerinden de, kritik sıcaklık gibi süperiletkenlik için önemli bir parametrenin olumlu bir şekilde etkilendiği görülmüştür. Sonuç olarak, yapılan bu ikili katkılama, (Bi, Pb)-2223 seramik malzemelerin süperiletkenlik özellikleri üzerinde, artan kritik sıcaklık değerleri, gelişen tane arası bağlar, azalan gözenekler, artan tane boyutları ve artan yüksek sıcaklık fazları gibi pozitif katkılar ortaya çıkarmıştır. Bu çalışma, malzeme araştırma-geliştirme çalışmaları için de önemli bir yol gösterici olacaktır.

Bu çalışmanın hazırlanma sürecinde bilimsel ve etik ilkelere uyulduğu ve yararlanılan tüm çalışmaların kaynakçada belirtildiği beyan olunur.

Yazarlık Katkı Beyanı

Yazar 1: Kaynaklar, Araştırma, Deney, Yazma – orijinal taslak
Görselleştirme, Yazma – orijinal taslak

Yazar 2: Kaynaklar, Araştırma, Deneyleme, Biçimsel analiz, Doğrulama, Metodoloji, Görselleştirme, Yazma – orijinal taslak,

Çıkar Çatışması Beyanı

Yazarların bu makalenin içeriğiyle ilgili olarak beyan edecekleri hiçbir çıkar çatışması yoktur.

Verilerin Kullanılabilirliği

Yazarlar, bu çalışmanın bulgularını destekleyen ana verilerin makale içerisinde mevcut olduğunu beyan ederler.

Teşekkür

Bu araştırma Aydın Adnan Menderes Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinatörlüğü tarafından desteklenmiştir (Proje No: AYDIN ADÜ BAPK-FEF-21006)

5. Kaynaklar

- Agnihotry, S. A., Bhawalkar, R.H., Rashmi and Chandra, S., 1994. Effect of calcination temperature on the Sb-doped Bi-Sr-Ca-Cu-O (BSCCO) system. *Journal Of Materials Science Letters* **13**, 241-244.
<https://doi.org/10.1007/BF00571763>
- Agnihotry, S. A., Ghosal, P., Nagpal, K.C., & Chandra, S., 1991. Enhancement of T_c^{on} , appearance of a 'new phase' and faster kinetics in Pb+Sb doped $Bi_2Sr_2Ca_2Cu_3O_y$. *Superconductor Science and Technology*, **4**, 7-12.
<https://doi.org/10.1088/0953-2048/4/1/003>
- Bergen et al, 2019. Design and in-field testing of the world's first ReBCO rotor for a 3.6 MW wind generator, *Supercond. Sci. Technol.*, **32**, 125006
- Bednorz, J.G., & Muller, K.A., 1986. Possible high T_c superconductivity in the Ba-La-Cu-O system. *Zeitschrift für Physik B*, **64**, 189-193.
<https://doi.org/10.1007/BF01303701>
- Bilgili, Ö., Yurddaskal, M., 2021. Effects of Graphene Oxide Doping on Magnetic and Structural Properties of $Bi_{1,6}Pb_{0,4}Sr_2Ca_2Cu_3O_y$ Superconductor. *Journal of Electronic Materials* **50**, 4999-5006.
- Bolat, S., Çelebi, S., Gencer, A., Comert, H., & Yanmaz, E. 1998. The effect of Ag-doping on the magnetic behaviour of Bi-(Pb)-Sr-Ca- Cu-O ceramic superconductors. *Journal of Alloys and Compounds*, **269**, 1-6.
[https://doi.org/10.1016/S0925-8388\(98\)00133-9](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(98)00133-9)
- Boussoufa, N., Mosbah, M.-F., Guerfia, T., Bouaïcha, F., Chamekh, S., & Amira, A., 2009. The effects of Ag, Mg, and Pr doping on the superconductivity and structure of BSCCO. *Physics Procedia*, **2**, 1153- 1157
<https://doi.org/10.1016/j.phpro.2009.11.077>

- Gül, E., Özkurt, B., Aytekin, M. E., Ocakoğlu, K., 2021. Au katkılı Bi-2212 süperiletkenlerin yapısal, elektriksel ve manyetik özellikleri. Pamukkale Univ Muh Bilim Derg, **27(1)**, 70-77.
- Khalil, S.M., 2001. Enhancement of superconducting and mechanical properties in BSCCO with Pb additions. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, **62** (3), 457-466.
[https://doi.org/10.1016/S0022-3697\(00\)00088-3](https://doi.org/10.1016/S0022-3697(00)00088-3)
- Kırat, G., Kızılaslan, O. ve Aksan, M.A., 2016. Effect of the Er-substitution on critical current density in glass-ceramic $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2(\text{Cu}_{3-x}\text{Er}_x)\text{O}_{10+\delta}$ superconducting system. *Ceramics International*, **42**:15072-15076.
- Kızılaslan, O., Kırat, G. ve Aksan, M.A., 2015. Magnetic relaxation behavior in the $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_{3-x}\text{Mo}_x\text{O}_{10+\delta}$ system fabricated by glass-ceramic technique. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, **384**:186-191.
- Koralay, H. 2007. Farklı oranlarda Vanadyum katkısı yapılmış Bi-tabanlı yüksek sıcaklık süperiletkenlerinin üretimi, yapısal ve fiziksel özelliklerinin incelenmesi. Doktora Tezi, Fizik, Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- Maeda, H., Tanaka, Y., Fukutomi, M., & Asano, T., 1988. A New High- T_c Oxide Superconductor without a Rare Earth Element. *Japanese Journal of Applied Physics*, **27** (2), L209-L210.
<https://doi.org/10.1143/JJAP.27.L209>
- Mahtali, M., & Chamekh, S., 2011. Superconductive and Magnetic Properties of $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+y}$ ceramics Doped by Pb. *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism*, **24** (1), 351-355.
<https://doi.org/10.1007/s10948-010-1008-1>
- Man, N. K., Hoa, N. D., & Nhan, D. T. T., 2019. Improvement of Critical Current Density in Bi-2223 Superconductor by Ag-Doping. *VNU Journal of Science: Mathematics – Physics*, **35** (4), 41-51.
<https://doi.org/10.25073/2588-1124/vnumap.4357>
- Matsushita, T., Suzuki, A., Kishida, T., Okuda, M., & Naito, H., 1994. The effect of Ag on the superconductivity of $\text{Bi}_{2-x}\text{Pb}_x\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ superconductors prepared by an optimum thermal procedure. *Superconductor Science and Technology*, **7** (4): 222–226.
<https://doi.org/10.1088/0953-2048/7/4/007>
- Sanchez, A., Rodriguez, J.E., & Marino, A., 2000. Thermoelectric and thermomagnetic effects of Ag-doped BSCCO samples. *Physica B* **284-288**, 1940-1941.
[https://doi.org/10.1016/S0921-4526\(99\)03055-0](https://doi.org/10.1016/S0921-4526(99)03055-0)
- Shengnan, Z., Chengshan, L., Quigbin, H., Jiangqing, F. ve Pingxiang, Z., 2017. Influence of Cu Content in Precursor Powders on the Phase Evolution and Superconducting Properties of Bi-2212 Superconductors. *Rare Metal Materials and Engineering*, 46:585-590.
- Şakiroğlu, S., Kocabaş, K., 2011. The Effect of Silver Substitution in $\text{Bi}_{1.7}\text{Pb}_{0.3}\text{Sr}_2\text{Ca}_{2-x}\text{Ag}_x\text{Cu}_3\text{O}_y$. *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism*, **24**, 1321-1325.
- Togano, K., Kumakura, H., Maeda, H., Yanagisawa, E., & Takahashi, K., 1988. Properties of Pb-doped Bi-Sr-Ca-Cu- O superconductors. *Applied Physics Letters*, **53** (14), 1329-1331.
<http://dx.doi.org/10.1063/1.100452>
- Uzunoğlu, A., & Bilgeç Akyüz, G., 2014. Ag-Katkılı BiPbSrCaCuO Seramiklerinin SEM ve XRD Analizleri. *SDU Journal of Science (E-Journal)*, **9** (2), 152-159.
- Yufang, R., Zuotao, Z., Jian, M., & Ping, H., 1990. The effect of Ag on the superconductivity of Bi-Pb-Sr-Ca-Cu-O. *Solid State Communications*, **75** (8), 625–627.
[https://doi.org/10.1016/0038-1098\(90\)90212-T](https://doi.org/10.1016/0038-1098(90)90212-T)

İnternet Kaynakları

- 1- <https://openstax.org/details/books/university-physics-volume-2>.

Cu₂ZnSnS₄ ve Cu₂MnSnS₄ İnce Filmlerin Sentez ve Karakterizasyonu

Synthesis and Characterization of Cu₂ZnSnS₄ and Cu₂MnSnS₄ Thin Films

Canan AYTUĞ AVA* 

Siirt Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Elektrik Elektronik Bölümü, Siirt, Türkiye

*Makale Bilgisi / Article Info

Alındı/Received: 21.03.2024

Kabul/Accepted: 24.10.2024

Yayımlandı/Published: xx.xx.xxxx



© Afyon Kocatepe Üniversitesi

© 2025 The Authors | Creative Commons Attribution-NonCommercial 4.0 (CC BY-NC) International License

Öz

Farklı metallerin ikamesi ile düşük maliyetli ve kolay kontrollü biriktirme sistemlerinin kullanılması avantaj sağlamaktadır. Bu çalışmada Cu₂ZnSnS₄ (CZTS) filmleri ve alternatif bir soğurucu katman olarak Cu₂MnSnS₄ (CMTS) ince filmleri dönel kaplama yöntemiyle 240°C altta sıcaklığı altında 30 ve 40 ccm Ar:H₂S akış altında tavlansarak başarıyla biriktirildi. CZTS tabanlı ince film güneş pillerinin geliştirilmesinde, antisit kusurlarının katyon ikamesi yoluyla azaltılması büyük ilgi görmüştür. Bu incelemede, Zn yerine Mn metalin kullanılmasının etkisi tartışıldı. Teorik olarak Shockley- Queisser sınır değerlerine göre CZTS 1,52-1.54 eV bant aralığına, CMTS ise 1.37-1,48 eV bant aralığına ve her iki malzemede (10⁴cm⁻¹) üzerinde büyük bir soğurma katsayısına sahiptir. Bu durum CMTS ince filmini de olası bir fotovoltaik malzeme haline getirir. Filmler doğrudan optik bant aralıklarına sahiptir. Yapısal analiz sonucunda örneklerin mikro yapı, gerinim değeri, kristal büyüklüğü ve dislokasyon yoğunluğu hesaplandı. Filmler (112) tercihli büyüme düzlemine sahip olup yapısı CZTS kesterite, CMTS ise stannite yapıda olduğu görüldü.

Anahtar Kelimeler: CMTS, Kristal yapı, İnce film, Dönel kaplama, Optik

Abstract

It is advantageous to use low-cost and easily controlled deposition systems by substituting different metals. In this study, Cu₂ZnSnS₄ films and Cu₂MnSnS₄ thin films as an alternative absorber layer were successfully deposited by spin coating method under 240°C substrate temperature and annealed under 30 and 40 ccm Ar:H₂S flow. In the development of CZTS-based thin-film solar cells, the reduction of antisite defects through cation substitution has attracted great attention. In this review, the effect of using Mn metal instead of Zn is discussed. Theoretically, according to Shockley-Queisser limit values, CZTS has a band gap of 1.52-1.54 eV, while CMTS has a band gap of 1.37-1.48 eV and a large absorption coefficient above (10⁴cm⁻¹) in both materials. This makes the CMTS thin film a possible photovoltaic material. Films have direct optical bandgaps. As a result of the structural analysis, the microstructure, strain value, crystal size and dislocation density of the samples were calculated. The films (112) have a preferential growth plane and their structure was observed to be CZTS kesterite and CMTS stannite.

KeyWords: CMTS, Crystal Structure, Thin Film, Spin Coating, Optics

1. Giriş

Fotovoltaik ince filmler üzerine yapılan araştırmalar hızla ilerliyor. Yapılan çalışmalarda düşük maliyetli malzemeler kullanılarak yeşil enerji talebinin karşılanması ve toksik olmayan enerji türlerinin artırılması amaçlanmaktadır. Bu amaçla CdTe ve Cu (In,Ga)Se₂ (CIGS) gibi çeşitli yarı iletkenler emici katman malzemeleri olarak kullanıldı (Bob vd. 2012 ve Contreras vd. 2005). Ancak bu malzemelerin (örn. Te, Ga ve In) birçoğu hem nadir bulunan hem de pahalı maddeler olduğundan ötürü uygun maliyetli ve büyük çaplı bir üretimin önünde engel teşkil etmektedir. Bu nedenle son zamanlarda geleneksel emici malzemelere düşük maliyetli alternatifler olarak bakır bazlı kuaterner kalkojenit yarı iletkenler çok büyük ilgi görmüştür. Kalkojenit bileşenleri hem yer kabuğunda bolca bulunmakta hem de fotovoltaiklerde optimum doğrudan bant aralığını sağladığı için ilgi görmektedir (Gurav vd. 2015 ve Woo vd. 2014). Kuaterner

kalkojenitlerin bir diğer avantajı da farklı kimyasal elementlerin bulunması nedeniyle güneş pilleri için önem arz etmesidir. CZTS bileşikleri Kesterit (uzay grubu I4) ve Stannit (uzay grubu I4 2 m) olmak üzere iki ana kristal yapısında bulunur. Bu iki kristal yapı da tetrahedral konumda olup Cu ve Zn atomlarının eksen boyunca dizilişinin farklı olması nedeniyle farklı uzaysal gruplara atfedilmektedir. Bu yığın çinko-blend yapısıyla oldukça aynıdır. Teorik olarak CZTS numunesi kesterit yapısında olup stannite göre daha düşük oluşum enerjisine sahip olması nedeniyle termodinamik olarak Stannit muadilinden daha karardır. Cu₂MnSnS₄'ün (CMTS), stannit yapısı sergilemektedir (Chen vd. 2015). X. Liang vd. (2015) tarafından sıcak enjeksiyon yöntemi ile elde edilen CMTS nanokristallerinin çinkoblend ve wurtzite yapısı bildirilmiştir.

Yapılan çalışma yöntemleri içerisinde substrat bazlı, vakum ve çözelti bazlı olmak üzere kategorize edilmiştir.

Substrat bazlı olanlar iletken ve yalıtkan olmak üzere ikiye ayrılır. Yalıtkan substratlar üzerinde biriktirme yöntemi basit, kullanışlı ve güvenilirliği yüksek yöntemlerin başında gelmektedir. Bunlar Elektro kaplama yöntemi ve Sol_jel yöntemleri ile bu yöntemin alt basamakları olan Spin coating, Dip coating, Flow coatingdir. İletken substratlar üzerine biriktirme yönteminde ise biriktirilen filmlerin gerçekleştirilemeyen optik absorpsiyon ve Hall etkisi gibi özelliklerin çalışılabilmesine olanak sağlar.

Vakum bazlı biriktirme metallerin veya ikili sülfürlerin buharlaştırılmasıyla Weber vd. (2009) ve Shi vd. (2012) veya püskürtülmesiyle Dhakal vd (2014) tarafından gerçekleştirilir. Çözelti bazlı biriktirme işleminde ise kükürt açısından zengin veya inert bir atmosferde yüksek sıcaklıkta tavlama yoluyla gerçekleştirilir.

Vakum ve çözelti bazlı yöntemler karşılaştırıldığında; Vakum bazlı yöntem, sistem karmaşıklığı ve yüksek maliyetin yanı sıra, işleme sırasında bazı elementlerin ve bileşiklerin (örn., S ve SnS_x) yüksek uçuculuğu ve CZTS fazının çok dar bileşim bölgesi nedeniyle endüstriyel ölçek büyütme açısından zorlukları temsil eder. Çözelti bazlı biriktirme teknikleri ise elektrodpozisyon, sprey pirolizi ve sol-jel gibi CZTS ince filmlerin hazırlanması için basitleştirilmiş ve düşük maliyetli alternatifler sunmaktadır. (Yuan vd. 2015, Swami vd. 2015, Tanaka vd. 2007, Tunuguntla vd. 2015) Çeşitli çözelti bazlı işleme yöntemleri arasında, metal oksit öncülünün kükürt açısından zengin bir atmosferde tavlmasını içeren sol-jel sülfürizasyonu, en basit ve en ucuz seçeneklerden biridir. Sol jel sırasında moleküler düzeyde hassas stokiometri kontrolü sağlanır.

Shin vd. (2013) ve Seol vd. (2003)'e göre CZTS kuaterner kesterit yapıda olup doğrudan bant aralığına (1.4–1.5eV) ve yüksek optik absorpsiyon katsayısına (>10⁴cm⁻¹) sahiptir (Chen vd. 2015 ve Yu vd. 2017) . Bu bileşikler arasında, yüksek soğurma katsayısı, düşük fiyatı ve dar bant aralığı nedeniyle önemli bir bileşik olan Bakır-manganez-kalay-sülfür, Cu₂MnSnS₄ yer almaktadır (Cui vd. 2012 ve Woo vd. 2014). Cu₂MnSnS₄'ün, (1,1 eV-1,5 eV) aralığında dar bir bant aralığına sahip p-tipi bir yarı iletken olduğunu göstermiştir. Bu malzeme ince film güneş pilleri için soğurucu katman ve nanokristal formunda manyetik yarı iletken olarak kullanılabilir. Liang vd (2012). Sıcak bir oleilamin çözeltisi içinde metal tuzları ve kükürtün termal reaksiyonları yoluyla, yaklaşık 1,1 eV bant aralığı değerlerine sahip, iyi dağılmış tetragonal CMTS nanokristalleri hazırladı. Benzer bir yöntemi benimseyen Cui vd (2012) bant aralığı değerleri 1,3 eV civarında olan yeni wurtzite fazlı CMTS nanokristallerini sentezledi. Bugüne kadar yapılan pek çok çalışma kuaterner

yarıiletken CZTSe Woo vd. ve Liu vd. (2014) ve Cu₂CdSnSe₄ Liu vd. (2009) ince filmlerin sentezi ve özelliklerine odaklanıldı fakat CMTS ince filmler üzerine uygulanmış çözelti bazlı sol-jel sülfürizasyonu ile dönel kaplama metodu uygulanarak elde edilmiş çalışmalar nadirdir.

Son zamanlarda vakumsuz döndürmeli kaplama tekniği ile hidrazin bazlı saf çözelti yaklaşımı kullanılarak hazırlanan Cu₂ZnSnS_xSe_{4-x} (CZTSe) ince film güneş pili için en iyi güç dönüşüm verimliliğinin %12,6 olduğu rapor edilmiştir (Wang vd.2014). 2023 yılı itibarıyla bazı ince film güneş hücreleri, tek bağlantı noktalı GaAs ince film hücreleri için %29,1'e varan verimliliğe ulaşmış olup, standart tek bağlantı noktalı birinci nesil güneş hücreleri için maksimum %26,1 verimliliği aşmıştır. İnce film teknolojilerini bünyesinde barındıran çok bağlantı noktalı konsantratör hücreleri, 2023 itibarıyla %47,6'ya varan verimliliğe ulaşmıştır. 2019'da, Golden, Colorado, ABD Ulusal Yenilenebilir Enerji Laboratuvarı'nda geliştirilen çok bağlantılı yoğunlaştırıcı güneş hücreleri kullanılarak % 47,1 ile güneş hücresi verimliliği sağlanarak o döneme ait dünya rekoru elde edildi. Teorik olarak yapılan hesaplamalarda kalkojenit bazlı güneş pillerinin dönüşüm verimliliğinin Cu₂ZnSnSe₄ ve Cu₂ZnSnS₄ için sırasıyla %31 ve %32,4 olduğu tespit edilmiştir. Böylece Cu₂ZnSnS₄ birçok çalışma sonucunda en iyi ve en uygun malzeme olarak kabul edilir (Shockley ve Queisser 2016). Sanad vd. (2019) tarafından yapılan çalışmada Cu₂MnSnS₄ güneş pillerinin güç dönüşüm verimliliğinin ise %8,35 olarak rapor edilmiştir.

Bu çalışmada tavlama prosedürleri ve farklı kimyasal çözeltiler kullanılarak elde edilen Cu₂MnSnS₄ ve Cu₂ZnSnS₄ ince filmleri karşılaştırıldı. H₂S:Ar (1:9) atmosferi altında 30 ve 40 ccm akış hızlarında 550 °C'de 2 saat tavlansarak elde edilen ince filmlerin morfolojik, yapısal ve optik özelliklerine etkisinin anlaşılması amaçlandı. Bu amaçla 4 adet Cu₂Zn/MnSnS₄ ince filmi döndürerek kaplama tekniği ile biriktirilip yapısal, morfolojik ve optik özellikleri incelenerek güçlü etkisi bildirildi.

2. Materyal ve Metot

2.1. CZTS ve CMTS filmlerinin oluşturulması

Çalışmada CZTSve CMTS ince filmleri spin kaplama tekniği ile yalıtkan substratlar üstünde biriktirilerek 30 ve 40 ccm H₂S: Ar (1:9) akış içerisinde tav edilip akabinde karakterizasyon işlemi uygulanmaktadır. Yapılan çalışmada cam alttaşların temizlenmesi RCA yöntemi uygulanarak yapılmıştır. Cu, Zn, Sn, ve Mn kaynakları olarak 0.08 M Bakır klorür (CuCl₂), 0.04 M Çinko klorür (ZnCl₂), 0.04 M kalay (II) klorür dihidrat (SnCl₂.H₂O), 0.04

M manganese (II) asetat (CH₃CO)₂ Mn solüsyonları kullanılmıştır. Öncelikle CZTS için; çözelti oluşturulması sırasında CuCl₂ karışımına ZnCl₂ karışımı eklenip yeterli oranda CuCl₂/ZnCl₂ solüsyonuna SnCl₂.H₂O eklenmiş ve çözeltiler 2 saat boyunca karıştırılmıştır. CMTS için ise; solüsyonların hazırlanması sırasında CuCl₂ solüsyonuna mangan solüsyonu ilave edildikten sonra yeteri miktarda CuCl₂/(CH₃CO)₂ Mn solüsyonuna SnCl₂.H₂O eklenmiş ve çözeltiler 2 saat boyunca karıştırılmıştır. Deneyde çözücü olarak metoksietanol kullanılmıştır. Tüm aşamalar tamamlandıktan sonra 0.5 ml'lik çözelti yalıtkan substrat olan cam yüzeyine aktarılarak spin kaplama cihazını 5000 rpm'de 45 sn moduna getirilerek kaplama işlemi

gerçekleştirilir ve sonrasında elde edilen ince filmler 240°C'de 15 dakika ısıtılarak çözeltilerin yüzeye daha iyi nüfus etmesi sağlanmış olur. Numuneler yüksek ısıda ki fırın içerisine bırakılmadan önce ileri saflık derecesinde ki N₂ gazı sistem içinde akıtılarak istenmeyen diğer gaz ve türlerinin varlığı uzaklaştırılmış olur. Daha sonra Cu₂ZnSn ve Cu₂MnSn filmleri H₂S gazı altında yüksek sıcaklıkta (550 °C) kuvars fırında 30 ccm ve 40 ccm H₂S: Ar (1:9) akışında 2 saat boyunca tavlama işlemine maruz bırakılmıştır. Bu teknik ile 30 ve 40 ccm H₂S: Ar (1:9) akış içerisinde tavlanan CZTS ve CMTS ince filmleri elde edilmiştir. Elde edilen ince filmler Çizelge 1'de detaylı olarak isimlendirilmiş ve fiziksel koşulları belirtilmiştir.

Çizelge 1. Mn katkılı ve katkısız CZTS ince filmlerinin elementel kompozisyonu ve tavlama koşullarına bağlı isimlendirilmesi

Örnek	Örnek kodu	Tavlama koşulu	Tavlama sıcaklığı
Cu ₂ ZnSnS ₄	CZTS (I)	30 ccm H ₂ S: Ar	550 °C
Cu ₂ ZnSnS ₄	CZTS (II)	40 ccm H ₂ S: Ar	550 °C
Cu ₂ MnSnS ₄	CMTS (I)	30 ccm H ₂ S: Ar	550 °C
Cu ₂ MnSnS ₄	CMTS (II)	40 ccm H ₂ S: Ar	550 °C

2.2. CZTS ve CMTS filmlerinin Karakterizasyonu

İnce filmlerin yapısal özellikleri, kristal yapıları 40 kV ve 30 mA'da monokromatik Cu-K α Radyasyonlu dalga boyu $\lambda = 0.154$ nm olan Rigaku Ultima III difraktometresinden X-ışını kırınımı (XRD) kullanılarak $20^\circ \leq 2\theta \leq 70^\circ$ sınır değerlerinde incelenmiştir. Filmlerin morfolojik özellikleri ise FEI Quanta 250 FEG taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve Enerji Dağılım X-ışını Spektrometresi (EDX) ile incelenmiştir. Optik özelliklerinin ise soğurma, enerji ve geçirgenlik ölçümleri, oda sıcaklığında ve 300_1100 nm dalga boyu arasında 5 nm aralıklarda monokromatik ışık altında Shimadzu UV-3600 UV-VIS-NIR spektrofotometre cihazı ile analizler gerçekleştirildi.

3. Bulgular ve Tartışma

3.1 Yapısal Karakterizasyon

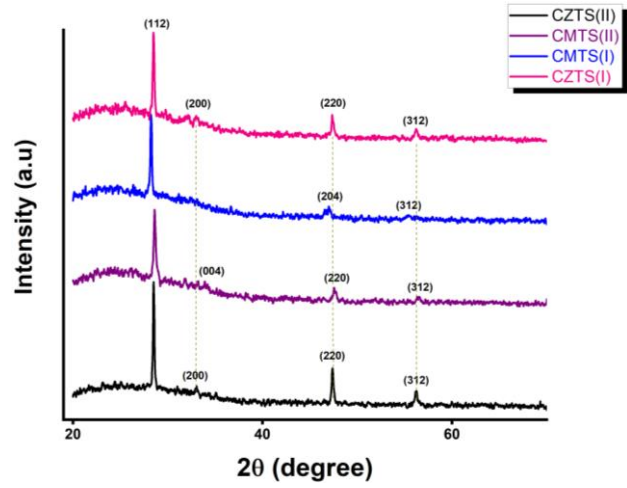
CZTS bileşikler, kesterit (uzay grubu I4) ve Stannit (uzay grubu I4 2 m) yapıları olmak üzere iki ana kristal halinde bulunur. Bu iki kristal yapının tetrahedral bölgelerde varolan katyonlara benzediği ancak Cu ve Zn atomlarının c ekseninde boyunca farklı dizilime sahip olduğu görüldü (Tress vd.2015). Bu yığının çinko-blend yapısıyla hemen hemen aynı olduğu belirlendi. Şimdiye kadar yapılan teorik çalışmaların çoğunda CZTS numunesinin tipik bir kesterit yapıya sahip olduğu kanısına varıldı. Bu durum kesterit yapının stannite yapıdan daha düşük oluşum enerjisine sahip olduğunu ve bu nedenle termodinamik olarak Stannit (benzerlerinden) muadilinden daha kararlı olduğu sonucuna varıldı (Song vd. 2015) Literatürde Kesterite yapının çinko (Zn) bakımından zengin bir bileşik olup yapısında ki Zn azaldıkça ferrokesterit ya da stannite

formuna döndüğü bildirilmektedir. Zn'nin Mn ile ikamesi sonucunda CZTS bileşiminin yapısı kesterit yapısına oldukça benzeyen bir stannit yapıya dönüştüğü görüldü (Mitzi 1999). Her iki yapı da vücut merkezli tetragonal simetriye sahip ilkel hücre başına sekiz atoma sahiptir; ancak katyonların dağılımı farklıdır. CXTS, ilkel hücrede sekiz atom bulunan ve gövde merkezli tetragonal simetriye sahip $[X \frac{1}{4} Zn, Ni, Mn \text{ ve } Co]$ bileşenlerinin bulunduğu X'lerin tetragonal yapısı olarak düşünülebilir. Burada kükürt ve katyonlar kristalografik C yönünde düzenlenmiştir, kükürt iyonları dört anyona bağlı dört katyona birleştirilmiştir (Huang vd. 2013). CXTS'de X'in Zn, Ni, Mn ve Co ile değiştirilmesi tetragonal düzenlemede herhangi bir değişikliğe yol açmaz (Gonce vd. 2016).

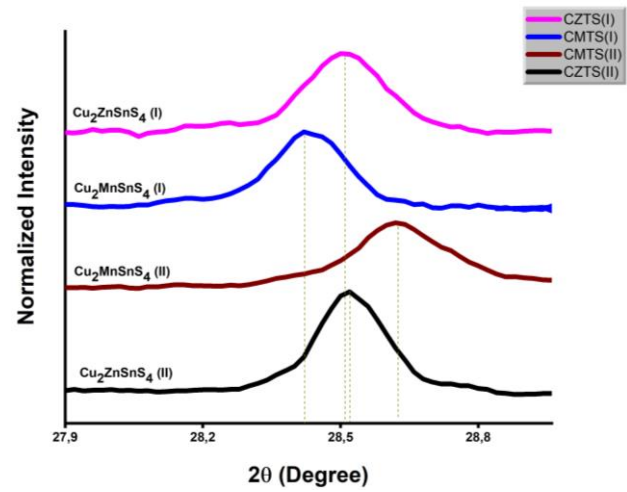
Oluşturulan Cu₂ZnSnS₄ ve Cu₂MnSnS₄ filmlerine ait XRD verilerinin literatürde belirlenen CZTS ve CMTS'ye ait olan X-ışını difraksiyon desenleri ile tutarlılık göstermiştir. Şekil 1 30 ve 40 ccm H₂S: Ar (1:9) ortamında tav edilerek CZTS ve CMTS ince filmlerin XRD kırınım desenlerini göstermektedir. Şekilde görüldüğü üzere, 30 ve 40 ccm H₂S ortamında tavllanmış CZTS ince filmlerinin tetragonal kesterite (uzay grubu I $\bar{4}$) yapısının (112), (200), (220) ve (312) kristal düzlemlere karşılık gelen $2\theta = 28.50^\circ, 32.1^\circ, 47.30^\circ$ ve $56.24^\circ, 28.53^\circ, 33.04^\circ, 47.4^\circ$ ve 56.28° 'de XRD kırınım tepe noktalarına sahiptirler (JCPDS No. 26-0575) (Aditha vd.2019). 28.53° 'deki pikin şiddeti, diğer piklerden daha fazla ve daha dar olmasından dolayı bu pik ana pik olarak tanımlanabilir. 30 ve 40 ccm H₂S altında tavllanmış CMTS ince filmlerinin tetragonal stannite (uzay grubu I $\bar{4}2m$) yapısının (112), (204)/220 ve (312) kristal düzlemlerine karşılık gelen XRD kırınım tepe

noktaları ise 28.36°, 47.12°, 56.5° ve 28.63°, 31.82°, 47.62° ve 56.8°'dir (JCPDS No. 29-0537) (Chen vd.2015 ve Yu vd.2018).

Şekil 2'de görüldüğü üzere ana pik olarak belirlediğimiz (112) düzlemine karşılık gelen açılar 28.36°, 28.50°, 28.53° ve 28.63°'de pik verdiği görülmektedir. Mn katkılı ince filmlerin XRD desenleri incelendiğinde CMTS(I) de, CMTS (II)'ye kıyasla (004) düzlemlerine karşılık gelen bir piki bulunmamaktadır. Bu durum tavlama yapılırken ki akış oranına bağlanabilir. Sülfürizasyon işlemi sırasında akış oranının artması filmlerin kristal kalitesini ve minimum FWHM'yi arttırdığı gözlenmiştir. Atomik Zn yerine atomik Mn ile XRD kırınım tepe noktaları büyütülmüş şekilde gösterildiği gibi CMTS(I) örneğinde hafifçe sola kayar, bu durum öncelikle daha küçük boyutlu Zn iyonunun daha büyük boyutlu Mn ile kısmen yer değiştirmesinden kaynaklanır. CMTS(II) örneğinde ise pikin tepe noktasının sağa kaymasının nedenlerinden biri olarak fazla sülfürizasyona maruz kalması öngörülebilir. Cu₂ZnSnS₄ ve Cu₂MnSnS₄ ince filmlerinde Mn ikame edilmesiyle ilgili sonuçlar yorumlandı. Ancak analiz sonuçlarını daha sağlıklı açıklayabilmek amacıyla, elde edilen filmlerin en yüksek kırınım noktasına sahip olan (112) kristal düzlemi için filmlerin tane boyutu, düzlemler arası boşluğu, dislokasyon yoğunluğu ve gerinim değerleri Sırasıyla Çizelge 2' de verilmiştir. Çizelge 2'den de görüldüğü gibi, CZTS ince filmleri (112) kristal düzlemlerin konumu 30 ccm H₂S: Ar akışı altında tavlanan filmde 28.50° 'de pik verirken 40 ccm akış altında tavlanan film de 28.53°' de ve CMTS ince filmleri ise 28.36 °'den 28.63°'ye ufak bir artış ile yükselme göstermiştir.



Şekil 1. CZTS ve CMTS ince filmlerin X-ışını kırınım desenleri



Şekil 2. XRD deseninde (112) düzlemine karşılık gelen konum değişimi

Çizelge 2. 30 ve 40 ccm H₂S: Ar (1:9) akış oranında tavlanan CZTS ve CMTS ince filmlerinin XRD parametreleri

Örnek Adı	2Teta (derece)	Kristal boyut (D) (nm)	d-aralığı (Å)	Dislokasyon Yoğunluğu δ ($\times 10^{-3} \text{ nm}^{-2}$)	Gerinim $\epsilon \times 10^{-3}$
CZTS (I)	28.50	45.5	3.13	0.48	0.75
CZTS (II)	28.53	52.7	3.12	0.36	0.66
CMTS (I)	28.36	50.6	3.15	0.38	0.68
CMTS (II)	28.63	45.6	3.16	0.76	0.77

Gerçekleşen bu farklılık filmlerin yapısal özellikleri üzerindeki H₂S:Ar gazının akış etkisine atfedilir. XRD verileri yardımı ile CZTS ve CMTS ince filmlerin kristal boyutlarını hesaplamak için Scherrer denklemi kullanıldı. Scherrer denklemi:

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta} \quad 1$$

Yukarıda var olan formülde ki simgeler; D ortalama kristal boyutu, λ Cu-Ka ışınlamasının dalga boyu ($\lambda=1.540056 \text{ Å}$), β radyan cinsinden yarım maksimumda (FWHM) tam genişliği ve θ Bragg'ın kırınım açısı ve K şekil faktörüdür (K

= 0.89). Çizelge 2 'den görüldüğü üzere, 40 ccm'de (52.7 nm) tav edilen CZTS ince filminin (112) 'ye karşılık gelen kristal boyutu, 30 ccm'de (45.5 nm) var olan boyuttan daha büyüktür. Elde edilen filmler de kristal boyut Mn metali ikame edildikten sonra 50.6 ve 45.6 nm'ye doğru değiştiği gözlenmiştir. Sonuçlar, CZTS(I) ve CMTS(II) ince filmlerinin kristal boyutları ele alındığında öteki filmlere nazaran daha ufak olduğu görülmektedir. Bu durum filmlerin en yüksek dislokasyon yoğunluğuna atıfta bulunulabilir. Filmlerin düzlemler arası boşluk (d) değerleri Bragg bağıntısı yardımı ile bulundu:

$$2d\sin\theta = n\lambda \quad (2)$$

Ayrıca n, kırınım sırasıdır. Çizelge.2'de görüldüğü üzere CZTS ince filmlerinin 3.13 Å ve 3.12 Å düzlemler arası boşluk vardır ve bu durum önceki çalışmalar ile tutarlıdır. Örneğin; XRD sonuçları yardımı ile d-aralığı 3.13 Å iken Wu vd (2017) CZTS'nin d-aralığının yüksek çözünürlüklü geçirimli elektron mikroskobu (HRTEM) ile hesaplandığında 3.12 Å olarak bulunmuştur (Tiong vd. 2014). Bu çalışmada Mn ikamesinden sonra bu değer 3.15 Å ve 3.16 Å yükseldiği görülmüştür bu durum literatürle uyumludur (Chen vd. 2015). Bu sonuç, Mn atomunun (197 pm) Zn atom yarıçapına (139 pm) kıyasla daha yüksek atom yarıçapına bağlılığına atfedilebilir. Manganezin elektronik konfigürasyonu nedeniyle diğer metallerle karşılaştırıldığında yüksek bir metalik yarıçapı vardır. Manganezin 3 boyutlu elektronları çekirdeğe sıkı bir şekilde bağlı değildir ve bu nedenle metalik bir kristaldeki komşu atomlarla kolayca paylaşılırlar.

Kristaldeki kusurların sayısını veren dislokasyon yoğunluğu (δ) (Aytug Ava vd. 2021):

$$\delta = \frac{1}{D^2} \quad (3)$$

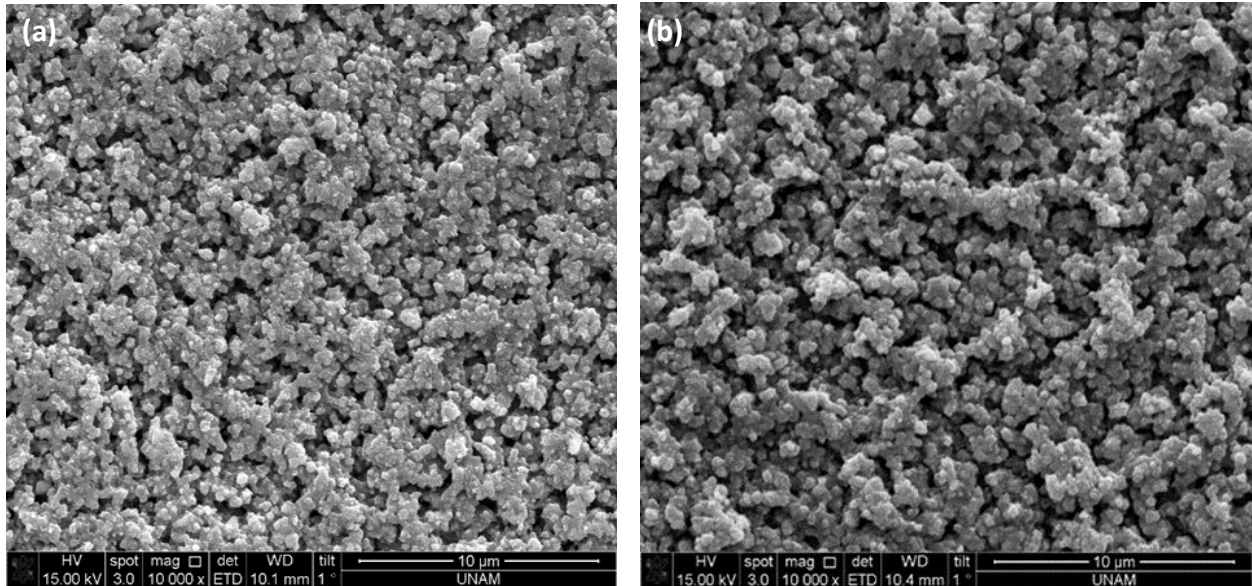
ve tüm filmlerin gerilim değerleri (ϵ) (Aytug Ava vd. 2021 ve Saleem vd. 2012)

$$\epsilon = \frac{\beta\cos\theta}{4} \quad (4)$$

Denklem 4 kullanılarak hesaplanabilir.

Çizelge 2'den görüldüğü gibi, CZTS(I/II) ve CMTS(I/II) numunelerinin hesaplanan dislokasyon yoğunluğu değerleri 0.48 ve $0,36 \times 10^{-3} \text{nm}^{-2}$ ve 0.38 ve $0.76 \times 10^{-3} \text{nm}^{-2}$ dir. Bu değerler incelendiğinde 30 ccm akışta hafif bir düşüş gözlemlenirken 40 ccm akışta ise çok hızlı bir yükseliş görülmektedir. En düşük dislokasyon değeri (δ) en iyi kristallenmeyi doğrular (Chen vd.2015). Bu sonuçlar CZTS ve CMTS örneklerinde varolan kristal boyut, düzlemler arası boşluk, gerilim ve kafes kusurlarındaki artış ve azalış ile orantılı olduğu gözlenmiştir. Kristalit boyutu gaz akışının artmasıyla CZTS ince filmlerinde, 45.5 ile 52,7 nm arasında artış gösterirken spin kaplama CZTS çözeltisi alt tabakaya yüksek miktarda adsorbe edildiğinden, tavlama işleminin artması, kompakt malzemenin oluşumuna, tanelerin kolay çimlenmesine ve CZTS katmanlarının yoğunlaşmasına yol açtı. Bu gelişmeler, gelişmiş kristalit boyutun arttığını dislokasyon yoğunluğu ve gerilim değerlerinin azaldığını göstermektedir. Önceki çalışmalarda, kristal boyut, mikro gerilme ve dislokasyon yoğunluğu arasında yakın bir durum açıklanmıştır. Örnek verilecek olursa, Chen vd. (2015)' te sol jel yöntemi ile elde ettikleri CMTS ince filmleri üzerine tavlama sıcaklığının etkisini incelerken düzlemler arası boşluk ve gerilim ilişkisinin sıcaklık ile doğrusal olarak arttığını bildirmiştir. Aynı zamanda kristal boyut ile dislokasyon yoğunluğunun sıcaklık ile arasında ters ilişki olduğu görülmüştür. Mevcut durum çalışmamızda tavlama akış hızı ile benzer sonuçları göstermektedir.

3.2. Kompozisyon ve Morfoloji



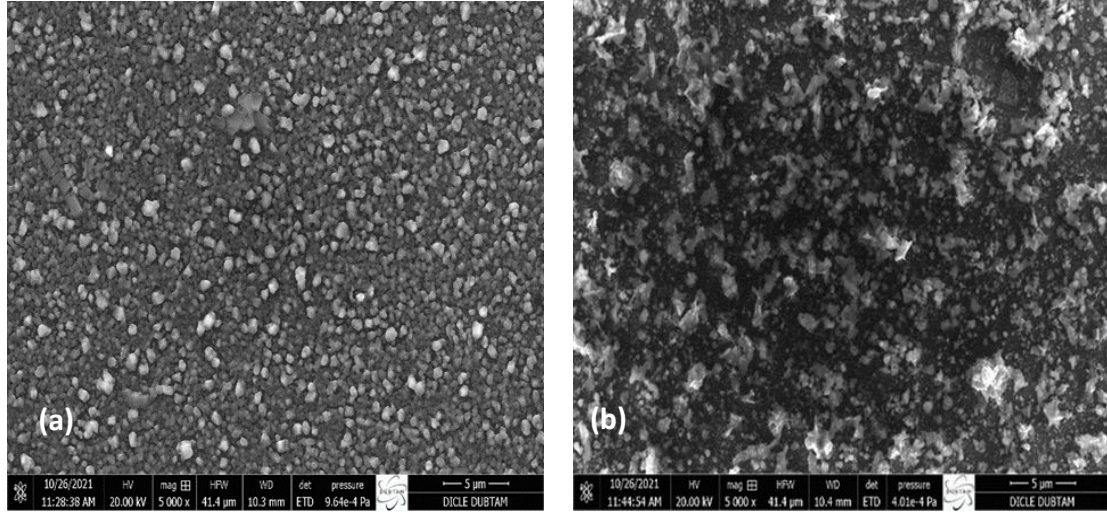
Şekil 3. (a) CZTS(I) ve (b) CZTS(II) ince filmlerinin SEM görüntüleri

Farklı H₂S ortamlarında (30 ccm ve 40 ccm Ar:H₂S) biriktirilen Cu₂ZnSnS₄ ve Cu₂MnSnS₄ filmlerinin H₂S akışları altında 550 °C'de 2 saat tavlama ile oluşan

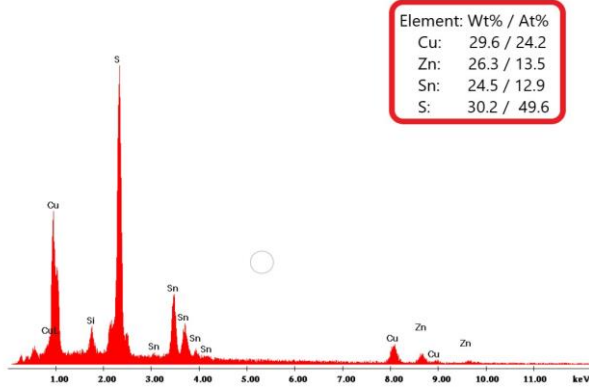
filmlerin 20 kx FEI Quanta 250 FEG taramalı elektron mikroskobu (SEM) görüntüleri Şekil 3a ve 3b ile Şekil 4a ve 4b'de CZTS (I), CZTS (II) ve CMTS (I), CMTS (II) şeklinde

sırası ile verilmiştir. CZTS ince filmlerinin yüzey ve kesit morfolojileri incelendiğinde düzgün, yoğun ve boşluksuz parçacıklardan oluştuğu görülmektedir. CMTS ince filmlerinde ise; CMTS(I) de parçacık boyutu daha büyük, belirgin ve irili ufaklı taneler görülmekte oysaki CMTS(II) örneğinde parçacıkların tamamen kaybolduğu yüzeyde homojen bir dağılım olmayıp boşlukların oluştuğu gözlemlendi. Yapılmış olan yüzey analizi sonucunda 30 ccm Ar:H₂S akışı altında tavlanan filmlerin yüzeylerinin 40 ccm Ar:H₂S akışı altında tavlananlara göre daha homojen bir

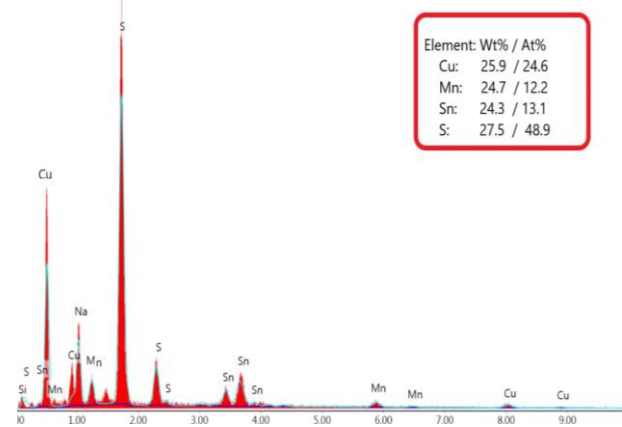
dağılım sergilediği görülmektedir. Bu durum tavlama koşullarına bağlanabilir. Şöyle ki; 40 ccm akışı altında tavlanan filmlerde film yüzeyi daha fazla gaza maruz kaldığı için yüzeylerde ilave topaklaşmaya neden olabileceği gibi kristallenmeyi de arttırdığı söylenebilir. CZTS ve CMTS filmlerinin SEM görüntüleri kıyaslandığında Zn yerine Mn ikamesinin yüzeyde belirgin bir şekilde kristal boyutun arttığı gözlemlenmiş olup bu durum Mn metalinin atomik yarıçapına bağlanabilir.



Şekil 4. (a) CMTS(I) ve (b) CMTS(II) ince filmlerinin SEM görüntüleri



Şekil 5. CZTS ince filminin EDX analizi ile Elementel kompozisyonu



Şekil 6. CMTS ince filminin EDX analizi ile Elementel kompozisyonu

CMTS(II) ince filminde akış etkisi yüzeydeki topaklanmanın en iyi örneklerindedir. Şekil 5 ve 6'da sırasıyla CZTS ve CMTS ince filmlerinin yapılan EDX analizi ile birlikte verilen çizelgede verilen değerler doğrultusunda oluşturulan ince filmlerinin hassas sitokimetrinin korunduğu söylenebilir.

3.3 Optik özellikleri

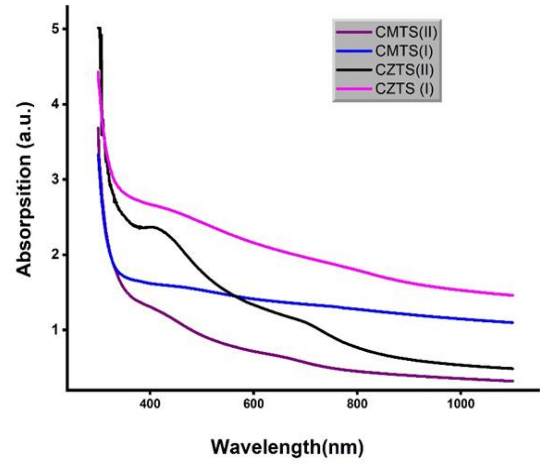
Hazırlanan CZTS ve CMTS filmlerin optik geçirgenlik spektrumunun belirlenmesi için farklı tavlama oranlarında

ölçümler yapılmıştır. Tavlanan filmler genellikle optimal bant aralığına sahiptir, bu durum ince film güneş pilleri oluşturulurken; maliyeti ve malzemeyi azaltma konusunda yüksek bir potansiyele sahiptirler. 300 ila 1100 nm aralığındaki olay radyasyonun dalga boyunda ölçülen CZTS ve CMTS ince filmlerinin emilim spektrumlarını göstermektedir. Numunenin görünür spektrumun tüm aralığını kapsayan radyasyonu emdiği ve tüm numunelerin nispeten yüksek emilim gösterdiği açıktır. Şekil 7' de görüldüğü üzere tüm filmler kızılötesi alana

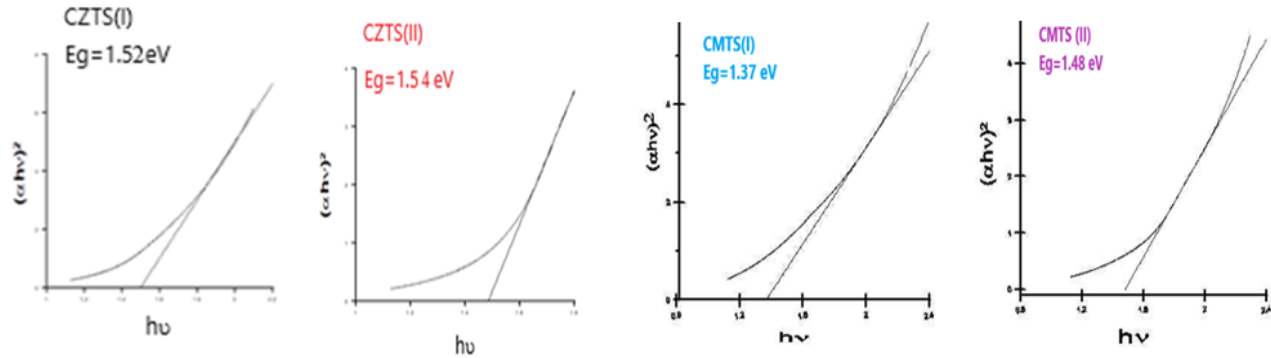
kadar yüksek soğurmaya göstermektedir. CMTS filmlerin görünür bölgesindeki soğurma da azalma eğilimi, saf CZTS ince filminden daha yüksektir. Bu durum CZTS ince filmlerin saf CMTS filmlerinin bant aralığından saptığını gösterir. İnce bir filmin bant aralığı, Taug ilişkisi kullanılarak hesaplanabilir.

$$\alpha h\nu = A(h\nu - E_g)^m \quad (4)$$

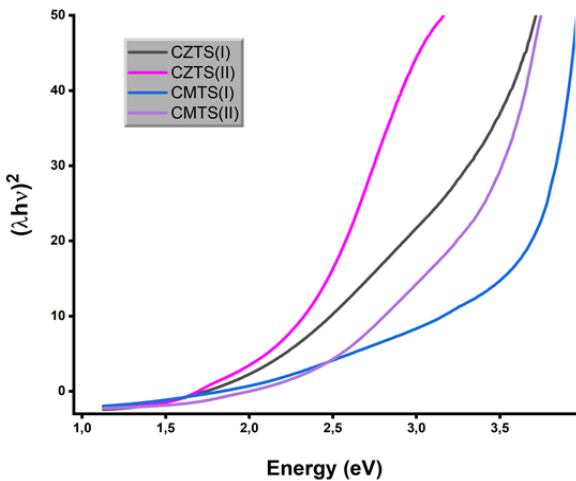
Denklemden verilen simgeler; α absorpsiyon katsayısı, A başlıca bir sabit ve h ise Plank sabiti olup parantez üstünde verilen m sabitinin ise izin verilen doğrudan geçişler için m'nin ½'ye ve aynı zamanda izin verilen dolaylı geçişler için de 2'ye tekabül ettiği bildirilmiştir. CZTS tabanlı ince filmlerin direkt bant aralığına sahip olduğu ve bant boşluklarının m = ½ değeri hesaplanabildiği iyi bilinmektedir.



Şekil 7. CZTS ve CMTS ince filmlerin UV-Vis absorpsiyon spektrumları



Şekil 8. CZTS ve CMTS ince filmlerinin $(\alpha h\nu)^2_{(h\nu)}$ grafikleri



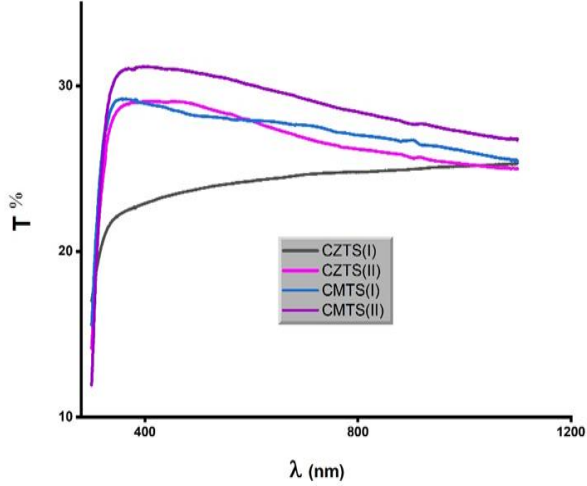
Şekil 9. CZTS ve CCTS ince filmlerinin $(\alpha h\nu)^2_{(h\nu)}$ Enerji grafiği $(\alpha h\nu)^2_{(h\nu)}$ grafiğinin detaylı çiziminin birleştirilmiş hali

30 ve 40 ccm akış altında tavlanan filmlerin $(\alpha h\nu)^2_{(h\nu)}$ grafikleri sırasıyla Şekil 8'de gösterilmektedir. Şekilde CZTS filmlerin $(\alpha h\nu)^2$ değeri için azalma eğilimi, saf CMTS ince film için olandan daha düşüktür. Tüm filmlerin bant

boşlukları, $(\alpha h\nu)^2_{(h\nu)}$ grafiğinin enerji eksenine ekstrapole edilmesiyle hesaplanmış olup ayrıca Şekil 9'da birleştirilmiş hali sunulmuştur. Hem 30 ccm hem de 40 ccm Ar:H₂S akışlarının altında tavlanan CZTS ve CMTS filmlerin elde edilen bant aralığı değerleri sırasıyla 1.52 eV, 1.54 eV, 1.37 eV, 1.48 eV olarak verilmiştir. Görüldüğü üzere CZTS ince filmler 1.52 ve 1.54 eV bant aralığına sahiptir ve bu durum literatür ile uyumludur (Indubala vd.2018 ve Aytug Ava vd.2023). Mn ikamesi ile ince filmlerin bant aralık değeri azalmış olup bu durum CMTS filmlerinde kristalit boyutun arttığını ve kristal kalitesinin iyileştirildiği söylenebilir. Ayrıca örneklerin optik bant aralığının azalması, metal değişimi ve kesteritten stannite faz geçişi ile elektronların yeniden dağıtılmasıyla ilişkilidir Shadrokh vd. 2016, Huang vd. 2013)

CMTS ince filmin bant aralığı literatürde 1.14 ile 1.72 eV aralığında olup uygulanan yöntem ve kimyasallara göre farklılık göstermektedir. Chen vd. (2015) sol_jel yöntemi ile oluşturdukları CMTS filmlerinin bant aralığını 1.30 ile 1.36 olarak hesaplamışlardır. Dönel kaplama metoduyla

oluşturulan CZTS ve CMTS ince filmlerinin bant aralığı literatür ile uyumludur. CZTS ve CMTS ince filmlerin transmittance spektrumları arasındaki ilişkiyi elde etmek için hazırlanan ince filmlerin UV-Vis ölçümleri oda sıcaklığında ve 300-800 nm dalga boyu aralığında kaydedilmiştir.



Şekil 10. CZTS ve CMTS'nin UV-Vis geçirgenlik spektrumu

Şekil 10 'da gösterilen spektrumlara göre, Mn eklenmesi ile oluşan CMTS ince filmlerinde görünür aralıktaki ortalama geçirgenliği %20'den %33'a yükselmiştir. Geçirgenlikte ki bu değişimi tavlama koşullarına bağlanabilir. CZTS(I) ince filmi, CMTS(I) filmi ile kıyas yapıldığında Mn ilavesinin geçirgenliği %22'den %28'e arttırdığı gözlenmektedir.

4. Sonuçlar

Bu çalışmada CuZnSnS ve CuMnSnS ince filmleri dönel kaplama yöntemi ile alttaş sıcaklığı 240 °C olan cam yüzeyler üzerine biriktirilmiş ardından 30 ve 40 ccm H₂S: Ar (1:9) akışları altında tavlanaştırılmıştır. Film üretimi sırasında maliyetleri önemli ölçüde azaltmak için dönel kaplama sistemi kullanıldı. Filmlerin yapısal morfolojik ve optik özellikleri incelendi. Filmlerin kalitesini artırmak ve gelecekte güneş pili üretimi için uygun hale getirmek amacıyla filmler Ar+H₂S ortamında 550 C'de tavlanaştırılmış ve karakterizasyonu yapılmıştır.

XRD analizi sonucunda CZTS ince filmine Mn katkılanması sonucu (112) düzlemine karşılık gelen ana pik 28.53°'den 28.63°'ye kaymış, kristal boyut ise 52.7 nm'den 45.6 nm değerine düşmüştür.

Elektron mikroskopu (SEM) ile yüzey görüntülemesi ve EDX analizi ile elementel kompozisyonu yapıldı. Filmlerin her noktada aynı homojen yapıya sahip olmadığı ve akış miktarında ki artmanın film yüzeyinde topaklanmaya neden olduğu görüldü. Ayrıca yüksek sıcaklıkta

tavlama dolaylı filmlerde yüzey kusuru, çatlak ve delik oluşmamıştır.

Hesaplanan bant aralıklarına göre; filmlerin tavlama koşulları kıyaslandığında 40 ccm Ar+H₂S akış altında bant aralıklarının arttığı (CZTS için 1.52'den küçük bir artışla 1.54 eV'a; CMTS için ise 1.37'dan 1.48 eV'a artış gösterdiği) ancak Mn katkılanması ile bant aralığının azaldığı görülmüştür. Hesaplanan bant aralığının literatürde bildirilenlerle uyumlu olduğu görüldü.

Etik Standartlar Bildirgesi

Yazarlar tüm etik standartlara uyduklarını beyan ederler.

Yazarlık Katkı Beyanı

Yazar-1: Kavramsallaştırma, Çalışma, Doğrulama, Analiz ve yorumlama, Araştırma, Kaynak sağlama, Veril iyileştirme, Yazma, inceleme ve düzenleme, Görselleştirme, Denetleme, Finansman sağlama.

Çıkar Çatışması Beyanı

Yazarın bu makalenin içeriğiyle ilgili olarak beyan edecekleri hiçbir çıkar çatışması yoktur.

Verilerin Kullanılabilirliği

Yazar, bu çalışmanın bulgularını destekleyen ana verilerin makale içerisinde mevcut olduğunu beyan ederler.

Teşekkür

Bu çalışmaya katkılarından dolayı Doç. Dr. Murat Yavuz'a teşekkürlerimi sunarım.

Desteklenen bazı analizler için Dicle Üniversitesi Bilim ve Teknoloji Uygulama ve Araştırma Merkezi'ne teşekkür ederim.

5. Kaynaklar

- Aditha, S.K., Kurdekar, A.D., Chunduri, L.A., Patnaik, S., Kamiseti, V., 2016. Aqueous based reflux method for green synthesis of nanostructures: application in CZTS synthesis, *MethodsX*, **3**, 35-42. <https://doi.org/10.1016/j.mex.2015.12.003>
- Aytug Ava, C., Ocak, Y.S., Celik, O., Asubay, S., 2023. Deposition and Characterization of Si Substituted Cu₂ZnSnS₄ Thin Films. *Silicon* **15**:451–458 <https://doi.org/10.1007/s12633-022-02018-6>
- Aytug Ava, C., Ocak, Y.S., Asubay, S., Celik, O., 2021. The influence of Ge substitution and H₂S annealing on Cu₂ZnSnS₄ thin films. *Opt Mater* **37** 121:111565. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2021.111565>
- Bob B., Lei, B., Chung, C.H., Yang, W., Hsu, W.C., Duan, H.S., Hou, W.W.J., Li, S.H., Yang, Y., 2012. The Development of Hydrazine-Processed Cu(In,Ga)(Se,S)₂ Solar Cells *Adv. Energy Mater.* **2** 504–522. <https://doi.org/10.1002/aenm.201100578>
- Chen, L., Deng, H., Cui, J., Tao, J., Zhou, W., Cao, H., Sun, L., Yang, P., Chu, J., 2015. Composition dependence

- of the structure and optical properties of Cu₂MnxZn_{1-x}SnS₄ thin films, *J. Alloy. Compd.* **627** 388–392.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2014.12.047>
- Chen, L., Deng, H., Tao, J., Zhou, W., Sun, L., Yue, F., Yang, P., Chu, J., 2015. Influence of annealing temperature on structural and optical properties of Cu₂MnSnS₄ thin-films fabricated by sol–gel technique, *J. Alloy. Compd.* **640**, 23–28.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2015.03.225>
- Chen, L.L., Deng, H.M., Tao, J.H., Cao, H.Y., Huang, L., Sun, L., Yue, F.Y., Yang, P.X., Chu, J.H., 2015. Synthesis and characterization of earth-abundant Cu₂MnSnS₄ thin films using a non-toxic solution-based technique. *RSC Adv.* **5** 84295–84302.
<https://doi.org/10.1039/C5RA14595C>
- Chen, L.L., Deng, H.M., Zhang, K.Z., Huang, L., Liu, J., Sun, L., Yang, P.X., Chu, J.H., 2015. Structural and optical properties of Cu₂MnSnS₄ thin film fabricated by sol-gel technique, in: *Materials Science Forum, Trans Tech Publ*, 39–43.
<https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.814.39>
- Contreras, M.A., Ramanathan, K., AbuShama, J., Hasoon, F., Young, D.L., Egaas, B., Noufi, R., 2005. *Prog. Photovolt: Res. Appl.* **13** 209–216.
<https://doi.org/10.1002/pip.626>
- Cui, Y., Deng, R., Wang, G., Pan, D. 2012. A general strategy for synthesis of quaternary semiconductor Cu₂MSnS₄ (M = Co²⁺, Fe²⁺, Ni²⁺, Mn²⁺) nanocrystals *Journal of Mater. Chem.* **22**, 23136–23140.
<https://doi.org/10.1039/C2JM33574C>
- Dhakal, T.P., Peng, C., Reid Tobias, R., Dasharathy, R., Westgate, C.R., 2014. Characterization of a CZTS thin film solar cell grown by sputtering method, *Sol. Energy* **100** 23–30.
<https://doi.org/10.1016/j.solener.2013.11.035>
- Gonce MK, Aslan E, Ozel F, Hatay Patir I. 2016. Dye-Sensitized Cu₂XSnS₄ (X=Zn, Ni, Fe, Co, and Mn) nanofibers for efficient photocatalytic hydrogen evolution. *Chem. Sus. Chem*; **9**:600e5.
<https://doi.org/10.1002/cssc.201501661>
- Gurav, K.V., Shin, S.W., Patil, U.M., Suryawanshi, M.P., Pawar, S.M., Gang, M.G., Vanalakar, S.A., Yun, J.H., Kim, J.H., 2015. Improvement in the properties of CZTSSe thin films by selenizing single-step electrodeposited CZTS thin films *J. Alloys Comp.* **631** 178–182.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2014.12.253>
- Huang, C., Chan, Y., Liu, F., Tang, D., Yang, J., Lai, Y., Liu, Y. 2013. Synthesis and characterization of multicomponent Cu₂(FexZn_{1-x})SnS₄ nanocrystals with tunable band gap and structure, *J. Mater. Chem.* **15402** 5407.
<https://doi.org/10.1039/C3TA00191A>
- Indubala, E., Sarveshvaran, S., Sudha, V., Mamajiwala, A.Y., Harinipriya, S., 2018. Secondary phases and temperature effect on the synthesis and sulfurization of CZTS, *Sol. Energy* **173** 215–224.
<https://doi.org/10.1016/j.solener.2018.07.085>
- Liang, X., Guo, P., Wang, G., Deng, R., Pan, D., Wei, X., 2012. Dilute magnetic semiconductor Cu₂MnSnS₄ nanocrystals with a novel zinc-blende structure, *J. Nanomater.* **2** 5044–5046.
<https://doi.org/10.1039/C2RA20198D>
- Liu, F., Sun, K., Li, W., Yan, C., Cui, H., Jiang, L., Hao, X., Green, M.A., 2014. Enhancing the Cu₂ZnSnS₄ solar cell efficiency by back contact modification: Inserting a thin TiB₂ intermediate layer at Cu₂ZnSnS₄/Mo interface. *Appl. Phys. Lett.* **104** 051105.
<https://doi.org/10.1063/1.4863736>
- Liu, M.L., Chen, I.W., Huang, F.Q., Chen, L.D., 2009. Improved thermoelectric properties of Cu-doped quaternary chalcogenides of Cu₂CdSnSe₄. *Adv. Mater.* **21** 3808–3812.
<https://doi.org/10.1002/adma.200900409>
- Mitzi, D.B. 1999. Synthesis, structure, and properties of organic-inorganic perovskites and related materials, *Prog. Inorg. Chem.* **1–121**,
<https://doi.org/10.1002/9780470166499.ch1>
- Saleem, M., Fang, L., Wakeel, A., Rashad, M., Kong, C., 2012. Simple preparation and characterization of nano-crystalline zinc oxide thin films by sol-gel method on glass substrate, *World J. Condens. Matter Phys.* **2** (1), 17630.
<https://doi.org/10.4236/wjcmp.2012.21002>
- Sanad, M. M. S., Elseman, A. M., Elsenety, M. M., Rashad, M. M., Elsayed BA. 2019. Facile synthesis of sulfide-based chalcogenide as hole-transporting materials for cost-effective efficient perovskite solar cells. *J. Mat. Sci.: Mat. Electronics.* **30**, 6868–6875.
<https://doi.org/10.1007/s10854-019-01001-z>
- Seol, J.-S., Lee, S.-Y., Lee, J.-C., Nam, H.-D., Kim, K.-H., 2003. Electrical and optical properties of Cu₂ZnSnS₄ thin films prepared by rf magnetron sputtering process. *Solar energy materials and solar cells*, **75**(1-2), 155-162.
[https://doi.org/10.1016/S0927-0248\(02\)00127-7](https://doi.org/10.1016/S0927-0248(02)00127-7)
- Shadrokh, Z., Yazdani, A., Eshghi, H. 2016. Solvothermal synthesis of Cu₂Zn_{1-x}FexSnS₄ nanoparticles and the influence of annealing conditions on drop-casted thin films, *Semicond. Sci. Technol.* **31** (4).
<https://doi.org/10.1088/0268-1242/31/4/045004>
- Shi, C., Shi, G., Chen, Z., Yang, P., Yao, M., 2012. Deposition of Cu₂ZnSnS₄ thin films by vacuum thermal evaporation from single quaternary compound source, *Mater. Lett.* **73** 89–91.
<https://doi.org/10.1016/j.matlet.2012.01.018>

- Shin, B., Gunawan, O., Zhu, Y., Bojarczuk, N.A., Chey, S.J., Guha, S., 2013. Thin film solar cell with 8.4% power conversion efficiency using an earth-abundant Cu₂ZnSnS₄ absorber. *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, **21** 72–76.
<https://doi.org/10.1002/pip.1174>
- Shockley, W., Queisser, H.J., 1961. Detailed balance limit of efficiency of p-n junction solar cells, *J. Appl. Phys.* **32** (1961) 510–519.
<https://doi.org/10.1063/1.1736034>.
- Song, T.B., Chen, Q., Zhou, H., Jiang, C., Wang, H.H., Yang, Y.M., Yang, Y. 2015. Perovskite solar cells: film formation and properties, *J. Mater. Chem.* **3**, 9032–9050.
<https://doi.org/10.1039/C4TA05246C>.
- Swami, S.K., Chaturvedi, N., Kumar, A., Dutta, V., 2015. Effect of deposition temperature on the structural and electrical properties of spray deposited kesterite (Cu₂ZnSnS₄) films, *Sol. Energy* **122**, 508–516.
<https://doi.org/10.1016/j.solener.2015.09.027>
- Tanaka, K., Moritake, N., Uchiki, H., 2007. Preparation of Cu₂ZnSnS₄ thin films by sulfurizing sol–gel deposited precursors, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **91** 1199–1201.
<https://doi.org/10.1016/j.solmat.2007.04.012>
- Tiong, V.T., Zhang, Y., Bell, J., Wang, H., 2014. Phase-selective hydrothermal synthesis of Cu₂ZnSnS₄ nanocrystals: the effect of the sulphur precursor, *CrystEngComm* **16** (20) 4306–4313.
<https://doi.org/10.1039/C3CE42606H>
- Tress, W., Marinova, N., Inganas, O., Nazeeruddin, M.K., Zakeeruddin, S.M., Graetzel, M. 2015. Predicting the open-circuit voltage of CH₃NH₃PbI₃ perovskite solar cells using electroluminescence and photovoltaic quantum efficiency spectra: the role of radiative and non-radiative recombination. *Adv. Energy Mater.*, **5** (3), 1400812,
<https://doi.org/10.1002/aenm.20140081>
- Tunuguntla, V., Chen, W.-C., Shih, P.-H., Shown, I., Lin, Y.-R., Hwang, J.-S., Lee, C.-H., Chen, L.-C., Chen, K.-H., 2015. A nontoxic solvent based sol–gel Cu₂ZnSnS₄ thin film for high efficiency and scalable low-cost photovoltaic cells, *J. Mater. Chem. A* **3** 15324–15330.
<https://doi.org/10.1039/C5TA02833G>
- Wang, W., Winkler, M.T., Gunawan, O., Gokmen, T., Todorov, T.K., Zhu, Y., Mitzi, D.B., 2013. Device Characteristics of CZTSSe Thin-Film Solar Cells with 12.6% Efficiency. *Adv. Energy Mater.* **4**, 1301465.
<https://doi.org/10.1002/aenm.201301465>
- Weber, A., Krauth, H., Perlt, S., Schubert, B., Kötschau, I., Schorr, S., Schock, H.W., 2009. Multi-stage evaporation of Cu₂ZnSnS₄ thin films, *Thin Solid Films*, **517**, 2524–2526.
<https://doi.org/10.1016/j.tsf.2008.11.033>
- Woo, K., Kim, K., Zhong, Z., Kim, I., Oh, Y., Jeong, S., Moon, J., 2014. Non-toxic ethanol based particulate inks for low temperature processed Cu₂ZnSn(S,Se)₄ solar cells without S/Se treatment. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **128**, 362–368.
<https://doi.org/10.1016/j.solmat.2014.06.013>
- Wu, S.H., Chang, C.W., Chen, H.J., Shih, C.F., Wang, Y.Y., Li, C.C., Chan, S.W., 2017. High efficiency Cu₂ZnSn(S,Se)₄ solar cells fabricated through a low-cost solution process and a two-step heat treatment, *Prog. Photovolt: Research and Applications*, **25** (1), 58–66.
<https://doi.org/10.1002/pip.2810>
- Yu, J., Deng, H., Tao, J., Chen, L., Cao, H., Sun, L., Yang, P., Chu, J., 2017. Synthesis of Cu₂MnSnS₄ thin film deposited on seeded fluorine doped tin oxide substrate via a green and low-cost electrodeposition method, *Mater. Lett.* **191** 186–188.
<https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2018.03.009>
- Yu, J.J., Deng, H.M., Chen, L.L., Tao, J.H., Zhang, Q., Guo, B.L., Sun, L., Yang, P.X., Zheng, X.P., Chu, J.H., 2018. Improvement performance of two-step electrodepositing Cu₂MnSnS₄ thin film solar cells by tuning Cu–Sn alloy layer deposition time. *Mater. Chem. Phys.* **211** 382–388.
<https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2018.03.009>
- Yuan, T., Li, Y., Jia, M., Lai, Y., Li, J., Liu, F., Liu, Y., 2015. Fabrication of Cu₂ZnSnS₄ thin film solar cells by sulfurization of electrodeposited stacked binary Cu–Zn and Cu–Sn alloy layers, *Mater. Lett.* **155** 44–47.
<https://doi.org/10.1016/j.matlet.2015.04.101>

Crystallographical Analysis of Martensitic Transformation Observed in Cu-Sn Alloy

*Makale Bilgisi / Article Info

Alındı/Received: 01.08.2024

Kabul/Accepted: 04.11.2024

Yayımlandı/Published: xx.xx.xxxx

Cu-Sn Alaşımında Gözlenen Martensitik Dönüşümün Kristalografik Analizi

Hüseyin ARSLAN* 

Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi, Fen Fakültesi, Fizik Bölümü, Kahramanmaraş, Türkiye



© Afyon Kocatepe Üniversitesi

© 2025 The Authors | Creative Commons Attribution-NonCommercial 4.0 (CC BY-NC) International License

Abstract

Cu-Sn ingot having compositions of Cu -14.5 % at. Sn was prepared by arc melting high-purity (at least 99.9%). The ingot was annealed in an Argonne atmosphere at 1050 °C for 50 h to obtain the β -phase. The austenitic sample was cooled in liquid nitrogen and the martensite phase transformation occurred.

Using the rigorous version of the infinitesimal deformation approach in the present work, the crystallographical parameters such as habit plane normal, amount of lattice invariant shear, magnitude of the total shape deformation, orientation relationships between the austenite and martensite phase, etc. associated with Cu-Sn alloy have been predicted from a knowledge only of the lattice parameters of the austenite and final martensite phases. The lattice parameters of the austenite and martensite phases are determined from the experimental studies on Cu-Sn alloy in the present study and the crystallographic features of the martensitic transformation are compared with the values calculated using the approach. The agreement between the calculated and the observed results for this alloy system as well as the others is strong evidence for the applicability of the approach presented in this study to the cubic to the orthorhombic phase transformation observed in this alloy system.

Keywords: Martensitic Transformations; Habit Plane; Cu-Sn Alloy; Crystallography of Phase Transformations.

Öz

%14,5 oranında Cu bileşimlerine sahip olan Cu-Sn külçesi. yüksek saflıkta (en az %99,9) ark eritme yoluyla hazırlandı. Külçe, β -fazını elde etmek için Argon atmosferinde 1050 °C'de 50 saat boyunca tavlandı. Martensit faz değişimi, ostenit numunenin sıvı nitrojen içerisinde soğutulmasından sonra gerçekleşti. Bu çalışmada sonsuz küçük deformasyon yaklaşımının katı versiyonunu kullanarak, habit düzlemi normali, kafes değişmez kesme miktarı, toplam şekil deformitesinin büyüklüğü, ostenit ve martensit fazı arasındaki yönelim ilişkileri vb. gibi kristalografik yönelimler ile bağlantılı Cu-Sn alaşımı yalnızca ostenit ve son martensit fazlarının kafes yönelimleri bilgisinden tahmin edilmiştir. Östenit ve martensit fazlarının kafes yönelimleri, bu çalışmada Cu-Sn alaşımı üzerinde yapılan deneysel çalışmalardan ve martensitik dönüşümün gözlenen kristalografik özelliklerinin, yaklaşım kullanılarak hesaplanan değerlerle karşılaştırılması yoluyla belirlenmektedir. Bu alaşım sistemi için hesaplanan ve gözlemlenen sonuçlar arasındaki uyum, diğerleriyle birlikte, bu çalışmada açıklanan metodolojinin bu alaşım sisteminde gözlemlenen kübik fazdan ortorombik faz dönüşümüne uygulanabileceğine dair ikna edici kanıt sağlar.

Anahtar Kelimeler: Martensitik Dönüşümler; Habit Düzlemi; Cu-Sn Alaşımı; Faz Dönüşümlerinin Kristalografisi.

1. Introduction

Cu-Sn alloys are one of the oldest and most important alloys known. It has found many uses in industry due to its electrical (Zhang et al. 2014) and thermal conductivity, as well as the advantages of being cheap and easy to process. There are many studies dating back to the present day investigating the different properties of the Cu-Sn alloy, especially its mechanical and thermodynamic properties (Lauro et al. 2003, Zhai et al. 2012, Hui et al. 2018, Mao et al. 2018, Ebrahimi et al. 2019, Wang et al. 2020, So et al. 2020, Karthik et al. 2021, Emadi et al. 2022, Shakarappa et al. 2023). In diffusion less phase transitions, a crystalline solid transforms from one structure to another in a process where individual atoms

move less than an atomic distance relative to their nearest neighbors. A traditional approach to studying the mechanics of martensitic transformation is through the phenomenological crystallographic theory (PTMT) of martensitic transformation. This theory is well-established and has been successfully applied to numerous alloy systems (Bowles and Mackenzie 1954, Lieberman et al. 1955, Wayman 1972, Christian 2002, Nishiyama 2012). However, only a few cases demonstrate a good match between theoretical predictions and experimental results for all crystallographic parameters, which include habit plane orientations, shape deformations, and orientation relationships between the crystal lattices of austenite and martensite phases.

Noteworthy cases involve the face-centered cubic (fcc) to body-centered tetragonal (bct) transformation with habit planes in Fe-Pt (Efsic and Wayman 1967), Fe-Ni-C (Bowles and Dunne 1969), and Fe-Al-C (Watanabe and Wayman 1971), as well as the body-centered cubic (bcc) to orthorhombic transformation in Au-Cd and Cu-Sn alloys. (Wayman 1972). A robust test of the theory involves measuring all crystallographic parameters during an ideal transformation. Recently, simpler crystallographic theories have been developed to calculate these parameters without complex numerical computations. Several researchers have successfully used these methods to derive and explain the crystallographic features. Shibata et al.'s study (Shibata-Yanagisawa and Kato 1990) is the most recent and successful example. Kato et al. employed the infinitesimal deformation (ID) approach, an approximation of the PTMT for small transformation distortions, to calculate crystallographic parameters for cubic to tetragonal transformations (Kato and Shibata-Yanagisawa 1990). While the theory and experimental results aligned well, particularly in the zirconia transformation, the small strains involved meant that comparisons between measured and calculated values of other features did not provide a stringent test of the theory.

This study aims to reformulate the rigorous version of the ID approach and apply it to the bcc to orthorhombic 9R martensitic phase transformation observed in a Cu-14.5% at. (atomic) Sn alloy. Additionally, the effects of principal distortions on crystallographic parameters, especially the habit plane, will be discussed.

The habit plane is a crystallographic plane along which atoms align during phase transformations in materials. It defines the interface between two different phases in a solid, typically in processes like martensitic transformations.

2. Material Method

2.1. Experimental

Cu-Sn ingot having compositions of Cu -14.5 % at. Sn was prepared by arc melting high-purity (at least 99.9%). The ingot was annealed in an Argonne atmosphere at 1050 °C for 50 h to obtain the β -phase. Later the β -phased sample was cooled rapidly in water to stabilize the austenite. Then, the martensitic structure occurs immersing the austenitic sample into the liquid nitrogen.

Beta (β) phase refers to a particular phase in the phase diagram of an alloy system, typically characterized by a specific arrangement of atoms and properties. In the case of Cu-Sn (Copper-Tin) alloys, the β phase is solid and

forms at certain temperature and composition ranges. It is often an intermetallic compound with a distinct crystal structure, usually body-centered cubic (BCC), although it can sometimes adopt different configurations based on the alloy system. For Cu-Sn alloys:

- β phase is stable at intermediate tin concentrations and at temperatures higher than room temperature.
- It is a solid phase, not liquid.
- The crystal structure of the β phase in the Cu-Sn system is typically body-centered cubic (BCC).

Cu-Sn Phase Diagram

In the Cu-Sn phase diagram, several phases, including liquid, α (solid solution), β , and γ , are observed. As the tin content increases in the alloy, different phases appear at different temperature ranges. The β phase generally forms in a specific composition and temperature range before transforming into other phases, like the α phase (FCC, face-centered cubic) or γ phase.

Explanation Using the Cu-Sn Phase Diagram:

1. At high temperatures (above the liquidus line), the Cu-Sn alloy is in a liquid state.
2. As it cools down, solid phases start to form, and the β phase can exist at moderate Sn concentrations (around 10-15% Sn).
3. At lower temperatures, the β phase can decompose into other phases like the α phase, depending on the alloy composition and cooling conditions.

The crystallography analysis of the alloys was performed using an x-ray diffractometer (Philips X'Pert PRO) with CuK α radiation ($\lambda = 1.54 \text{ \AA}$), operating at 40 kV and 30 mA. The scan was conducted in the range of $2\theta = 20^\circ - 90^\circ$. Some of the x-ray diffraction patterns taken at room temperature for ingot annealed and unannealed are summarized in Figure (1 a and b) and using these figures, the lattice parameter of the B2 structure (corresponding to β or bcc structure is calculated as $a_0 = 2.981 \text{ \AA}$ while the lattice parameters of the orthorhombic structure (martensite phase, 2H) are calculated as $a = 2.685 \text{ \AA}$, $b = 4.554 \text{ \AA}$ and $c = 4.342 \text{ \AA}$.

The equations (1) used to calculate the lattice parameters are taken from the following two studies (Armağan and Kirindi 2021, Armağan et al. 2017). The formula is;

$$a_{\gamma} = \frac{\lambda \sqrt{h^2 l^2 k^2}}{2 \sin \theta_{hkl}} \quad (1)$$

where λ , (hkl), and θ_{hkl} are the wavelength of the radiation, the three Miller indices of a plane and the Bragg angle, respectively. Office excell programme was generally used in the calculations.

2.2. Formulation of Rigorous Version of ID Analysis

To determine the distortion matrix B that describes the lattice deformation between the initial (austenite) phase and the final (martensite) phase, the lattice correspondence and the lattice parameters of both phases must be known. This matrix can be expressed in a suitable orthonormal coordinate system, γ , which is fixed to the austenite phase. To achieve this, one of the three crystallographically equivalent lattice deformation matrices should be used.

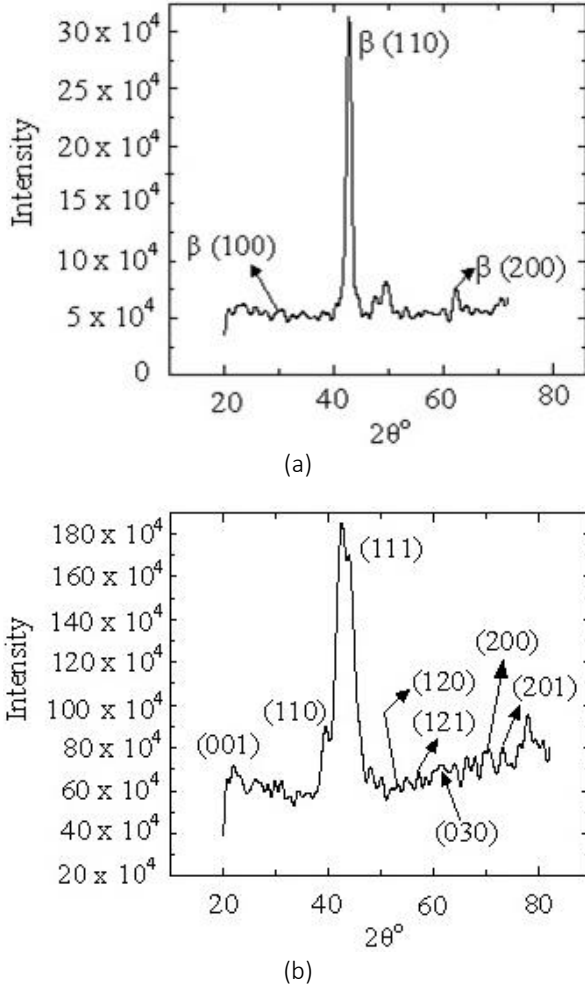


Figure 1. X-ray diffraction profiles of ingots (a) 0 h and (b) annealed at 1050 °C for 50 h

The lattice deformation matrix, B , in the rigorous version ID approach, is generally expressed as

$$B^\gamma = \begin{bmatrix} \eta_1 & 0 & 0 \\ 0 & \eta_2 & 0 \\ 0 & 0 & \eta_3 \end{bmatrix} \quad (2)$$

where η_1 and η_2 are called the principal lattice distortions and can be calculated from the lattice parameter values of the austenite and martensite phases in which the coordinate system, as is shown in Figure 1, is chosen as $x_1^\gamma // [100]$, $x_2^\gamma // [010]$ and $x_3^\gamma // [001]$. According to the application of the phenomenological theory (Wayman

1972, Christian 2002, Nishiyama 2012), the $(110), [1\bar{1}0]_\gamma$ is slip system as lattice invariant shear system (LIS) in the Cu -14.5 % at. Sn alloy systems. In the slip system just mentioned above, the shear distortion matrix, P , can be expressed in the g coordinate system as follows.

$$P^\gamma = \begin{bmatrix} 1 + (m/2) & m/2 & 0 \\ -m/2 & 1 - (m/2) & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \quad (3)$$

Where m is the unknown amount of the slip deformation to be determined later. On the other hand, the total shape deformation T matrix in the rigorous version of the ID approach can be defined as follows (Murnaghan 1937, Kelly 2003, Kelly 2006, Zhang and Kelly 2009), which is known as the Lagrangian strain formula,

$$T = 1/2 [F^T F - I] \quad (4)$$

Where F^T is the transpose of the F matrix and so the F matrix is taken in the form

$$F = BP \quad (5)$$

So, T becomes

$$T^\gamma = \begin{pmatrix} T_{11}^\gamma & T_{12}^\gamma & 0 \\ T_{21}^\gamma & T_{22}^\gamma & 0 \\ 0 & 0 & T_{33}^\gamma \end{pmatrix} \quad (6)$$

Where

$$2T_{11}^\gamma = \eta_1^2 \left(1 + \frac{m}{2}\right)^2 + \eta_2^2 \frac{m^2}{4} - 1, \quad 2T_{21}^\gamma = 2T_{12}^\gamma = \eta_1^2 \frac{m}{2} - \eta_2^2 \frac{m}{2} \left(1 - \frac{m}{2}\right)$$

$$2T_{22}^\gamma = \eta_2^2 \left(1 - \frac{m}{2}\right)^2 + \eta_1^2 \frac{m^2}{4} - 1$$

and

$$2T_{33}^\gamma = \eta_3^2 - 1 \quad (7)$$

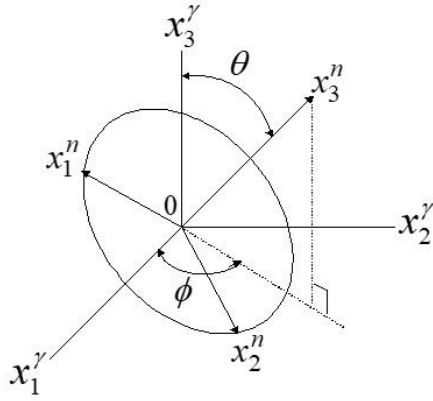
However, the determinant in Eq. (5) should be 0 because the determinant is an invariant variable that is independent of the preferred coordinate system. This in this instance results in two separate answers form. The only numerical solution $m_+ = 0.201534$ will be considered for a comparison with the experimental results, Bowles-Mackenzie (B-M) theory, and ID methodology since this amount of slip is much more reasonable than the other.

2.3. Determination of Habit Plane

The coordinate system is fixed to the parent phase and the n coordinate system with its x_3^n axis perpendicular to the habit plane can be related to the parent coordinate system by direction cosines, as defined in Table 1 with two angles. The mutually perpendicular x_1^n and x_2^n axes can be chosen arbitrarily, provided they are both perpendicular to the x_3^n axis (see Fig. 2).

Table 1. The definition of direction cosines a_{ij} between axis and axis.

$\gamma \backslash n$	x_1^n	x_2^n	x_3^n
$x_1^\gamma // [100]_\gamma$	$\cos\theta \cos\phi$ (a_{11})	$-\sin\phi$ (a_{12})	$\sin\theta \cos\phi$ (a_{13})
$x_2^\gamma // [010]_\gamma$	$\cos\theta \sin\phi$ (a_{21})	$\cos\phi$ (a_{22})	$\sin\theta \sin\phi$ (a_{23})
$x_3^\gamma // [001]_\gamma$	$-\sin\theta$ (a_{31})	0 (a_{32})	$\cos\theta$ (a_{33})


Figure 2. The relationship between the coordinate system (x_i^n) and the substrate coordinate system (x_i^γ).

The matrix T^γ , expressed in the parent coordinate system, can be converted into the matrix T^n expressed in the n coordinate system through standard tensor conversion. In this case, becomes by the usual tensor conversion. In this case, T^n becomes

$$T_{ij}^n = \sum_{k=1}^3 \sum_{l=1}^3 a_{ki} a_{lj} T_{kl}^\gamma \quad (8)$$

Here, n indicates that the matrix is described in the $X_1^n - X_{12}^n - X_{31}^n$ orthonormal coordinate system with a plane parallel to the invariant plane, i.e., the habit plane. Some researchers (Wayman 1972) have performed elasticity calculations to demonstrate that the elastic strain energy is minimized to be zero. From Eq. (7), the following invariant plane deformation condition (IPS) can be derived:

$$T_{11}^n = T_{12}^n = T_{22}^n = 0 \quad (9)$$

This condition implies that the elastic energy associated with the formation of the martensitic phase is zero. In other words, the formation of the martensitic phase does not require any energy expenditure (Khachaturyan and Shatalov 1969, Mura et al. 1976). Solving these equations in Eq. (8) simultaneously and using Table 1, the unknown two parameters such as q and f determining the habit plane direction can be found easily as a function of the lattice parameters of the initial and final phase only:

$$P_h = [\cos\theta, \sin\theta \sin\phi, \sin\theta \cos\phi] \quad (10)$$

$$\tan\phi = \frac{T_{12}^\gamma}{T_{11}^\gamma} \left[1 \mp \sqrt{1 + \frac{T_{11}^\gamma T_{22}^\gamma}{(T_{12}^\gamma)^2}} \right] \quad (11)$$

and

$$\tan\theta = \cos\phi \sqrt{\frac{T_{22}^\gamma \tan^2\phi + 2T_{12}^\gamma \tan\phi + T_{11}^\gamma}{T_{33}^\gamma}} \quad (12)$$

The numerical values of the crystallographical parameters calculated in the present study for the two values m , which are crystallographical is independent of each other, are listed in Table 2.

Table 2. The measured lattice parameter of the austenite and martensite phases for Cu -14.5 % at. Sn alloy

Alloy	Lattice parameter, \AA (Arslan 2014)		Principal strains		
	Austenite Phase: a_0	Martensite Phase: a, b, c	η_1	η_2	η_3
Cu -14.5 % at. Sn	2.981	2.685, 4.554, 4.342	0.900704,	1.08023,	1.029942

Unless we find the component of the rotation matrix, it is impossible to discuss the orientation relationship between the initial and final phases. Since the orientation relationship between the austenite phase and martensite phase are determined only by elements of the rotation matrix, R , rigid body rotation is not repeated here. The details for obtaining it can be found in some graduate books (Wayman 1972, Christian 2002, Nishiyama 2012).

3. Results

It is concluded from the diffraction patterns in Figure (1) that the martensite structure has an orthorhombic structure. The lattice parameter's values related to β austenite and orthorhombic martensite phase, which are measured from the diffraction patterns, are relisted in Table 2 (Kennon and Bobowles 1969, Kennon 1972, Pandey et al. 1991). Using lattice parameter values, η_1 and η_2 can be determined from the following equations:

$$\eta_1 = \frac{a}{a_0} \quad \text{and} \quad \eta_2 = \frac{b}{\sqrt{2}a_0} \quad \text{and} \quad \eta_3 = \frac{c}{\sqrt{2}a_0} \quad (13)$$

Using Eq. (13), after determining the values of principal misinterpretations related to phase transformation in the Cu -14.5 % at. Sn alloy, these values are given in Table 3. Conversely, the orientation relationship between the austenite and martensite phases, the amount of the lattice invariant shear, and the habit plane normal are similarly obtained analytically. Table 4 also lists the numerical values of the corresponding crystallographic criteria to those obtained from the PTMT, such as Bowles-Mackenzie (B-M) theory, ID methodology, and together with the available experimental results, to compare the computational results with those obtained using the strict version of ID methodology. To metallographically investigation, an SEM micrograph of the alloy is taken.

Table 3. The crystallographic results for the slip as LIS in a Cu - 14.5 % at. Sn alloy in the present study. The calculations were performed for the $(110)_\gamma$ $[110]_\gamma$ slip system in the transformation bcc phase to the orthorhombic phase.

Crystallographic criteria	$m_+=0.201534$	$m_-=0.158019$
Habit plane, P_h	$\begin{bmatrix} 0.21236 \\ 0.649827 \\ 0.729814 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 0.649689 \\ 0.212781 \\ 0.729814 \end{bmatrix}$
Direction of total shape deformity, d_T	$\begin{bmatrix} -0.21874 \\ -0.66927 \\ 0.71009 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} -0.669265 \\ -0.218776 \\ 0.710086 \end{bmatrix}$
The magnitude of total shape deformity, m_T	0.056971	0.056974
Orientation relationships		
$[\bar{1}01]_\gamma - [100]_\alpha$	2.01°	3.17°
$[0\bar{1}0]_\gamma - [010]_\alpha$	1.62°	0.68°
$[\bar{5}04]_\gamma - [001]_\alpha$	0.74°	0.04°
$(101)_\gamma - (001)_\alpha$	0.86°	0.02°

Figure 3 shows a surface shot of three neighboring austenite phase grains with a banded substructure, starting from grain borders at 600 °C. Therefore, in the present study, the numerical solutions in reference (Wayman 1972) with those obtained using the strict version of ID methodology are compared, because the numerical values determined in this study seem to coincide with those of this reference when we first glance at experimental results. In the present study, the numerical solutions in reference (Pandey et al. 1991) with those obtained using the strict version of ID methodology are compared, because the numerical values determined in this study are in agreement with those of this reference.

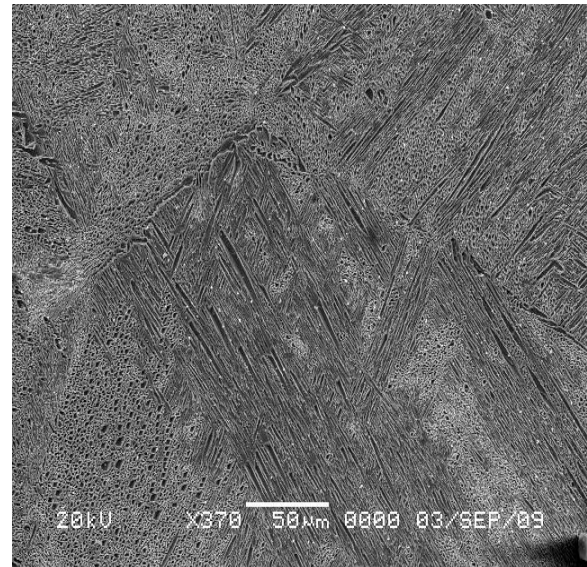


Figure 3. SEM micrograph of the sample annealed at 600 °C viewed at room temperature.

As can be seen from Tables (3) and (4), the agreement between B-M theory and the strict version of ID methodology is found to be excellent. The orientation of the habit plane between the strict version of ID methodology and B-M theory differs by nearly 4.440 while this difference for B-M theory - experimental result is nearly 6.60 and for the strict version of ID methodology-experimental result is nearly 2.20. Whereas the habit plane orientation determined from the ID methodology differs by nearly 12.630 concerning that obtained using the strict version of the ID methodology. This difference originated from the fact that ID methodology neglects the second and higher-order terms of the lattice misinterpretation. It is concluded from the point of habit $A = \pi r^2$ plane orientation view that this approach is better than the ID methodology.

Table 4. For a solution $m = 0.201534$ in Cu -14.5 % at. Sn alloy, a comparison of the numerical solutions among the strict version of the ID methodology treated in this study, usual B-M theory, ID methodology, and experimental results (Arslan 2014).

Crystallographic criteria	Present theoretical study	ID approach	B-M theory	Experimental
The magnitude of the total shape deformity, m_T	0.0567	0.049	0.119	0.109
Habit plane	$\begin{bmatrix} 0.21236 \\ 0.649827 \\ 0.729814 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 0 \\ 0.623728 \\ 0.781641 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} -0.2862 \\ 0.6270 \\ 0.7245 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} -0.1786 \\ 0.6657 \\ 0.7246 \end{bmatrix}$
Direction of total shape deformity, d_T	$\begin{bmatrix} -0.21874 \\ -0.66927 \\ 0.71009 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 0 \\ -0.62373 \\ 0.781641 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} -0.1781 \\ -0.7668 \\ 0.6166 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} -0.1093 \\ -0.7897 \\ 0.6037 \end{bmatrix}$
Orientation relationships				
$[\bar{1}01]_\gamma - [100]_\alpha$	2.01°	0.93°	-	5.80°
$[0\bar{1}0]_\gamma - [010]_\alpha$	1.62°	1.11°	-	4.60°
$[\bar{5}04]_\gamma - [001]_\alpha$	0.74°	3.18°	-	4.00°
$(101)_\gamma - (001)_\alpha$	0.86°	3.24°	0°	-

On the other hand, there is no difference between the strict version of ID methodology and B-M theory in the magnitude of the total shape deformity. The difference between the strict version of ID methodology and experimental results is at almost 0.052 while the value corresponding to the difference between the strict version of ID methodology and B-M theory is only 0.062. The results obtained from the strict version of ID methodology are generally in agreement with those calculated from the B-M theory and also with the

experimental observations, but especially from the point of the habit plane view, the theoretical analysis in the present study does not confirm that obtained from the ID methodology because the absolute values of the principal misinterpretations related to the martensitic transformation in the ID methodology have small values. For this purpose, the calculations treated in the present study were carried out in zirconia alloy in which the principal misinterpretations were very small, and the obtained results are shown in Table 5.

Table 5. For a solution $f = 0.201534$ in zirconia alloy, a comparison of the numerical solutions among the strict version of the ID methodology treated in this study, usual WLR theory (Wayman 1972, Christian 2002, Nishiyama 2012) and ID methodology (Shibata-Yanagisawa and Kato 1990).

Crystallographic criterions	Present study	ID approach	WLR Theory
Volume fraction, f .	0.406822	0.4048	0.4068
Magnitude of the total shape deformity, m_T	0.009716	0.009752	0.009688
Habit plane	$\begin{bmatrix} -0.82674 \\ -0.01191 \\ 0.5662465 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 0.8247 \\ 0.5656 \\ 0 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 0.8267 \\ 0.5625 \\ -0.0118 \end{bmatrix}$
Direction of total shape deformity, d_T	$\begin{bmatrix} 0.828621 \\ -0.00854 \\ 0.559745 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} -0.8247 \\ 0.5656 \\ 0 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} -0.8293 \\ 0.5587 \\ -0.0119 \end{bmatrix}$
Orientation relationships			
$[100]_\gamma - [100]_\alpha$	0.26°	0.26°	0.26°
$[010]_\gamma - [010]_\alpha$	0°	0.62°	0.61°
$[001]_\gamma - [001]_\alpha$	0.26°	0.56°	0.56°
$(101)_\gamma - (001)_\alpha$	0.86°	3.24°	0°

Here, in the martensitic transformation from cubic phase to tetragonal phase, the slip system as LIS is $(011)[1\bar{1}0]_\gamma$. The lattice parameter in this alloy are $a_0 = 0.5127$ nm (austenite) $a = 0.5093$ nm and $c = 0.5177$ nm (martensite). The principal misinterpretations are calculated as $\eta_1 = \eta_2 = a/a_0 = 0.993368$ and $\eta_3 = c/a_0 = 1.009752$. It can be seen from Table 5 for a comparison of the results of the strict version of ID methodology with those of ID methodology that there is no meaningful difference in the habit plane orientation and direction of the shape deformity. The difference between these two approaches concerning the habit plane orientation and direction of the shape deformity is $\% 0.0036$ i. e. nearly zero. For relationships, on the other hand, there are good agreements among the three theories.

4. Discussion and Conclusion

In this study, the observed crystallographic properties of the martensitic transformation were calculated using the approach for the Cu -14.5 % at. Sn alloy systems were determined by comparing them with the values obtained from the experimental studies.

The agreement between the calculated and observed results for this alloy system provides strong evidence that the methodology described in this work is applicable to the cubic to orthorhombic phase transformation observed in this alloy system.

The suitability of the chosen methodology can be seen from the fact that the results are very close to each other and are also in harmony with the experimental results. It is hoped and believed that this study will guide and open new horizons for young scientists who will study this subject in the future

Declaration of Ethical Code

In this study, we ensure compliance with all the rules outlined in the "Higher Education Institutions Scientific Research and Publication Ethics Directive," and confirm that none of the actions listed under the "Actions Against Scientific Research and Publication Ethics" have been committed.

Declaration of Competing Interest

The authors have no conflicts of interest to declare regarding the content of this article.

Data Availability Statement

All data generated or analyzed during this study are included in this published article.

References

- Armağan, O., Kirindi T. 2021. Effect of Mn amount on phase transformations and magnetic properties in Fe-Mn-Mo-Si alloys. *Archives of Metallurgy and Materials*, **66(1)**, 259-266.
<https://doi.org/10.24425/amm.2021.134783>
- Armağan, O., Sarı, U., Çağrı, Y., Kirindi T. 2017. Effects of thermal and deformation on martensitic transformation and magnetic properties in Fe-17%Mn-4.5%X (X = Co and Mo) alloys. *Micron*, **103**, 34-44.
<https://doi.org/10.1016/j.micron.2017.09.007>
- Arslan, H. 2014. Structural Evolution Properties of Cu-25 wt %Sn Alloy During Ball Milling. *Journal of Advanced Thermal Science Research*, **1(1)**, 25–31.
<http://dx.doi.org/10.15377/2409-5826.2014.01.01.4>
- Bowles, J., Dunne, D. 1969. The role of plastic accommodation in the (225) martensite transformation. *Acta Metallurgica*, **17**, 677–685.
[https://doi.org/10.1016/0001-6160\(69\)90128-X](https://doi.org/10.1016/0001-6160(69)90128-X)
- Bowles, J., Mackenzie, J. 1954. The crystallography of martensite transformations III. Face-centred cubic to body-centred tetragonal transformations. *Acta Metallurgica*, **2**, 224–234.
[https://doi.org/10.1016/0001-6160\(54\)90102-9](https://doi.org/10.1016/0001-6160(54)90102-9)
- Christian, J.W. 2002. Characteristics of Martensitic Transformations. *The Theory of Transformations in Metals and Alloys*, 961–991. Pergamon Oxford.
- Ebrahimi, M., Attarilar, S., Shaeri, M.H., Gode, C., Armoon, H., Djavanroodi, F. 2019. An investigation into the effect of alloying elements on corrosion behavior of severely deformed Cu-Sn alloys by equal channel angular pressing. *Archives of Civil and Mechanical Engineering*, **19**, 842–850.
<https://doi.org/10.1016/j.acme.2019.03.009>
- Efsic, E.J., Wayman, C.M. 1967. Crystallography of the fcc to bcc martensitic transformation in an iron-platinum alloy. *AIME Met. Soc. Trans*, **239**, 873–882.
- Emadi, F., Vuorinen, V., Mertin, S., Widell, K., Paulasto-Kröckel, M. 2022. Microstructural and mechanical characterization of Cu/Sn SLID bonding utilizing Co as contact metallization layer. *Journal of Alloys and Compounds*, **929**, 167228.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2022.167228>
- Hui, J., Feng, Z., Fan, W., Yuan, X. 2018. The influence of power spinning and annealing temperature on microstructures and properties of Cu-Sn alloy. *Materials Characterization*, **144**, 611–620.
<https://doi.org/10.1016/j.matchar.2018.08.015>
- Karthik, M., Abhinav, J., Shankar, K. V. 2021. Morphological and Mechanical Behaviour of Cu-Sn Alloys—A review. *Metals and Materials International*, **27**, 1915–1946.
<https://doi.org/10.1007/s12540-020-00899-z>
- Kato, M., Shibata-Yanagisawa, M. 1990. Infinitesimal deformity approach of the phenomenological crystallographic theory of martensitic transformations. *Journal of Materials Science*, **25**, 194–202.
<https://doi.org/10.1007/BF00544207>
- Kelly, P.M. 2003. Martensite crystallography—the apparent controversy between the infinitesimal deformity approach and the phenomenological theory of martensitic transformations. *Metallurgical and Materials Transactions A*, **34**, 1783–1786.
<https://doi.org/10.1007/s11661-003-0144-7>
- Kelly, P.M. 2006. Martensite crystallography—The role of the shape strain. *Materials Science and Engineering: A*, **438**, 43–47.
<https://doi.org/10.1016/j.msea.2006.02.065>
- Kennon, N. 1972. The complementary strain for the b.c.c. to orthorhombic martensite transformation in Cu-Sn alloys. *Acta Metallurgica*, **20**, 5–10.
[https://doi.org/10.1016/0001-6160\(72\)90107-1](https://doi.org/10.1016/0001-6160(72)90107-1)
- Kennon, N., Bowles, J. 1969. The crystallography of the B.C.C. to orthorhombic γ' martensite transformation in copper-tin alloys. *Acta Metallurgica*, **17**, 373–380.
[https://doi.org/10.1016/0001-6160\(69\)90017-0](https://doi.org/10.1016/0001-6160(69)90017-0)
- Khachaturyan, A.G., Shatalov, G.A. 1969. Theory of Macroscopic Periodicity for a Phase Transition in the Solid State. *Journal of Experimental and Theoretical Physics*, **29(3)**, 557-561.
- Lauro, P., Kang, S.K., Choi, W.K., Shih, D.-Y. 2003. Effects of mechanical deformity and annealing on the microstructure and hardness of Pb-free solders. *Journal of Electronic Materials*, **32**, 1432–1440.
<https://doi.org/10.1007/s11664-003-0112-4>
- Lieberman, D.S., Wechsler, M.S., Read, T.A. 1955. Cubic to orthorhombic diffusionless phase change - Experimental and theoretical studies of AuCd. *Journal of Applied Physics*, **26**, 473–484.
<https://doi.org/10.1063/1.1722021>
- Mao, Z., Zhang, D.Z., Jiang, J., Fu, G., Zhang, P. 2018. Processing optimisation, mechanical properties and microstructural evolution during selective laser melting of Cu-15Sn high-tin bronze. *Materials Science and Engineering: A*, **721**, 125–134.
<https://doi.org/10.1016/j.msea.2018.02.051>
- Mura, T., Mori, T., Kato, M. 1976. The elastic field caused by a general ellipsoidal inclusion and the application to martensite formation. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, **24(5)**, 305–318.
[https://doi.org/10.1016/0022-5096\(76\)90028-4](https://doi.org/10.1016/0022-5096(76)90028-4)
- Murnaghan, F. D. 1937. Finite deformations of an elastic solid. *American Journal of Mathematics*, **59(2)**, 235-260.
- Nishiyama, Z. 2012. Martensitic transformation. *Elsevier, Academic press Inc.* Edited by Morris E. Fine, M. Meshii, C.M. Wayman. London.

- Pandey, D., Ojha, S.N., Tiwari, R.S. 1991. Martensitic transformation in Cu–Sn alloys. *Phase Transitions*, **35**, 1–26.
<https://doi.org/10.1080/01411599108205203>
- Shakarappa, R., Arul Peter, A., Mallikarjuna, M.V., Padmanabhan, S., Rathna Kumar, P. 2023. Influence of aluminium oxide and graphene on the mechanical properties of Cu-Sn alloy composites. *Materials Today: Proceedings*, **92**, 880–885.
<https://doi.org/10.1016/j.matpr.2023.04.458>
- Shibata-Yanagisawa, M., Kato, M. 1990. Crystallographic Analysis of Cubic (Tetragonal) to Monoclinic Martensitic Transformations based on the Infinitesimal Deformity Approach. *Materials Transactions, JIM*, **31**, 18–24.
<https://doi.org/10.2320/matertrans1989.31.18>
- So, S.-M., Kim, K.-Y., Lee, S.-J., Yu, Y.-J., Lim, H.-A., Oh, M.-S. 2020. Effects of Sn content and hot deformity on microstructure and mechanical properties of binary high Sn content Cu–Sn alloys. *Materials Science and Engineering: A*, **796**, 140054.
<https://doi.org/10.1016/j.msea.2020.140054>
- Watanabe, M., Wayman, C.M. 1971. Crystallography of the martensite transformation in Fe–Al–C alloys. *Metallurgical Transactions*, **2**, 2229–2236.
<https://doi.org/10.1007/BF02917555>
- Wayman, C.M. 1972. Crystallographic theories of martensitic transformations. *Journal of the Less Common Metals*, **28**, 97–105.
[https://doi.org/10.1016/0022-5088\(72\)90172-5](https://doi.org/10.1016/0022-5088(72)90172-5)
- Wang, Q., Zhou, R., Li, Y., Geng, B. 2020. Characteristics of dynamic recrystallization in semi-solid CuSn10P1 alloy during hot deformity. *Materials Characterization*, **159**, 109996.
<https://doi.org/10.1016/j.matchar.2019.109996>
- Zhang, J., Cui, X., Wang, Y., Yang, Y., Lin, J. 2014. Characteristics of ultrahigh electrical conductivity for Cu–Sn alloys. *Materials Science Technology*, **30**, 506–509.
<https://doi.org/10.1179/1743284713Y.0000000370>
- Zhang, M.X., Kelly, P.M. 2009. Crystallographic features of phase transformations in solids. *Progress in Materials Science*, **54**, 1101–1170.
<https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2009.06.001>
- Zhai, W., Wang, W.L., Geng, D.L., Wei, B. 2012. A DSC analysis of thermodynamic properties and solidification characteristics for binary Cu-Sn alloys. *Acta Materialia*, **60**, 6518–6527.
<https://doi.org/10.1016/j.actamat.2012.08.013>

Nano İkiz Yapılı Çok Kristalli Au Nano Teline Uygulanan Tek Eksenli Çekme ve Sıkıştırma İşleminin Moleküler Dinamik İncelenmesi

*Makale Bilgisi / Article Info

Alındı/Received: 18.09.2024

Kabul/Accepted: 13.11.2024

Yayımlandı/Published: xx.xx.xxxx

Molecular Dynamics Investigation of Uniaxial Tensile and Compressive Deformation Applied to Nanotwin Structured Polycrystalline Au Nanowire

Sefa KAZANÇ* 

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

© Afyon Kocatepe Üniversitesi

© 2025 The Authors | Creative Commons Attribution-Noncommercial 4.0 (CC BY-NC) International License



Öz

Bu çalışmada nano ikiz yapıya sahip çok kristalli Altın (Au) nano tellerine tek eksen doğrultusunda uygulanan çekme ve sıkıştırma deformasyon sürecinde meydana gelen mekanik ve yapısal özelliklerdeki değişimler Moleküler Dinamik (MD) benzetim yöntemi kullanılarak incelenmeye çalışıldı. Au nano tel yapılarında ikiz sınır aralığının bir fonksiyonu olarak Hall-Petch (HP) ve ters HP ilişkisi gözlemlendi. Ters HP ilişkisinin varlığından ikiz sınırlarının, çok kristalli nano tellerin sıkıştırma ve çekme deformasyon işlemlerinde önemli bir rol oynayabileceği belirlendi. Hem sıkıştırma hem de çekme deformasyonu altında nano tel yapıları içerisinde çok sayıda kısmi dislokasyonların oluşumu ve gelişimi tespit edildi.

Abstract

In this study, the changes in mechanical and structural properties occurring during the tensile and compression deformation process applied in the uniaxial direction to polycrystalline Gold (Au) nanowires with nanotwin structures were tried to be examined using the Molecular Dynamics (MD) simulation method. Hall-Petch (HP) and inverse HP relationships were observed in Au nanowire structures as a function of twin boundary spacing. From the existence of the inverse HP relationship, it was determined that twin boundaries may play an important role in the compression and tensile deformation processes of polycrystalline nanowires. The formation and development of numerous partial dislocations within the nanowire structures were detected under both compression and tensile deformation.

Anahtar Kelimeler: Çoklu kristal, İkiz aralığı, Hall-Petch etkisi, Moleküler Dinamik

Keywords: Polycrystalline, twin spacing, Hall-Petch effect, Molecular Dynamics

1. Giriş

Nano ölçekteki teller nano-elektronik sistemlerde sahip oldukları üstün termal, mekanik, elektronik ve optik özelliklerinden dolayı oldukça dikkat çekmektedir. (Fan vd. 2006, Teo vd. 2009, Veerababu vd. 2024, Niu vd. 2024). Ayrıca nano tellerin biyosensörler, taramalı tünelleme ve atomik kuvvet mikroskopu için uçlar, yeni nesil yapısal malzemeler ve nano ölçekteki birçok cihazda bağlantı sağlayan devre elemanı olarak etkili bir şekilde kullanılması için çalışılmaktadır (Hochbaum ve Yang 2010, Li vd. 2019, Hu vd. 2022). Bununla birlikte nano tellerin kullanıldıkları ortamlardaki dış etkilere bağlı olarak sergiledikleri davranışlar performansları açısından oldukça önemlidir. Malzeme biliminde özellikle son yıllarda nano tellerin mekanik özelliklerinin belirlenmesi üzerine yapılan çalışmalar ön plana çıkmaktadır. Nano tel sistemlerinin yüzey/hacim oranının hacimsel (bulk)

yapılara göre daha büyük olması yüzey gerilimi ve enerjisinin artmasına neden olarak mekanik özellikleri değiştirebilmektedir (Diao vd. 2003, Diao vd. 2004). Yapılan deneyler, tane sınırlarının nano tellerin mekanik özelliklerini önemli ölçüde etkilediğini göstermektedir (Wu vd. 2004, Wu vd. 2005, Klinger ve Rabkin 2006). Malzemelerin termodinamik, mekanik ve elektriksel özellikleri tane boyutuna, sayısına, şekline, tanelerde bulunan atomların kristalografik yönelimlerine ve ikiz yapıların varlığına bağlı olarak değişiklik göstermektedir (Philips 2001, Molares vd. 2004, Klinger ve Rabkin 2006).

Uygulamada kullanılan nano tellerin bilinmesi gereken en önemli özellikleri elastik davranışları ve dayanıklılıklarıdır (Niu vd. 2012). Nano tellere uygulanan deformasyon testleri sonucu Young modülü, akma zorlanması, kopma gerilmesi özellikleri belirlenebilmektedir (Smith 1996). Bu özelliklerin belirlenmesi amacıyla makro boyutta

gerçekleştirilen testlerin kolay olmasına karşılık nano boyutlarda bu durum zorlaşmaktadır. Ayrıca sınırlı deneysel imkanlar, nano boyuttaki kusurların mekanik davranışlar üzerindeki etkisinin belirlenmesinde sorun oluşturmaktadır. Nano boyutta tel numunesi hazırlanması, nano tel eksensel yönünün yüklemeye yönü ile hizalanması ve uygun çekme testini gerçekleştirilmesi hala karşılaşılan zorluklar arasındadır (Chen vd. 2017).

Nano telleri daha güçlü hale getirebilmek için ikiz yapılı nano teller, yeni bir nano malzeme ailesi olarak üretilmiş ve bu yapıların ikiz yapı içermeyenlere göre olağandışı mekanik özellikler sergilemesi beklenmektedir (Cao ve Wei 2006, Wu vd. 2006). İkiz yapılı mekanik nano tellerin ikiz sınır aralığının bir fonksiyonu olarak Hall-Petch etkisi sergilediği ve ikiz sınır aralığının azaltılmasıyla neredeyse ideal bir mukavemet elde edildiği belirlenmiştir (Wu vd. 2006, Afanasyev ve Sansoz 2007, Deng ve Sansoz 2009). Nano tellerin sıkıştırma deformasyon mekanizmaları üzerinde hem tane sınırlarının hem de ikiz sınırlarının etkilerini araştıran az sayıda çalışma bulunmaktadır.

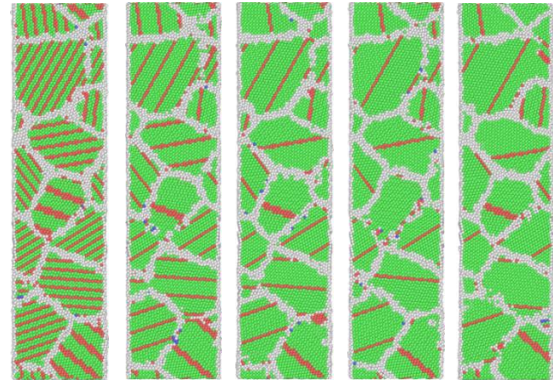
Nano ölçek seviyesinde deneysel çalışmaların gerçekleştirilmesindeki zorluklardan dolayı bilgisayar benzetimleri üzerine yapılan çalışmaların sayısı artmış ve malzemelerin fiziksel ve mekanik özelliklerinin belirlenmesinde oldukça faydalı sonuçlar elde edilmiştir (Rawat ve Mitra 2020, Rajput ve Paul 2023). Benzetim teknikleri arasında MD, uygulanan deformasyon şartları altında nano malzemelerin mekanik davranışlarını ve deformasyon esnasındaki atomik konfigürasyonları analiz etmekte sıklıkla kullanılmaktadır (Kazanc vd. 2003, Kazanc 2013). Bununla birlikte polikristal nano tellerin mekanik özelliklerinin belirlenmesi amacıyla yapılan çalışmalar hala yeterli değildir.

Bu çalışmada, farklı ikiz sınır aralıklarına sahip polikristal Au nano tellerine 300 K sıcaklık değeri ve $1 \times 10^9 \text{ s}^{-1}$ zorlanma oranında uygulanan tek eksenli çekme ve sıkıştırma deformasyon işlemi sonucu mekanik özelliklerdeki değişimler LAMMPS MD benzetim yazılım paketi kullanılarak incelendi. Gömülmüş Atom Metodu (GAM) potansiyel fonksiyonunun gradientinden Au atomları arasındaki kuvvetler hesaplandı. Bu fonksiyonun seçilmesindeki en büyük avantaj model sistem için daha fazla parçacıkla çalışabilme imkanı sağlaması ve bilgisayar hesaplama süresinin kısa olmasından dolayıdır. Nano tellere uygulanan deformasyon işlemleri sonucu mekanik özellikler zor-zorlama eğrilerinden, plastik deformasyon sonucu atomik yapıda meydana gelen değişimler OVITO programından elde edilen ortak komşu analiz (Common Neighbour Analysis-CNA) yönteminden tespit edildi. Ayrıca deformasyon sürecinde nano telde meydana gelen

kısmi dislokasyonlar ve gelişim süreçleri Dislokasyon Çıkarma Analizi (Dislocation Extraction Algorithm-DXA) analiz yöntemiyle belirlendi.

2. Materyal ve Metot

Bu çalışmada model polikristal Au nano telinde taneler AtomsK programı Hirel (2015) tarafından Voronoi mozaikleme (Voronoi tessellation) algoritması kullanılarak oluşturuldu. Model sistemde oluşturulan tanelerin ortalama boyutu d , tane sayısı n ve MD hücre hacmi V olmak üzere $n = [6V / (\pi d^3)]$ ifadesi ile belirlenir (Zhang vd. 2021). Bu çalışmada kullanılan nano tellerdeki ortalama tane boyutu 7.59 nm olarak hesaplanmıştır. 128000 parçacıktan meydana gelen polikristal Au nano tel sistemi x ekseninde 32,5 nm, y ve z ekseninde 8,4 nm boyutlarına sahiptir. Her bir tane içerisinde, matrisin bir kısmının ikiz düzleme göre yansıtılmasıyla farklı ikiz sınır aralıklarına sahip nano tel yapıları oluşturuldu (Liv d. 2010). Bunun sonucunda Şekil 1'de görüldüğü gibi taneler içerisinde ikiz sınırları arasındaki mesafeler 0,36 nm, 1,08 nm, 1,74 nm, 2,35 nm ve 3,13 nm olacak şekilde beş farklı ikiz sınır aralıklı Au nano tel sistemlerinin başlangıç yapıları oluşturuldu. Yapı açısından kristalografik yönelimler ve tane morfolojisi aynıdır.



Şekil 1. Beş farklı ikiz sınır aralığına sahip çok kristalli Au nano tel sistemlerinin başlangıç yapıları.

Atomlar arası potansiyelin modellenen sisteme uygun olarak seçimi MD benzetim çalışmalarından elde edilecek sonuçlarının deneysel sonuçlarla uyum içerisinde olmasında en büyük etkidir. Matematiksel olarak basit bir yapıya sahip olmasından dolayı birçok çalışmada tercih edilen GAM (Daw ve Baskes 1983) malzemelerin mekanik, fiziksel ve termodinamik özelliklerinin belirlenmesinde oldukça etkilidir. Çok cisim etkileşimlerini içeren ve yarı deneysel bir potansiyel fonksiyonu olan GAM

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

şeklinde ifade edilmektedir. Bu fonksiyonda sistemdeki atom sayısı N olmak üzere $F_i(\rho_i)$, gömme enerjisini ve

$\Phi(r_{ij})$ ise ikili etkileşme enerjisini temsil etmektedir (Guellil ve Adams 1992). Literatürden potansiyel fonksiyonunun detayları ve Au elementi için potansiyel parametreleri bulunabilir (Zhakhovskii vd. 2009).

Model sisteme uygulanacak çekme veya sıkıştırma deformasyon işlemi için MD benzetim çalışmalarında mikroskobik zor tensörü,

$$\sigma = V^{-1} \left[\sum_{i=1}^N m_i \vartheta_i \vartheta_i - \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{F_{ij}}{r_{ij}} \mathbf{r}_i \cdot \mathbf{r}_j \right] \quad (2)$$

şeklinde hesaplanmaktadır (Kazanc 2013).

Bu çalışmada 5 farklı ikiz sınır aralığına sahip çok kristalli Au nano tel sisteminde atomlar başlangıç yapısı olarak örgü parametresi 4.06 Å olacak şekilde fcc örgü noktalarına yerleştirildi. Model sistemde periyodik sınır şartları sadece nano telin x doğrultusu boyunca uygulanırken y ve z yönleri serbest bırakıldı. Atomlara ilk hızların atanması Maxwell-Boltzman hız dağılımı ile rastgele olacak şekilde gerçekleştirildi. Hareket denklemlerin sayısal integrasyonu için Verlet algoritmasının hız formu kullanıldı. İntegrasyon adım aralığı 1 fs olarak belirlendi. Deformasyondan önce nano teller, izotermal-izobarik topluluk (NPT) altında 300K sıcaklığında 100 ps boyunca sıfır basınçta dengeye getirildi. Kararlı denge durumuna ulaşıldıktan sonra tel eksenini boyunca $1 \times 10^9 \text{ s}^{-1}$ sabit gerinim hızında ayrı ayrı çekme ve sıkıştırma deformasyon işlemi uygulamak için kanonik istatistik topluluğu (NVT) kullanıldı. Deformasyon sonucu meydana gelen plastik deformasyon CNA tekniği ile görselleştirildi. Ayrıca yapı içerisinde kısmi dislokasyonların oluşumu ve gelişimi DXA analiz tekniğinden yararlanılarak tespit edildi.

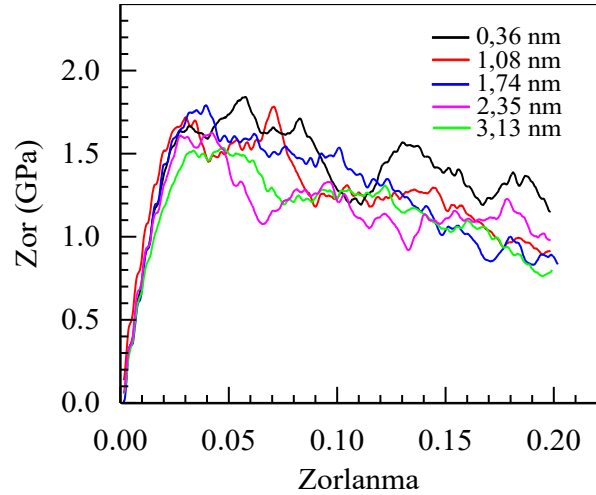
3. Bulgular

Bu çalışmada MD benzetim yöntemi ile farklı ikiz sınır aralıklarına sahip çok kristalli Au nano tellerine 300 K sabit sıcaklık ve 0 GPa basınç değeri altında x eksenini boyunca uygulanan $1 \times 10^9 \text{ s}^{-1}$ deformasyon zorlanması sonucu meydana gelen mekanik özelliklerdeki değişimler ve plastik deformasyon mekanizması incelenmeye çalışıldı. Model nano tel sistemlerine ayrı ayrı uygulanan sıkıştırma ve çekme zorlanması sonucu elde edilen bulgular aşağıdaki bölümlerde tartışılmıştır.

2.1 Çok kristalli nano tel sistemlerine tek eksen boyunca sıkıştırma zorlanmasının uygulanması

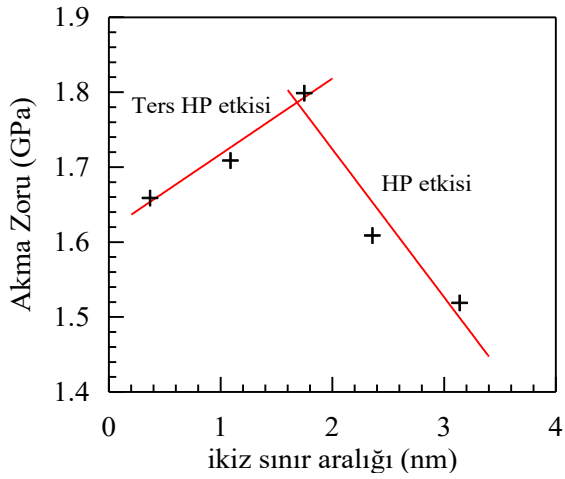
Beş farklı ikiz sınır aralığına sahip çok kristalli Au nano tel sistemine x eksenini boyunca uygulanan sıkıştırma deformasyon işlemi sonucu elde edilen zor-zorlanma eğrileri Şekil 2'de görülmektedir. Zor-zorlanma eğrilerinden numuneye uygulanan deformasyon işlemi sonucu mekanik özellikler belirlenmektedir. Uygulanan

sıkıştırma zorlanması sonucu elastik bölge olarak adlandırılan ve zor ile zorlanmanın hemen hemen doğrusal olarak değişim sergilediği bölgenin regresyon analiziyle elastiklik modülü belirlenmektedir. Şekil 2'den görüldüğü gibi elastik bölgedeki değişimin farklı ikiz sınır aralığına sahip nano tel sistemler için hemen hemen üst üste olduğu ve elastiklik modülünün 54,7 GPa, 57,1 GPa, 56,4 GPa, 51,3 GPa ve 49,7 GPa şeklinde belirlenen birbirine yakın değerlere sahip olduğu görülmektedir. Elde edilen sonuçlardan ikiz sınır aralıklarının elastiklik modülü üzerinde zayıf bir etkiye sahip olduğunu söylenebilir. Bu durum Fang'ın [35] tercihli olarak yönlendirilmiş nano ikizlere sahip Cu, Ag, Al ve Ni metalik sistemleri için yaptığı çalışmadan elde edilen sonuçlarla tutarlıdır. Zorlanmanın 0.03 ile 0.05 değerleri arasında farklı ikiz sınır aralığına sahip nano teller için elde edilen zor-zorlanma eğrilerinin pik yaparak model sistemde plastik şekil değişimin başladığı ve bundan sonra eğrilerde bir düşüş meydana geldiği görülmektedir.



Şekil 2. Au nano tel sistemine uygulanan sıkıştırma zorlanması sonucu elde edilen zor-zorlanma eğrileri.

İkiz sınır aralığının bir fonksiyonu olarak çizilen ve plastik şekil değişiminin başladığı değer olarak bilinen akma zorundaki değişimler Şekil 3'de verilmiştir. Şekilden ikiz sınır aralığının 3,13 nm'den 1,74 nm'ye düşmesiyle birlikte akma zorlanmasının kademeli olarak artarak Hall-Petch ilişkisi eğilimi gösterdiği söylenebilir. Wen (2019) tarafından yapılan çalışmada elmas elementinde ikiz sınır aralığının azalmasıyla elmasın sertliğinin arttığı belirlenmiştir. Bununla birlikte 1,74 nm değerinden sonra azalan ikiz sınır aralığıyla akma zorlanmasında da bir azalma tespit edilmiş ve ters HP ilişkisi eğilimi belirlenmiştir. Elde edilen sonuçların son deneysel bulgular ve benzetim çalışmaları ile niteliksel olarak uyumlu olduğu görülmektedir (Wu vd. 2006, Deng ve Sansoz 2009). İkiz yapıların polikristal Au nano tel sistemi üzerinde güçlendirici bir etkiye sebep olduğu ancak ters HP etkisini bastıramadığı söylenebilir.



Şekil 3. İkiz sınır aralığına bağlı olarak akma zorunun değişimi.

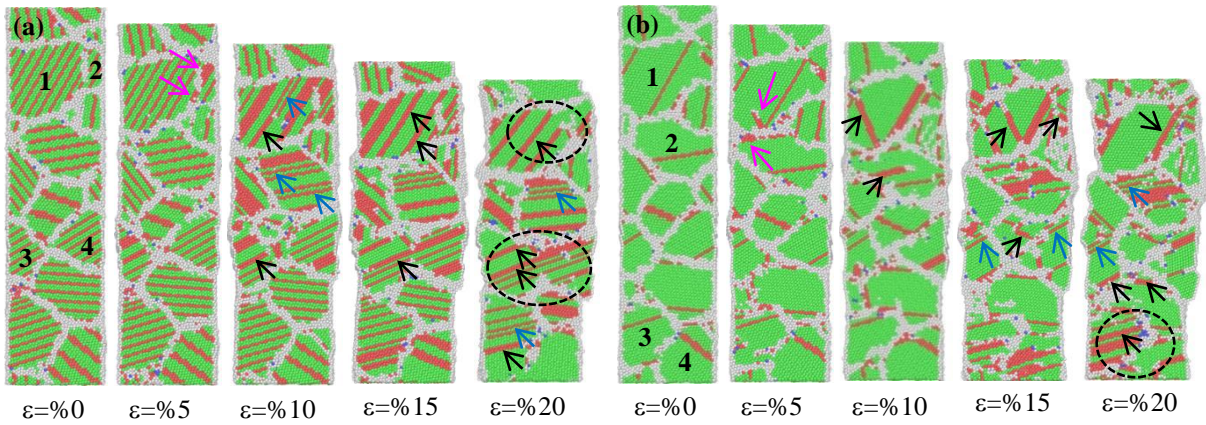
Şekil 4'de ikiz sınır aralığının en küçük (0,36 nm) ve en büyük (3,13 nm) değerlerine sahip nano tel sistemlerinin, $\varepsilon=0$, $\varepsilon=5$, $\varepsilon=10$, $\varepsilon=15$ ve $\varepsilon=20$ zorlanma değerlerinde [010] düzlem kesitinden CNA analizi ile elde edilmiş atomik görüntüleri verilmiştir. CNA analiz yöntemi, modellenen sistemdeki tane ve ikiz sınırları, yığılma kusurları, farklı fazların oluşumunu ve gelişimlerini belirlemek amacıyla Honeycutt ve Andersen tarafından geliştirilmiştir. Referans olarak seçilen bir atomunun yakın komşularının geometrik analizi bu yöntemin temelini oluşturur. Her bir atom, en yakın komşuları arasındaki bağlar tarafından belirlenen bölgesel kristal yapıya göre sınıflandırılır. Yapı içerisinde bcc, fcc, hcp ve "diğer" olarak adlandırılan 4 farklı kristal birim hücresi, bir atomun çevresindeki en yakın komşu atomlarıyla yaptığı bağlar tarafından belirlenir. Elde edilen atomik konfigürasyonlarda mavi renk bcc, yeşil renk fcc, kırmızı renk hcp ve beyaz renk ise "diğer" olarak adlandırılan birim hücre yapılarını göstermektedir. "Diğer" olarak adlandırılan birim hücre yapısı bcc, fcc ve hcp yapılarına uymayan ve herhangi bir düzen içermeyen yapıları ifade etmektedir (Bañuelos vd. 2016, Fanga vd. 2020).

Şekil 4(a-b)'de her iki ikiz sınır aralığına sahip Au nano tellerinin taneleri içerisindeki atomların fcc yapıda olduğu görülmektedir. Bununla birlikte tane sınırlarındaki atomlar düzensiz bir yapıya sahiptir. Uygulanan sıkıştırma deformasyon işleminde zorlanma değerinin artmasıyla nano tellerinin tanelerinde yığılma kusurlarının oluşumu belirlenmiştir. İkiz sınırları ve yığılma kusurlarındaki atomlar hcp sıkı paket yapıya sahiptir. Oluşan yığılma kusurları yapılarına göre şu şekilde tanımlanmaktadır. İki bitişik hcp atom katmanı içsel yığılma kusuru olarak ifade edilmektedir. İki hcp atom katmanı aralarında bir fcc atom tabakası bulunuyorsa bu durum dışsal yığılma kusuru olarak ifade edilir (Wu vd. 2005, Hou vd. 2020). Şekil 4(a-b)'de atomik konfigürasyonlar üzerinde belirtilen siyah

oklar içsel yığılma kusurlarını, mavi oklar dışsal yığılma kusurlarını ve pembe oklar ise ikiden fazla hcp tabakanın bir araya gelmesiyle oluşan hcp tabakalı yapı bölgelerini göstermektedir.

Şekil 4(a)'da soldaki ilk şekil herhangi bir sıkıştırmanın uygulanmadığı $\varepsilon=0$ durumuna karşılık gelen nano tel sisteminin atomik konfigürasyonu göstermektedir. Zorlanma $\varepsilon=5$ 'e ulaşıncaya 1 ve 2 numaralı tanelerin tane sınırında pembe renkli oklarla işaretlenen bölgede hcp birim hücreli yapıların oluşumu belirlenmiştir. $\varepsilon=10$ değerinde siyah ve mavi oklarla gösterilen içsel ve dışsal yığılma kusurlarındaki artış net bir şekilde görülmektedir. Bununla birlikte $\varepsilon=5$ zorlanma değerinde oluşan yığılma kusurları 1 ve 2 numaralı taneler arasındaki tane sınırı geçerek tane sınırını kısmen tahrip etmiştir. Bu durum 1 ve 2 numaralı tanelerin birleşme eğiliminde olmasına karşılık gelir. Yığılma kusurları ikiz sınırlarında kesişerek ikiz sınırları üzerinde basamaklar oluşturarak ikiz sınırlarını kısmen yok eder ve ikiz sınırlarına paralel olan yığılma kusurları ikiz sınırının yer değiştirmesine neden olur. Bunun nedeni, ikizler içeren nano polikristalde tane yöneliminin rasgele dağılması, ikiz sınırı ile çekme yönü arasındaki açının rasgele olmasıdır. Ayrıca tane sınırı ve oluşan dislokasyonlar arasındaki etkileşim tane sınırlarını bozarak tanelerin birleşme eğilimine neden olmaktadır (Chen vd. 2024). Benzer durum $\varepsilon=15$ zorlanma değerine ulaşıldığında 3 ve 4 numaralı tane sınırlarında da tespit edilmekte ve atomik konfigürasyonların elde edildiği son zorlanma değeri olan $\varepsilon=20$ 'de noktali dairelerle gösterilen bölgelerde tane sınırlarının tamamen tahrip olup tanelerin birleşimi görülmektedir.

Şekil 4(b)'de ikiz sınır aralığı 3,13 nm olan polikristal nano tel sisteminin farklı zorlanma değerlerindeki atomik görüntüleri verilmiştir. İlk şekil $\varepsilon=0$ değerine karşılık gelmektedir. Uygulanan zorlanma $\varepsilon=5$ olduğunda 1 ve 2 numaralı taneler arasındaki sınırda pembe renkli oklarla işaretlenen bölgelerde yığılma kusurlarının oluşmaya başladığı görülmektedir. Bu durum tane sınırlarının dislokasyonların emisyon kaynakları olduğunu gösterir. $\varepsilon=10$ olduğunda siyah okla gösterilen noktalarda içsel yığılma kusurlarının meydana geldiği tespit edilmiştir. Zorlanmanın $\varepsilon=15$ ve $\varepsilon=20$ değerinde içsel yığılma kusurlarının arttığı ve yapı içerisinde dışsal yığılma kusurlarının da oluşumu görülmektedir. $\varepsilon=15$ zorlanma değerinde 3 numaralı tane içerisinde oluşan yığılma kusurlarının 3 ve 4 numaralı taneler arasındaki sınırı kısmen tahrip ettiği ve bunun sonucunda $\varepsilon=20$



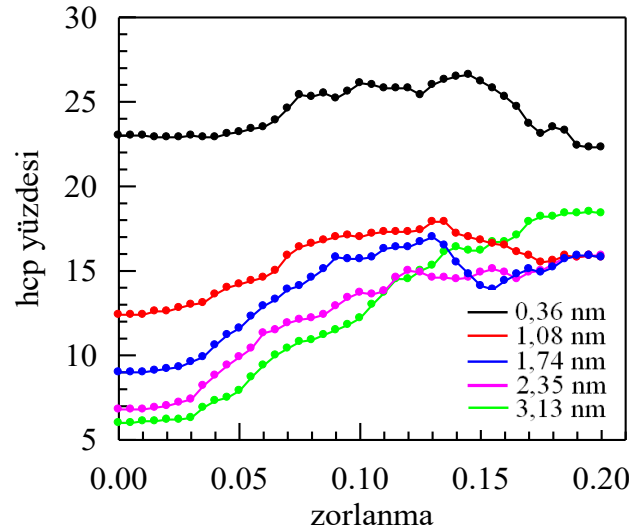
Şekil 4. (a) 0,36 nm ve (b) 3,13 nm ikiz sınır aralığına sahip nano tel sistemlerinin farklı zorlanma değerlerinde CNA analizinden elde edilen atomik görüntüleri.

değerinde noktali daire ile gösterilen bölgede bu iki tanenin birleşmesi yönünde bir eğilim olduğu belirlenmiştir.

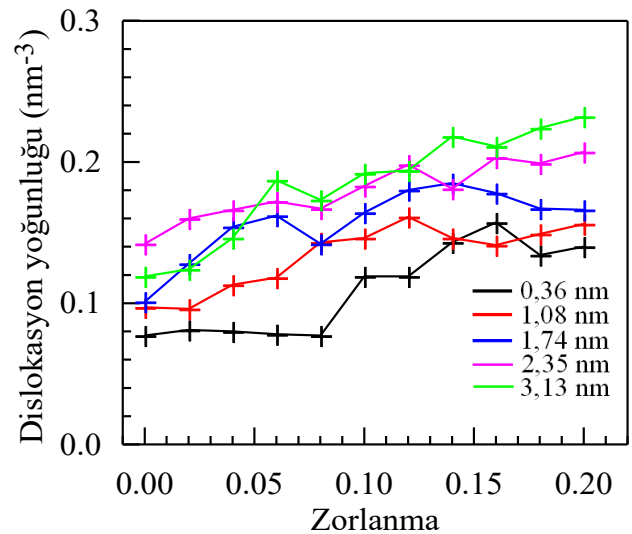
Uygulanan sıkıştırma deformasyonu sonucu nano tel sistemlerde meydana gelen bu yığılma kusurlarının değişiminin belirlenmesi için zorlanmaya karşı hcp yüzdeleri Şekil 5'te verilmiştir. Elastik deformasyonun meydana geldiği $\epsilon=0,03$ değerine kadar nano tellerdeki hcp yüzdeleri hemen hemen sabit kalmaktadır. Bu zorlanma değerinden sonra çeşitli plastik şekil değiştirme mekanizmalarına bağlı olarak mikro yapıdaki hcp yüzdeleri artış sergilemektedir. Azalan ikiz sınır aralığına karşı yapı içerisinde hcp yüzdeleri $\epsilon=0,1$ değerine kadar bir artış göstermektedir. $\epsilon=0,13$ değerinden sonra nano tel sistemlerindeki hcp yüzdelerinde bir azalma meydana gelirken 3,13 nm ikiz sınır aralığına sahip nano telde artış devam etmektedir. $\epsilon=0,2$ zorlanma değerinde hemen hemen bütün nano tel sistemlerde hcp yüzdeleri sabit bir değere ulaşmıştır. Bununla birlikte $\epsilon=0$ ve $\epsilon=0,2$ zorlanma değerleri için nano tel model sistemlerinin hcp yüzdeleri arasındaki farka bakıldığında ikiz sınır aralığı artışıyla bu farkın arttığı görülmektedir. Bunun nedeni olarak model sistemlerde ikiz sınır aralığının azalmasıyla sadece yığılma kusurlarını oluşturacak dislokasyon hareketi değil, aynı zamanda ikizler arasındaki etkileşim ve ikiz sınırlarını yok edecek dislokasyonlarında bulunması olarak düşünülebilir (Chen vd. 2024).

Şekil 6'da farklı ikiz sınır aralıklarına sahip nano tellere uygulanan zorlanma ile toplam dislokasyon yoğunluğundaki değişim verilmiştir. Zorlanmadaki artışın dislokasyon yoğunluğunda da bir artışa sebep olduğu açıkça görülmektedir. Bununla birlikte azalan ikiz sınır aralığına sahip model sistemlerde dislokasyon yoğunlukları azalmaktadır. İkiz sınır aralıklarının azalması ve buna bağlı olarak tanelerin içerisinde daha fazla sayıda

ikiz yapıların meydana gelmesi dislokasyonların çekirdeklenmesini ve gelişimini zorlaştırmaktadır.



Şekil 5. Uygulanan sıkıştırma zorlanması ile farklı ikiz sınır aralığına sahip polikristal nano tellerde hcp birim hücreli yapıların yüzde değişimleri.

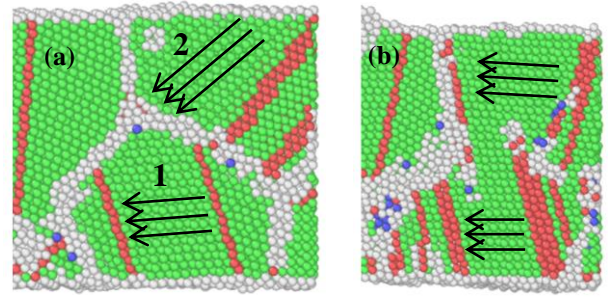


Şekil 6. Uygulanan sıkıştırma zorlanması ile toplam dislokasyon yoğunluğundaki değişim.

İkiz sınır aralığı en düşük değerdeyken dislokasyon yoğunluğunda ki artış zorlanmanın daha büyük değerlerinde meydana gelmektedir. Buna karşılık dislokasyon yoğunluğundaki artış ikiz sınır aralığının artmasıyla zorlanmanın daha düşük değerlerinde başlamaktadır. Bunun ikiz sınır aralığının düşük olduğu nano tellerde dislokasyonların çekirdeklenmesi ve gelişimi için daha az uygun ortam bulmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Şekil 6'da model sistemlere uygulanan zorlanma artarken dislokasyon yoğunlukları da artmasına rağmen bazı zorlanma değerlerinde bir azalma ve sonrasında tekrar bir artış görülmektedir. Bu durumun uygulanan zorlanma ile çekirdeklenen dislokasyonların gelişiminin ve yayılımının tane ve ikiz sınırları tarafından engellenmesinden meydana geldiği düşünülmektedir. Artan zorlanma değerlerinde bu engelleri aşan dislokasyonlar yapı içerisinde gelişimine devam edecek ve bu durumda yoğunluğun artmasına sebep olacaktır (Zhang vd. 2016).

Tane dönme mekanizması oda sıcaklığında veya yüksek sıcaklıklarda nano polikristal malzemelerde yaygın olarak gözlenen bir deformasyon mekanizmasıdır ve birçok deneysel ve benzetim çalışmalarında belirlenmiştir (Haslam vd. 2001, Haslam vd. 2003, Schiøtz ve Jacobsen 2003). Wang (2014) yaptığı benzetim çalışması sonucu nano polikristal Pt'nin tane boyutu 6 nm'den küçük olduğunda tane dönmesinin ana deformasyon mekanizması olduğunu göstermiştir. Liu (2020) MD benzetim çalışması ile nano polikristal Au'nun deformasyon mekanizmasını incelemiştir. Tane boyutu ne kadar küçükse tane sınırı kaymasının ve tane dönmesinin o kadar kolay gerçekleştiğini göstermiştir. Bununla birlikte ikiz içeren yapılarda tane dönmesi belirgin değildir. Bunun nedeni ikiz sınırlarının tane dönüşünü engellemesidir. 2,35 nm ikiz sınır aralığına sahip nano tel sisteminde zorlanma uygulanmadan önce 1 ve 2 numaralı tanelerdeki atomik yönelimler Şekil 7(a) üzerinde gösterilen oklarla belirlenmiştir. Oklar, 1 ve 2 numaralı tanelerdeki atomik yönelim farklarını açıkça ifade etmektedir. Şekil 7(b)'de görüldüğü gibi gerilme uygulandıktan sonra iki tane bölgesi için çizilen okların birbirine paralel olduğu bir başka deyişle her iki tanedeki atomik yönelimlerin aynı olduğu belirlenmiştir.

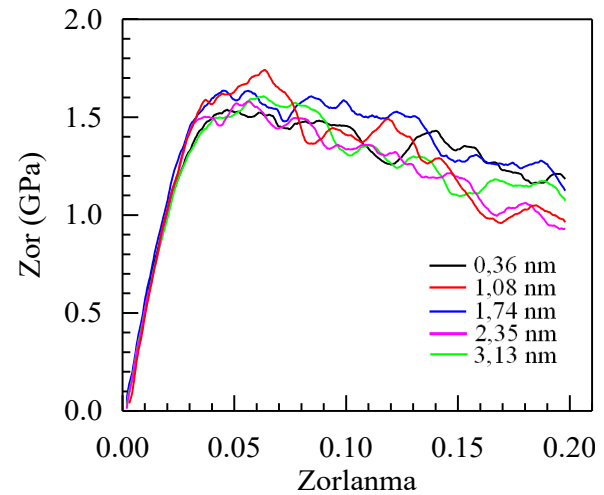
Model sisteme sıkıştırma gerilmesi uygulandıktan sonra taneler dönerek yeniden yönelim almış ve aynı yöne sahip taneler birleşerek daha büyük tek bir tane oluşturmuştur. Bunun haricinde diğer ikiz sınır aralığına sahip nano tel model sistemlerde tane dönmesi deformasyon mekanizması ile tane birleşimi gözlenmemiştir.



Şekil 7. (a) $\epsilon=0\%$ ve (b) $\epsilon=20\%$ zorlanma değerlerinde tane içlerindeki atomik yönelimler.

3.2. Çok kristalli nano tel sistemlerine tek eksen boyunca çekme zorlanmasının uygulanması

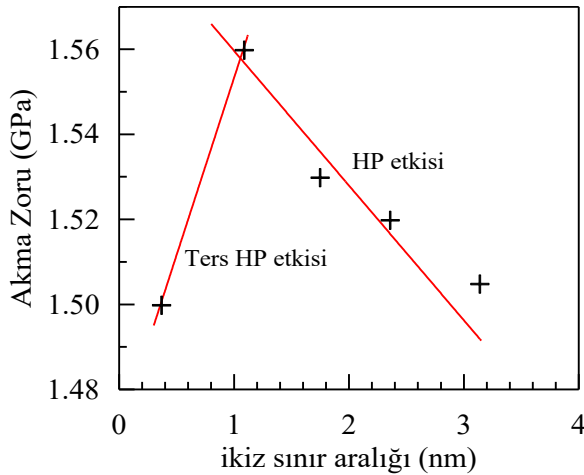
Her bir tanenin içerisinde farklı ikiz sınır aralığına sahip ikiz yapıların oluşturuldu Au nano tel sistemine uygulanan çekme deformasyon işlemi sonucu elde edilen zor-zorlanma eğrileri Şekil 8'de verilmiştir. Elastik değişimin meydana geldiği 0,02 zorlanma değerine kadar farklı ikiz sınır aralığına sahip model nano sistemlerin zor-zorlanma eğrilerinin hemen hemen çakışık olduğu açıkça görülmektedir. Doğrusal değişimin sergilendiği bu bölgeden elastiklik modülü 52,3 GPa olarak tespit edildi. Uygulanan çekme deformasyon işlemi sonucu belirlenen nano tellerin elastiklik modülüne ikiz sınır aralıklarının herhangi bir etkisinin olmadığı söylenebilir. Zorlanma değeri 0.02 ile 0.07 arasında zor-zorlanma eğrilerinin pik yaparak nano tel sistemlerinde plastik şekil değişiminin başladığı ve bundan sonra bir düşüş meydana geldiği görülmektedir.



Şekil 8. Au model nano tel sistemine uygulanan çekme zorlanması sonucu elde edilen zor-zorlanma eğrileri.

İkiz sınır aralığına karşı plastik deformasyonun başladığı akma zorunun değişimi Şekil 9'da verilmiştir. İkiz sınır aralığının 3,13 nm'den 1,08 nm'ye düşmesiyle birlikte akma zorlanmasının kademeli olarak artarak Hall-Petch ilişkisi eğilimi gösterdiği söylenebilir. Bununla birlikte 1,08 nm değerinden sonra ikiz sınır aralığında azalmayla akma

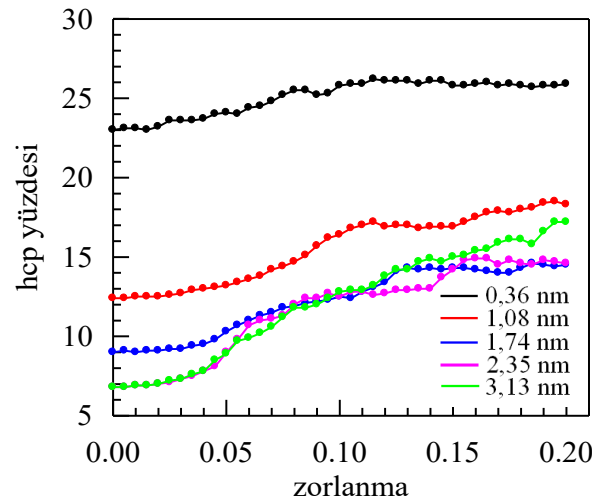
zorlanmasında bir düşüş tespit edilmiş ve ters HP ilişkisi eğilimi belirlenmiştir. Sıkıştırma deformasyon işleminde olduğu gibi çekme deformasyon işleminin uygulandığı nano teller içinde ikiz yapıların sistem üzerinde güçlendirici bir etkiye sebep olduğu, ancak ters HP etkisini bastıramadığı söylenebilir. Hou vd. (2020) ikiz yapılara sahip Au nano telinin çekme deformasyonu altında mekanik özelliklerindeki değişimleri incelediklerinde, azalan ikiz sınır aralığının akma zorunu azalttığı, buna karşılık belirli bir değerden sonra bir artışın meydana geldiğini belirlemişlerdir. Buna karşılık elastiklik modülünde ise herhangi bir değişimin tespit edilmemiştir. Bir başka çalışmada ikiz sınırlarının Pd'nin akma zorunu düşürdüğü, buna karşılık nano ikizli Cu'nun akma dayanımını artırdığı belirlenmiştir (Stukowski 2010). Ayrıca Cu ve Ag nano tellerinde ikiz sınır aralığının elastiklik modülü üzerinde oldukça zayıf bir etkiye sahip olduğu tespit edilmiştir (Cao vd. 2007, Gao vd. 2015). Ren vd. (2022) nano çok kristalli Al model sisteminde ikiz aralığının plastik deformasyon üzerindeki etkisini araştırdığı çalışmada, ikiz aralığı 2-12 nm arasında olduğunda ikiz aralığının azalmasıyla akma dayanımının azaldığını belirledi. İkiz sınır aralığının farklı kristal malzemelerin mekanik özellikleri üzerinde etkisinin farklı olduğu söylenebilir (Wen vd. 2019, Ren vd. 2022).



Şekil 9. Çekme deformasyonu sonucu ikiz sınır aralığına bağlı olarak akma zorunun değişimi.

Şekil 10'te uygulanan çekme deformasyonu sonucu nano tel sistemlerde meydana gelen yığılma kusurlarının değişiminin belirlenmesi amacıyla zorlanmaya karşı hcp yüzdeleri çizilmiştir. Elastik deformasyon bölgesi olarak bilinen $\epsilon=0,02$ zorlanma değerine kadar nano tellerdeki hcp yüzdelерinin hemen hemen sabit kaldığı görülmektedir. Uygulanan zorlanmanın artmasıyla farklı deformasyon mekanizmalarının etkisiyle mikro yapıdaki hcp yüzde değerlerinin yükseldiği belirlenmiştir. hcp yüzdelерinde $\epsilon=0,09$ değerine kadar bir artış meydana gelmesine karşılık bu değerden sonra farklı ikiz sınır

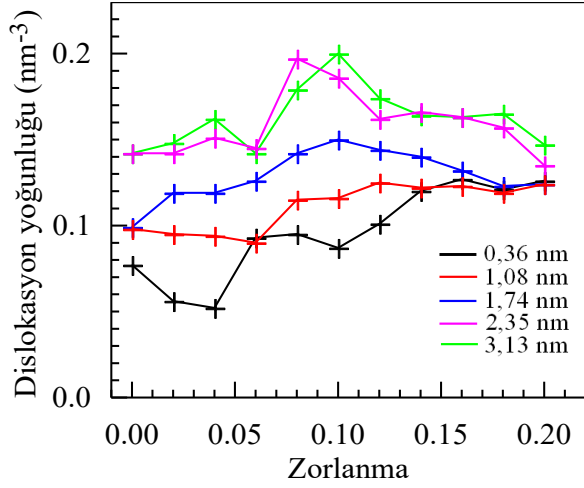
aralığına sahip nano tellerin hepsinde bazı zorlanma değerlerinde kısmi azalmalar göze çarpmaktadır. $\epsilon=0,2$ zorlanma değerinde hemen hemen bütün nano tel sistemlerde hcp yüzdeleri sabit bir değere ulaşmıştır. Bununla birlikte nano tel model sistemlerinin hcp yüzdelерinin $\epsilon=0$ ve $\epsilon=0,2$ 'ye karşılık gelen değerleri arasındaki farkına bakıldığında ikiz sınır aralığı artışıyla bu farkın arttığı görülmektedir. İkiz sınır aralığının azalmasıyla sadece yığılma kusurlarını oluşturacak dislokasyon hareketi değil, aynı zamanda ikizler arasındaki etkileşim ve ikiz sınırlarını yok edecek dislokasyonlarında bulunması bu farkın görülmesinin sebebi olarak düşünülebilir.



Şekil 10. Çekme zorlanması ile farklı ikiz sınır aralığına sahip polikristal nano tellerde hcp birim hücreli yapıların yüzde değişimleri.

Şekil 11'da farklı ikiz sınır aralıklarına sahip nano tellere uygulanan zorlanmaya karşı toplam dislokasyon yoğunluğundaki değişim verilmiştir. Dislokasyon yoğunluklarının azalan ikiz sınır aralığıyla azaldığı görülmektedir. İkiz sınır aralıklarının azalmasından dolayı tanelerde daha fazla sayıda ikiz yapılarının bulunması dislokasyonların çekirdeklenmesi ve gelişiminde bir engeldir. Dislokasyon yoğunluğunda ki artışın ikiz sınır aralığı küçük değerlerdeyken yüksek zorlanmalarda, ikiz sınır aralığı büyük değerlerdeyken zorlanmanın daha düşük değerlerinde artmaya başladığı görülmektedir. Bunun sebebinin düşük ikiz sınır aralıklarında dislokasyonların çekirdeklenmesi ve gelişimi için daha az uygun ortam bulması olarak ifade edilebilir. Şekil 11'den zorlanmadaki artışın dislokasyon yoğunluklarında inişli çıkışlı bir değişime sebep olduğu görülmektedir. Yapı içerisinde çekirdeklenen dislokasyonların gelişiminin ve yayılımının tane ve ikiz sınırları tarafından engellenmesi dislokasyon yoğunluklarındaki azalmalara, buna karşılık zorlanma değerinin artmasıyla dislokasyonların karşılaştıkları engelleri aşmasının ise yoğunluktaki artışa sebep olduğu söylenebilir (Zhang vd. 2019).

Şekil 12 (a-b)'de ikiz sınır aralığının en küçük değeri olan 0,36 nm ve en büyük olan 3,13 nm için $\epsilon=0$, $\epsilon=5$, $\epsilon=10$, $\epsilon=15$ ve $\epsilon=20$ çekme zorlanma değerlerinde [010] düzlem kesitinden CNA analizi ile elde edilmiş atomik görüntüleri verilmiştir.

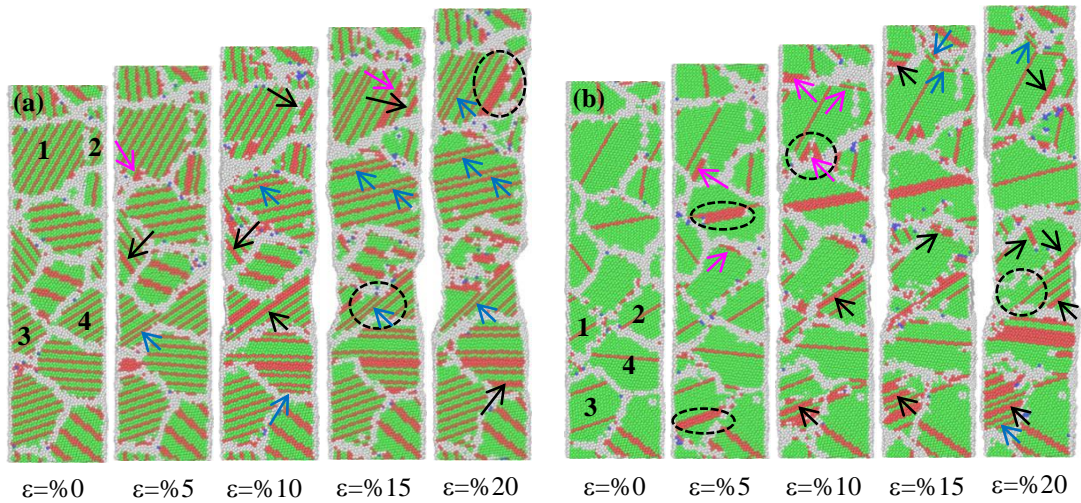


Şekil 11. Uygulanan çekme zorlanması ile toplam dislokasyon yoğunluğundaki değişim.

Model Au nano tellerinin taneleri içerisindeki atomların fcc ve bu taneler içerisinde oluşturulan ikiz sınırlarının hcp bir hücreli yapıda olduğu, bununla birlikte tane sınırlarındaki atomların ise düzensiz bir yerleşim sergilediği görülmektedir. Şekil 12 (a)'da görülen ilk atomik konfigürasyon 0,36 nm ikiz sınır aralığına sahip nano tel sistemine çekme işleminin uygulanmadığı $\epsilon=0$ durumuna karşılık gelmektedir. $\epsilon=5$ olduğunda 1 numaralı tanenin tane sınırında pembe okla gösterilen noktada bir yığılım kusurunun oluşumu görülmektedir. Bununla birlikte yapı içerisinde içsel ve dışsal yığılım kusurları da oluşmaktadır. Çekme zorlanmasının artması

ve $\epsilon=10$ değerine ulaşıldığında oluşan yığılım kusurlarında artış görülmektedir.

Ayrıca yığılım kusurlarının 1-2 ve 3-4 numaralı taneler arasındaki tane sınırını geçerek sınırları kısmen tahrip ettiği belirlenmiştir. Bu durum tanelerin uygulanan çekme zorlanmasının artışı durumunda birleşme eğilimi göstermesine karşılık gelmektedir. $\epsilon=15$ zorlanma değerine ulaşıldığında 1-2 numaralı tane sınırında hcp birim hücreli yığılım kusur düzlemleri pembe okla işaret edilen bölgede birikerek tane sınırlarını yok etmiş ve tanelerin birleşmeye başlamasına neden olmuşlardır. Aynı şekilde tane birleşimi olayı 3-4 numaralı taneler arasında siyah noktalı daireler ile gösterilen bölgede de görülmektedir. Son olarak $\epsilon=20$ değerine ulaşıldığında yapı içerisinde yığılım kusurlarında bir artışın ve 1-2 numaralı tanelerin siyah noktalı daire ile gösterilen bölgede birleşiminin meydana geldiği tespit edilmiştir. Şekil 12 (b)'de çekme zorlanması uygulanan çok kristalli nano tel sisteminin ikiz sınır aralığının 3,13 nm olduğu durumdaki atomik görüntüleri verilmiştir. $\epsilon=0$ herhangi bir çekme deformasyon işleminin uygulanmadığı durumu göstermektedir. Zorlanma değeri $\epsilon=5$ olduğunda pembe renkli oklarla işaretlenen tane sınırı bölgelerinde yığılım kusurlarının oluşmaya başladığı tespit edilmiştir. Bu durum tane sınırlarının dislokasyonların üretimi için bir kaynak vazifesi gösterdiğine karşılık gelmektedir. Ayrıca siyah noktalı dairelerle gösterilen bölgelerde hcp birim hücreli düzlemler ikiz sınırları üzerinde birikmektedir. Zorlanmanın $\epsilon=10$ değerine ulaşmasıyla pembe oklarla gösterilen tane sınırı bölgelerinde yığılım kusurlarının oluşumunun devam ettiği görülmektedir. Buna ek olarak içsel yığılım kusurlarının da oluşumu tespit edilmiştir.



Şekil 12. (a) 0,36 nm ve (b) 3,13 nm ikiz sınır aralığına sahip nano tel sistemlerinin farklı çekme zorlanması değerlerinde CNA analizinden elde edilen atomik görüntüleri.

Zorlanmanın $\epsilon=15$ ve 20 değerinde içsel yığılım kusurlarının yanında dışsal yığılım kusurlarının da meydana geldiği görülmektedir. 3 ve 4 numaralı taneler içerisinde çok sayıda yığılım kusuru ve hcp birim hücreli tabakalı yapıların oluştuğu belirlenmiştir. Ayrıca 1 ve 2 numaralı tane sınırlarında oluşan yığılım kusurları tane sınırını kısmen tahrip ederek tanelerin birleşme eğilimi göstermesine sebep olmuştur. Çekme deformasyon işlemi boyunca ikiz içeren nano tel sistemlerinde tane dönmesi belirgin bir şekilde tespit edilememiştir. Bunun nedeni olarak ikiz sınırlarının tane dönüşünü engellemesi gösterilebilir. Uygulanan çekme işlemi sırasında bazı ikiz sınırları kısmen tahrip olmaktadır. Ancak çoğu ikiz sınırının kararlılığının değişmediği görülmektedir. Bu durum ikiz sınırlarının 300 K sıcaklığında plastik deformasyon sırasında iyi bir kararlılığa sahip olduğunu gösterir. Bu, literatürde bildirilen ikiz sınırlarının iyi bir kararlılığa sahip oldu ifadesiyle uyumludur (Lu ve Lu 2009, Lu 2016, Sun vd. 2020).

4. Sonuçlar ve Tartışma

Bu çalışmada beş farklı ikiz sınır aralığına sahip Au nano tellere uygulanan tek eksenli çekme ve sıkıştırma deformasyon işlemi sonucu meydana gelen mekanik ve yapısal özelliklerdeki değişimler MD benzetim yöntemi ile incelendi. Atomlar arasındaki etkileşmelerin GAM potansiyel fonksiyonu ile belirlendiği Au model sisteminde ikiz sınırlarının düşük ara yüzey enerjisine sahip olması nedeniyle yapı içerisindeki nano ikizlerin mekanik özellikler üzerinde etkili olduğu belirlendi. Sıkıştırma deformasyon işleminde elastik modülünün kısmen, çekme deformasyon işleminde ise elastiklik modülünü ikiz sınır aralığı değişiminden etkilenmediği tespit edildi. İkiz sınır aralığının değişimine bağlı olarak HP ve ters HP etkileri gözlemlendi. Sıkıştırma ve çekme deformasyon işlemlerinde nano teller içinde ikiz yapıların sistem üzerinde güçlendirici bir etkiye sebep olduğu, ancak ters HP etkisini bastıramadığı tespit edildi. İkiz sınır aralıklarının azalmasının dislokasyonların çekirdeklenmesi ve gelişiminde bir engel olmasından dolayı ikiz sınır aralığının azalmasıyla dislokasyon yoğunluklarının azaldığı gözlemlendi. Deformasyon işlemleri esnasında çok sayıda içsel ve dışsal yığılım kusurlarının yapı içerisinde oluşumu ve yayılımı atomik konfigürasyonlardan belirlendi.

5. Kaynaklar

Afanasyev, K.A., Sansoz, F., 2007. Strengthening in gold nanopillars with nanoscale twins. *NanoLett.*, **7**, 2056–2062.
<https://doi.org/10.1021/nl070959l>

- Bañuelos, E. U., Aburto, C. C., Arce, A. M., 2016. A common neighbor analysis of crystallization kinetics and excess entropy of charged spherical colloids. *The Journal of Chemical Physics*, **144**, 094504.
<https://doi.org/10.1063/1.4943001>
- Cao, A., Wei, Y., 2006. Atomistic simulations of the mechanical behavior of five fold twinned nanowires. *Phys. Rev. B*, **74**, 214108.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.74.214108>
- Cao, A. J., Wei, Y. G., Mao, S. X., 2007. Deformation mechanisms of face-centered-cubic metal nanowires with twin boundaries. *Applied Physics Letters*, **90**, 151909.
<https://doi.org/10.1063/1.2721367>
- Chen, Y., An, X., Liao, X., 2017. Mechanical behaviors of nanowires. *Appl Phys Rev.*, **4(3)**, 031104.
<https://doi.org/10.1063/1.4989649>
- Chen, J., Ding, Y., Gao, Y., Wang, B., Li, R., 2024. Twin spacing and grain size dependent tensile deformation mechanism of a nano-poly crystalline Ni-based alloy. *Journal of Materials Research and Technology*, **29**, 4306–4316.
<https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2024.02.175>
- Daw, M.S., Baskes, M.I., 1983. Semiempirical, quantum mechanical calculation of hydrogen embrittlement in metals. *Phys. Rev. Lett.*, **50**, 1285–1295.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.50.1285>
- Deng, C., Sansoz, F., 2009. Near-ideal strength in gold nanowires achieved through microstructural design. *ACS Nano*, **3**, 3001–3008.
<https://doi.org/10.1021/nn900668p>
- Diao, J., Gall, K., Dunn, M.L., 2003. Surface-stress-induced phase transformation in metal nanowires. *Nat. Mater.*, **2**, 656–660.
<https://doi.org/10.1038/nmat977>
- Diao, J., Gall, K., Dunn, M.L., 2004. Yield strength asymmetry in metal nanowires. *Nano Lett.*, **4**, 1863–1867.
<https://doi.org/10.1021/nl0489992>
- Fan, H.J., Werner, P., Zacharias, M., 2006. Semiconductor nanowires: from self-organization to patterned growth. *Small*, **2(6)**, 700–717.
<https://doi.org/10.1002/sml.200500495>
- Fanga, R., Wang, W., Guoa, L., Zhanga, K., Zhanga, X., Lib, H., 2020. Atomic insight into the solidification of Cu melt confined in graphene Nanoslits. *Journal of Crystal Growth*, **532**, 125382.
<https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2019.125382>
- Fang, Q.J.L., Sansoz, F., 2021. Columnar grain-driven plasticity and cracking in nanotwinned FCC metals. *Acta Mater.*, **212**, 116925.
<https://doi.org/10.1016/j.actamat.2021.116925>
- Gao, Y., Sun, Y., Yang, Y., Sun, Q., Zhao, J., 2015. Twin boundary spacing-dependent deformation behaviours

- of twinned silver nanowires. *Molecular Simulations*, **41**, 1546-1552.
<https://doi.org/10.1080/08927022.2014.999238>
- Guellil, A.M., Adams, J.B., 1992. The application of the analytic embedded atom method to bcc metals and alloys. *J. Mater. Res.*, **7**, 639-652.
<https://doi.org/10.1557/JMR.1992.0639>
- Haslam, A.J., Phillpot, S.R., Wolf, D., Moldovan, D., Gleiter, H., 2001. Mechanisms of grain growth in nanocrystalline fcc metals by molecular-dynamics simulation. *Mater Sci Eng. A*, **318**, 293-312.
[https://doi.org/10.1016/S0921-5093\(01\)01266-7](https://doi.org/10.1016/S0921-5093(01)01266-7)
- Haslam, A.J., Moldovan, D., Yamakov, V., Wolf, D., Phillpot, S.R., Gleiter, H., 2003. Stress-enhanced grain growth in a nanocrystalline material by molecular-dynamics simulation. *Acta Mater.*, **51**, 2097-2112.
[https://doi.org/10.1016/S1359-6454\(03\)00011-9](https://doi.org/10.1016/S1359-6454(03)00011-9)
- Hirel, P., 2015. AtomsK: a tool for manipulating and converting atomic data files. *Comput. Phys. Commun.*, **197**, 212.
<https://doi.org/10.1016/j.cpc.2015.07.012>
- Hochbaum, A.I., Yang, P., 2010. Semiconductor nanowires for energy conversion. *Chem. Rev.*, **110**(1), 527-546.
<https://doi.org/10.1021/cr900075v>
- Hou, Z., Xiao, Q., Wang, Z., Wang, J., Liu, R., Wang, C., 2020. Effect of twin boundary spacing on the deformation behaviour of Au nanowire. *Physica B*, **581**, 411952.
<https://doi.org/10.1016/j.physb.2019.411952>
- Hu, Y., Xu, J., Zhang, Y., Ding, S., Xia, R., 2022. Tensile and Compressive Mechanical Properties of Polycrystalline Tungsten-Molybdenum Alloy. *Phys. Status Solidi A*, **219**, 2200288.
<https://doi.org/10.1002/pssa.202200288>
- Kazanc, S., Ozgen, S., Adiguzel, O., 2003. Pressure effects on martensitic transformation under quenching process in a molecular dynamics model of NiAl alloy. *Physica B*, **334**, 375-381.
[https://doi.org/10.1016/S0921-4526\(03\)00101-7](https://doi.org/10.1016/S0921-4526(03)00101-7)
- Kazanc, S., 2013. The effects on the lattice dynamical properties of the temperature and pressure in random NiPd alloy. *Canadian Journal of Physics*, **91**, 833-838.
<https://doi.org/10.1139/cjp-2013-0090>
- Klinger, L., Rabkin, E., 2006. Thermal stability and creep of polycrystalline nanowires. *Acta Mater.*, **54**, 305-311.
<https://doi.org/10.1016/j.actamat.2005.08.034>
- Li, X., Wei, Y., Lu, L., Lu, K., Gao, H., 2010. Dislocation nucleation governed softening and maximum strength in nano-twinned metals. *Nature*, **464**, 877-880.
<https://doi.org/10.1038/nature08929>
- Li, Q., Zhang, Y., Zou, X., Gao, J., Yang, C., Ding, L., Wu, Z., Li, N., Zhang, S., Huo, Z., 2019. Influence of rapid thermal annealing on the wafer warpage in 3D NAND flash memory. *Semicond. Sci. Technol.*, **34**, 02LT01.
<https://doi.org/10.1088/1361-6641/aafccd>
- Liu, J.L., Fan, X.F., Zheng, W.T., Singh, D.J., Shi, Y.F., 2020. Nanocrystalline gold with small size: inverse Hall-Petch between mixed regime and super-soft regime. *Philos. Mag.*, **100**, 2335-2351.
<https://doi.org/10.1080/14786435.2020.1765039>
- Lu, K., Lu, L., Suresh, S., 2009. Strengthening materials by engineering coherent internal boundaries at the nanoscale. *Science*, **304**, 349-52.
<https://doi.org/10.1126/science.1159610>
- Lu, K. 2016. Stabilizing nanostructures in metals using grain and twin boundary architectures. *Nat. Rev. Mater.*, **1**, 16019.
<https://doi.org/10.1038/NATREVMATS.2016.19>
- Molares, M.E.T., Balogh, A.G., Cornelius, T.W., Neumann, R., Trautmann, C., 2004. Fragmentation of nanowires driven by Rayleigh instability. *Appl. Phys. Lett.*, **85**, 5337-5339.
<https://doi.org/10.1063/1.1826237>
- Niu, J.J., Zhang, J.Y., Liu, G., Zhang, P., Lei, S.Y., Zhang, G.J., Sun, J., 2012. Size-dependent deformation mechanisms and strain-rate sensitivity in nanostructured Cu/X (X = Cr, Zr) multilayer films. *Acta Materialia*, **60**, 3677-3689.
<https://doi.org/10.1016/j.actamat.2012.03.052>
- Niu, Y., Jia, Y., Lv, X., Zhu, Y., Wang, Y., 2024. Molecular dynamics simulations of polycrystalline titanium mechanical properties: Grain size effect. *Materials Today Communications*, **40**, 109558.
<https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2024.109558>
- Philips, R., 2001. Crystals, Defects and Microstructures. *Cambridge University Press*.
- Rajput, A., Paul, S.K., 2023. Influence of hard inclusion on Bauschinger effect and cyclic deformation behavior: an atomistic simulation on single-crystal and polycrystal aluminum. *Materials Today Communications*, **34**, 105126.
<https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2022.105126>
- Rawat, S., Mitra, N., 2020. Twinning, phase transformation and dislocation evolution in single crystal titanium under uniaxial strain conditions: A molecular dynamics study. *Computational Materials Science*, **172**, 109325.
<https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2019.109325>
- Ren, J.Q., Yang, D., Wang, Q., Lu, X.F., Zhang, X.D., Xue, H.T., Tang, F.L., Ding, Y.T., 2022. Effect of grain size and twin boundary spacing on plastic deformation of nano-polycrystalline al alloy by molecular dynamics study. *Rare Met Mater Eng.*, **51**, 2436-2445.
<https://doi.org/10.12442/j.issn.1002-185X.E20210014>
- Schiøtz, J., Jacobsen, K.W., 2003. A maximum in the strength of nanocrystalline copper. *Science*, **301**, 1357-9.
<https://doi.org/10.1126/science.1086636>

- Smith, W.F., 1996. Principles of Materials Science and Engineering, *McGraw-Hill Inc.*, New York, USA.
- Stukowski, A., 2010. Atomic- Scale Modeling of Nanostructured Metals and Alloys. Zur Erlangung des akademischen Grades des Doktors der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.) genehmigte Dissertation vorgelegt von Dipl.-Phys. Technische Universität, Darmstadt.
- Sun, L.G., Wu, G., Wang, Q., Lu, J., 2020. Nanostructural metallic materials: structures and mechanical properties. *Mater. Today*, **38**, 114–135.
<https://doi.org/10.1016/j.mattod.2020.04.005>
- Teo, B.K., Huang, S.P., Zhang, R.Q., Li, W.K., 2009. Theoretical calculations of structures and properties of one-dimensional silicon-based nanomaterials: Particularities and peculiarities of silicon and silicon-containing nanowires and nanotubes. *Coord. Chem. Rev.*, **253(23)**, 2935–2958.
<https://doi.org/10.1016/j.ccr.2009.08.001>
- Veerababu, J., Nagesha, A., Shankar, V., 2024. Slip to twinning to slip transition in polycrystalline BCC-Fe: Effect of grain size. *Physica B: Condensed Matter*, **694**, 416465.
<https://doi.org/10.1016/j.physb.2024.416465>
- Wang, L.H., Teng, J., Liu, P., Hirata, A., Ma, E., Zhang, Z., Chen, M.W., Han, X.D., 2014. Grain rotation mediated by grain boundary dislocations in nanocrystalline platinum. *Nat. Commun.*, **5**, 1–7
<https://doi.org/10.1038/ncomms5402>
- Wen, B., Xu, B., Wang, Y.B., Gao, G.Y., Zhou, X.F., Zhao, Z.S., Tian, Y.J., 2019. Continuous strengthening in nanotwinned diamond. *npj Comput. Mater*, **5**, 117.
<https://doi.org/10.1038/s41524-019-0256-2>
- Wu, W., Brongersma, S.H., Hove, M.V., Maex, K., 2004. Influence of surface and grain-boundary scattering on the resistivity of copper in reduced dimensions. *Appl. Phys. Lett.*, **84**, 2838-2840.
<https://doi.org/10.1063/1.1703844>
- Wu, B., Heidelberg, A., Boland, J.J., 2005. Mechanical properties of ultrahigh-strength gold nanowires. *Nat. Mater.*, **4**, 525-529.
<https://doi.org/10.1038/nmat1403>
- Wu, B., Heidelberg, A., Boland, J.J., Sader, J.E., Sun, X., Li, Y., 2006. Microstructure hardened silver nanowires, *NanoLett.*, **6**, 468–472.
<https://doi.org/10.1021/nl052427f>
- Wu, A.H., Boland, J.J., Sader, J.E., Sun, X., Li, Y. 2009. Microstructure-hardened silver nanowires, *Nano Lett.*, **6**, 468-472.
<https://doi.org/10.1021/nl052427f>
- Zhakhovskii, V.V., Inogamov, N.A., Petrov, Y.V., Ashitkov, S.I., Nishihara, K., 2009. Molecular dynamics simulation of femtosecond ablation and spallation with different interatomic potentials. *Applied Surface Science*, **255 (24)**, 9592-9596.
<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2009.04.082>
- Zhang, L., Lu, C., Tieu, K., 2016. A review on atomistic simulation of grain boundary behaviors in face-centered cubic metals. *Comput. Mater. Sci.* **118**, 180-191.
<https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2016.03.021>
- Zhang, L., Shibuta, Y., Huang, X., Lu, C., Liu, M., 2019. Grain boundary induced deformation mechanisms in nanocrystalline Al by molecular dynamics simulation: From interatomic potential perspective. *Comput. Mater. Sci.*, **156**, 421-433.
<https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2018.10.021>
- Zhang, Y., Li, J., Hu, Y., Ding, S., Du, F., Xia, R., 2021. Mechanical properties and scaling laws of polycrystalline CuZr shape memory alloy. *J. Appl. Phys.*, **130**, 155106.
<https://doi.org/10.1063/5.0065441>

Bazı Kimyasal Sıvıların Durulma Sürelerinin İki Farklı Zaman Boyutlu NMR Cihazı ile Karşılaştırılması

*Makale Bilgisi / Article Info

Alındı/Received: 22.05.2024

Kabul/Accepted: 02.12.2024

Yayımlandı/Published: xx.xx.xxxx

Comparison of The Relaxation Times of Some Chemical Liquids Using Two Different Time-Dimensional NMR Devices

Cengiz OKAY* 

Marmara Üniversitesi, Fen Fakültesi, Fizik Bölümü, Kadıköy-İstanbul, Türkiye



© Ayfon Kocatepe Üniversitesi

© 2024 The Author | Creative Commons Attribution-Noncommercial 4.0 (CC BY-NC) International License

Öz

Zaman boyutlu nükleer manyetik rezonansında (TD-NMR) kullanılan spin-örgü (T_1) ve spin-spin (T_2) durulma süresi ölçümleri, onu farklı sıvı maddelerin ve bunların kombinasyonlarının moleküler dinamikleri hakkında bilgi edinmek için değerli bir teknoloji haline getirir. Bu araştırmada bazı sıvı bileşiklerin durulma sürelerini belirlemek için iki farklı proton NMR cihazı: yüksek çözünürlüklü Magritek Spinsol NMR (42MHz-1T) ve Bruker Minispec zaman boyutlu NMR (TD-NMR) (20MHz-0,5T) kullanıldı. Her iki cihaz tarafından elde edilen T_1 ve T_2 değerlerinin birbiriyle aynı eğilimde olduğu ve T_1 durulma süresinin T_2 değerinden daha uzun olduğu görülmüştür. Yüksek çözünürlüklü Magritek Spinsolve NMR cihazının, manyetik alan gradyanı (homojenlik) değerleri açısından Bruker Minispec cihazından daha iyi performans gösterdiği, ölçüm sıcaklıklarının ve larmor frekans değerlerinin T_1 ve T_2 durulma süresine etkisi detaylı bir şekilde araştırılmıştır.

Anahtar Kelimeler: Zaman boyutlu nükleer manyetik rezonans (TD-NMR); Spin-spin; Spin-örgü; Durulma süreleri.

Abstract

The spin-lattice (T_1) and spin-spin (T_2) relaxation time measurements used in time-domain nuclear magnetic resonance (TD-NMR) make it a valuable technology for learning about the molecular dynamics of different liquid substances and their combinations. In this investigation two distinct proton NMR instruments were utilized to determine the relaxation times of several liquid compounds: the high-resolution Magritek Spinsolve NMR (42MHz-1T) and the Bruker Minispec time-domain NMR (20MHz-0.5T). It has been seen that T_1 and T_2 values obtained by both devices have the same tendency and the T_1 relaxation time is longer than the T_2 value. It's been investigated that the high-resolution Magritek Spinsolve NMR device outperforms the Bruker Minispec device in terms of magnetic field gradient (inhomogeneity) values, the effects of measurement temperatures and larmor frequency values on T_1 and T_2 relaxation times have been investigated in detail.

Keywords: Time-domain nuclear magnetic resonance (TD-NMR); Spin-spin; Spin-lattice; Relaxation time.

1. Giriş

Birçok endüstriyel uygulamada su karışımının yanı sıra etanol ve diğer alkoller de kullanılmaktadır. Oda sıcaklığında suda çözülmüş olarak kullanılan en yaygın alkoller etanol ve metanoldür. Alkollerin önemli özelliği, alkol-alkol, su-su veya alkol-su kümelerinin oluşumuna bağlı heterojenliktir (Hayashi vd. 1990a, Zhao ve Xiao 2012). Çeşitli sıvı maddeleri ve bunların karışımlarını (örneğin, alkol-su karışımları) tespit ve ayırt etmek hem güvenlik hem de endüstriyel uygulamalar için çok önemlidir ve bunlar için kullanılan bazı metotlar vardır. Bunlardan bazıları; Moleküler dinamik simülasyonları (MDS) (Jia ve Liang 2023), X-ışını saçılması, (Hayashi vd. 1990b) Infra-Red (IR) (Parker vd. 2014) ve nükleer manyetik rezonans (NMR) tekniğidir (Benmore ve Loh 2000, Rameev vd. 2016). Bu metotlar arasındaki NMR, Yüksek Alan NMR (HF-NMR), Katı Hal NMR (ss-NMR), Sıfır Alan NMR, Dünyanın Manyetik Alanı NMR (EF-NMR), Zaman Boyutlu NMR (TD-NMR) gibi birçok alt tipe

sahiptir. Yüksek alan (HF) olarak bilinen NMR spektroskopisi NMR, kimyasal yapıları analiz etmek için çok hassas bir yöntem olsa da süper iletken mıknatıs sistemi içerdiği için kriyojenik sisteme ihtiyacı vardır. Bu durumda NMR spektroskopisi aşırı pahalıdır ve pratik uygulamada kullanımı zordur.

TD-NMR kalıcı mıknatıs teknolojisine dayandığı için kriyojenik bir sisteme ihtiyaç duymaz. Uygun maliyetli, kullanımı kolay ve taşınabilir olduğundan, kalite kontrol ve güvenlik uygulamaları için daha çok tercih edilebilir. Zaman boyutlu NMR (TD-NMR) yönteminde NMR spektrumu yerine numunelerin durulma süreleri ölçülerek analiz edilebilir (Balci 2020). TD-NMR yönteminde spin-spin (enine, T_2) ve spin-örgü (boyuna, T_1) durulma süresi olarak adlandırılan iki ana parametre ölçülür. Her malzemenin farklı durulma süreleri vardır. Bu nedenle, T_1 ve T_2 durulma süresi çeşitli sıvıların etkili bir şekilde taranması ve analizinin yapılması çok önemli bir konudur (Malcolm H. Levitt vd. 2021).

Bu çalışmada, bazı kimyasal sıvıların T_1 ve T_2 durulma süreleri iki farklı (düşük ve yüksek çözünürlüklü) zaman boyutlu NMR (TD-NMR) cihazı ile ölçülerek elde edilen durulma sürelerine NMR cihazlarının etkisi araştırılmıştır.

2. Materyal ve Metot

2.1 Numunelerin Hazırlanması ve Durulma Sürelerinin Ölçülmesi

Bu çalışmada kullanılan bazı sıvı kimyasal maddeler: Aseton, Metanol (Met), Di-Su, Etanol (Et), 1-Propanol (1-Pro), 2-Propanol (2-Pro), Tert Bütanol (TBA) ve Oleik Asit (OA)'tir. Bu numunelerin durulma süreleri (T_1 ve T_2) Bruker Minispec mq-20 zaman boyutlu NMR (20MHz-0.5 T) cihazı (Şekil 2.1) ve yüksek çözünürlüklü Magritek Spinsolve NMR Cihazı (42MHz-1T) (Şekil 2.2) kullanılarak ölçülmüştür. Ölçüm yapılan kimyasallar Sigma-Aldrich firmasından temin edilmiş ve her bir ölçümden önce numuneler NMR cihazı içerisinde 10 dk sabit sıcaklıkta kalacak şekilde bekletilmiştir.

Bu iki cihaz arasındaki temel benzerlik uygun maliyetli, kullanımı kolay, taşınabilir olması ve 1-10 dk gibi kısa sürede T_1 ve T_2 durulma sürelerinin ölçülmesidir. Bunun dışında Bruker Minispec cihazı 20MHz-0.5T olup düşük çözünürlüklü, Magritek Spinsolve TD-NMR Cihazı ise 42MHz-1T yüksek çözünürlüklüdür. Ayrıca; Bruker Minispec cihazında 10mm, Magritek Spinsolve TD-NMR Cihazında ise 5mm çaplı NMR tüpleri kullanılmaktadır. Bruker Minispec cihazında istenilen sıcaklıkta (5°C ve 80 °C aralığında) T_1 ve T_2 durulma süreleri ölçülürken Magritek Spinsolve TD-NMR Cihazında ise sadece sabit sıcaklıkta (38°C) T_1 ve T_2 durulma süreleri ölçülmektedir.



Şekil 2.1 Bruker Minispec TD- NMR Cihazı (20MHz-0.5T)



Şekil 2.2 Magritek Spinsolve NMR Cihazı (42MHz-1T)

2.2 Deneysel Setup

Birbirinden farklı olan iki TD-NMR cihazında T_1 ve T_2 durulma sürelerinin ölçümleri için sırasıyla inversion recovery (IR) ve Carr-Purcell-Meiboom-Gill (CPMG) puls sekans tekniği kullanılmış olup IR ve CPMG ölçüm parametreleri Çizelge.1 ve Çizelge.2'de verilmiştir.

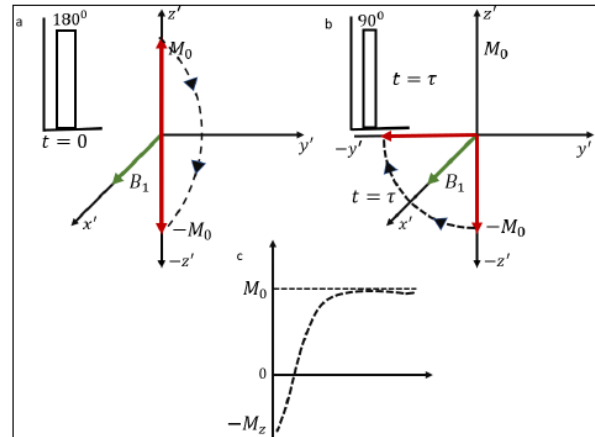
Çizelge. 1 Inversion recovery (IR) Parametreleri

IR Parametreleri	Bruker Minispec	Magritek Spinsolve
B_1 Frekansı	19.95 MHz	43.5 MHz
Max Gecikme	1500 ms	1000 ms
Tekrarlama Süresi	20000 ms	20000 ms
90° Pulse Uzunluğu	3.32 us	11.2 us
180° Pulse Uzunluğu	6.4 us	22.4 us
Receiver Gain	64 dB	28 dB
Tarama sayısı	2	2

Çizelge.2 Carr-Purcell-Meiboom-Gill (CPMG) parametreleri

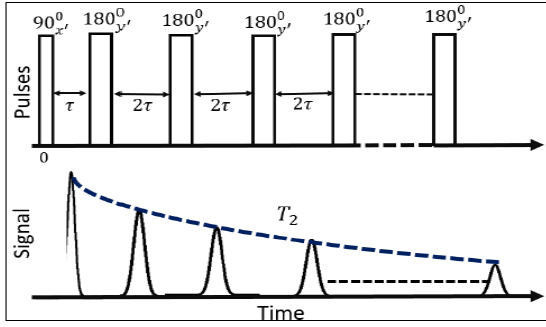
CPMG Parametreleri	Bruker Minispec	Magritek Spinsolve
B_1 Frekansı	19.95 MHz	43.5 MHz
Eko Süresi	1500 ms	1000 ms
Tekrarlama Süresi	25000 ms	5000 ms
90° Pulse Uzunluğu	3.32 us	11.2 us
180° Pulse Uzunluğu	6.4 us	22.4 us
Receiver Gain	64 dB	25 dB
Tarama sayısı	4	4

Inversion recovery (IR) spin-örgü durulma zamanının (T_1) ölçüldüğü en yaygın olarak kullanılan puls sekansıdır. Başlangıçta termal denge durumunda örneğin $+z'$ yönünde konumlanmış olan mıknatıslanma vektörüne (M_0) x' doğrultusunda 180 derecelik puls uygulandığında, mıknatıslanma vektörü $+z'$ yönünden $-z'$ yönüne gelmektedir. Bu pulsdan sonra τ kadar süre beklendiğinde mıknatıslanma vektörü eski termal dengedeki pozisyonuna gelmeye çalışmaktadır. Fakat burada x' doğrultusunda uygulanan 90 derecelik puls mıknatıslanma vektörünü $-z'$ doğrultusundan $-y'$ doğrultusuna getirmektedir. Sistem termal dengeye gelinceye kadar beklenerek farklı τ değerleri için $180^\circ - \tau - 90^\circ$ sekansı uygulanarak işlem tekrarlanmaktadır (Şekil 2.3).



Şekil 2.3 Inversion recovery puls sekansı

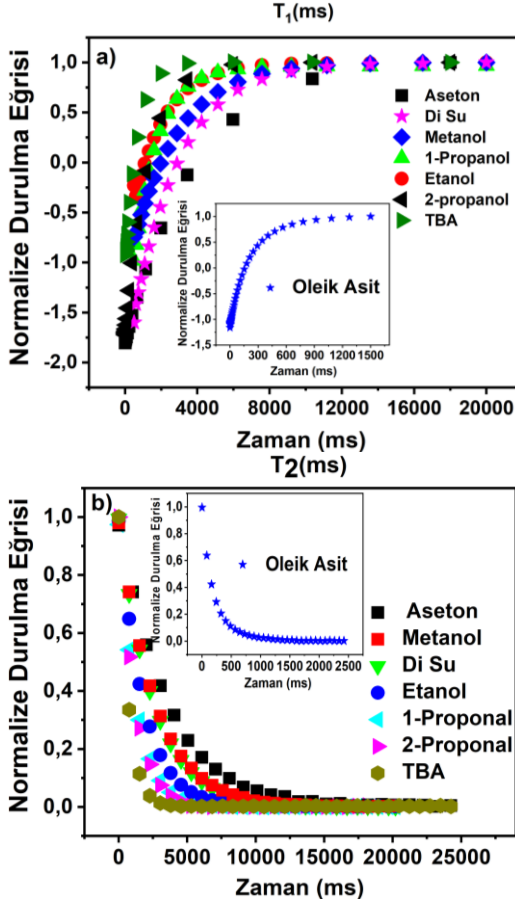
CPMG sekansı (Carr-Purcell-Meiboom-Gill) TD-NMR cihazlarında en çok kullanılan ölçüm sekanslarından biridir. Bu metotta 90 derecelik ilk pulsun ardından arka arkaya 180 derecelik pulslar uygulanır ve daha sonra elde edilen sinyallerin toplanmasıyla spin-spin durulma zamanı (T_2) elde edilmektedir. Burada 90 derecelik başlangıç pulsu ile 180 derecelik ilk puls arasında τ kadar zaman farkı var iken birbirini takip eden 180 derecelik pulslar arasında 2τ kadar bir zaman farkı bulunmaktadır (Maraşlı 2022) (Şekil 2.4).



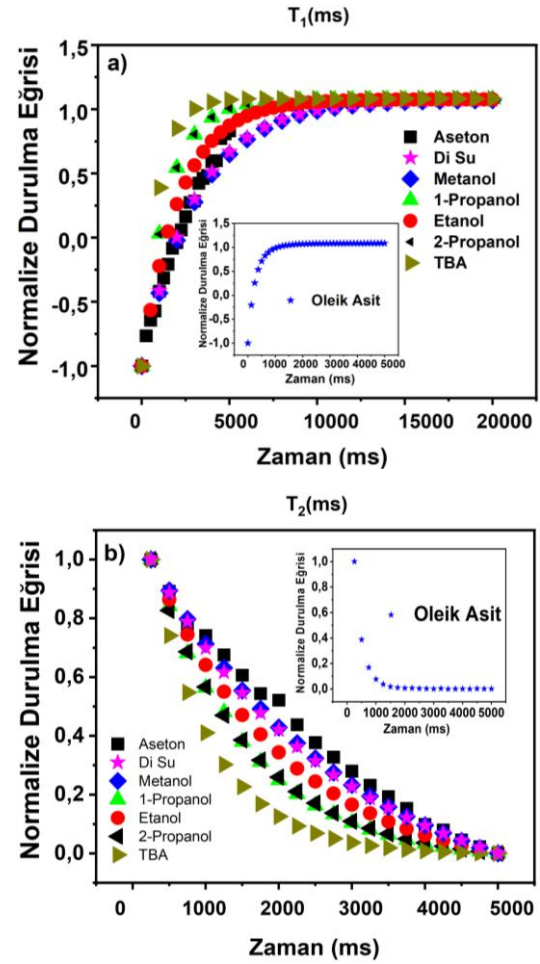
Şekil 2.4 CPMG puls sekansı

3. Bulgular ve Tartışma

TD-NMR cihazları kullanılarak oda sıcaklığında (25°C) sıvı kimyasallardan elde edilen ve normalize edilmiş Spin-Örgü (T_1), Spin-Spin (T_2) durulma eğrileri sırasıyla Şekil 2.5.a.b ve Şekil 2.6.a.b'de gösterilmiştir.



Şekil 2.5 a) T_1 , b) T_2 durulma eğrileri (Bruker Minispec: 20MHz-0.5T)

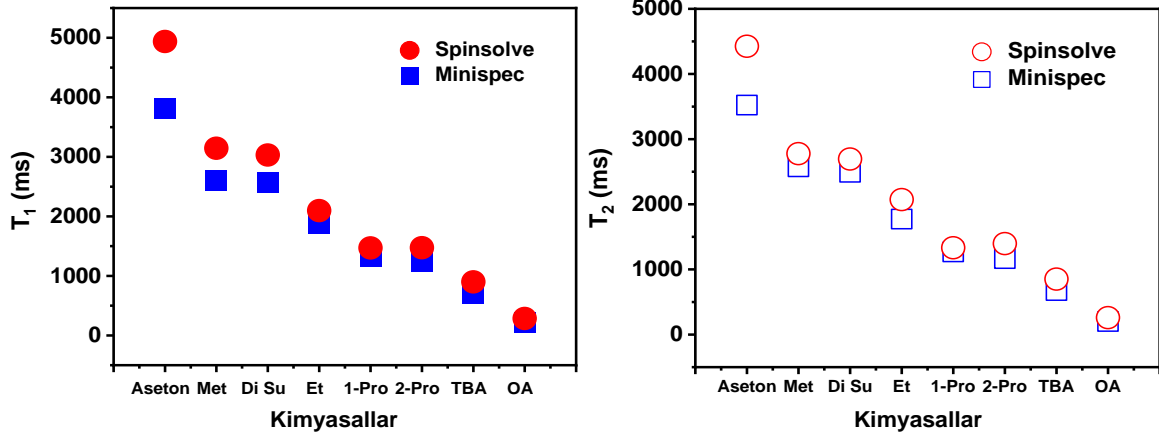


Şekil 2.6 a) T_1 , b) T_2 durulma eğrileri (Magritek Spinsolve: 42MHz-1T)

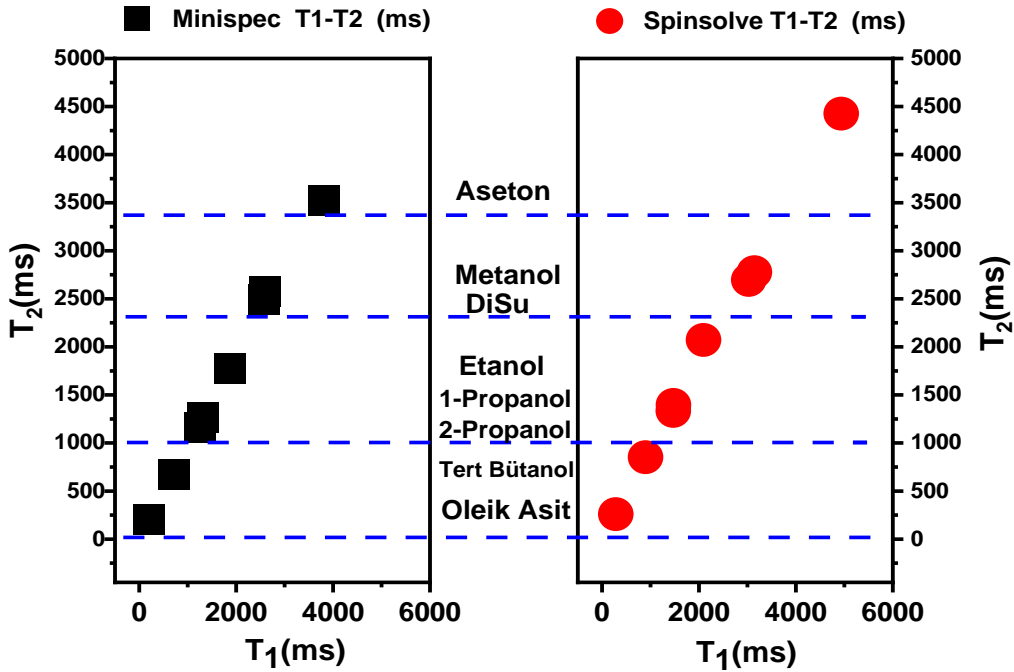
Yukarıdaki şekillerden T_1 ve T_2 sonuçlarının aynı kimyasal sıvılarda her iki cihaz içinde aynı trend (eğilim) içinde oldukları açıkça görülmektedir. Magritek Spinsolve cihazında T_2 ölçüm zaman ölçeğini maksimum 5000ms olarak seçebilmekteyken Bruker Minispec için 25000ms gibi daha yüksek değerlere çıkabilme imkânımız vardır. Bu durum Şekil 2.5.b ve Şekil 2.6.b'deki T_2 durulma eğrilerinden de açıkça görülmektedir. Ayrıca kimyasal sıvıların T_2 durulma durumunu Bruker Minispec cihazından daha net bir şekilde görmekteyiz. Ölçtüğümüz kimyasal sıvılardan Oleik asit için T_1 ve T_2 değerleri çok küçüktür. Diğer kimyasalların durulma eğrilerini daha net bir şekilde görmemiz ve karşılaştırabilmemiz için Oleik asidin durulma eğrileri farklı ölçekte gösterilip aynı grafik içerisinde gömülü olarak verildi. Her bir TD-NMR cihazları spektrumlarından elde edilen T_1 ve T_2 durulma süreleri Çizelge.3 'de verilerek Şekil 2.7'de gösterildi. Her iki cihaz için elde edilen T_1 ve T_2 durulma sürelerini daha iyi karşılaştırmak için grafikler tekrar Şekil 2.8'de farklı formatta verildi. Bu grafikler incelendiğinde Magritek Spinsolve cihazından elde edilen T_1 ve T_2 değerlerinin Bruker Minispec cihazından daha yüksek çıktığı açıkça görülmektedir.

Çizelge. 3 Kullanılan numunelerin T_1 ve T_2 durulma süreleri

	Spinsolve T_1 (ms)	Spinsolve T_2 (ms)	Minispec T_1 (ms)	Minispec T_2 (ms)
Aseton	4938	4426	3820	3522
Metanol (Met)	3145	2777	2600	2575
Di-Su	3030	2695	2570	2490.7
Etanol (Et)	2096	2072	1880	1773.4
1-Propanol (1-Pro)	1470	1333	1321	1269
2-Propanol (2-Pro)	1474	1396	1247	1166
Tert Bütanol (TBA)	900	851	705	675
Oleik Asit (OA)	285	259	210	200



Şekil 2.7 Bruker Minispec: 20MHz-0.5T ve Magritek Spinsolve: 42MHz-1T için T_1 ve T_2 Durulma Süreleri



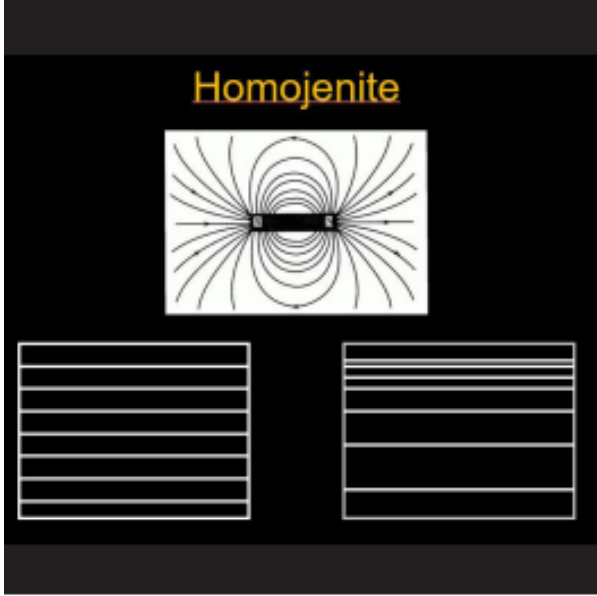
Şekil 2.8 Bruker Minispec: 20MHz-0.5T ve Magritek Spinsolve: 42MHz-1T için T_1 'e karşı T_2 Durulma Süreleri

Durulma süreleri her iki TD-NMR cihazlarında aynı eğilimi göstermesine rağmen durulma süresi değerleri arasında farklılıklar vardır. Bu farklılıklara olası katkılardan biri, her TD-NMR cihazına özgü bir parametre olan, numune hacmindeki manyetik alan düzensizliğinin etkisidir. Manyetik alanın homojenliği, T_1 ve T_2 durulma sürelerinin ve görüntü kalitesinin daha doğru değerlendirilmesi için kritik bir faktördür. Manyetik vektörler, manyetik alan oluştuğunda ortaya çıkar. Mümkün olduğu kadar birbirine

paralel olan manyetik vektörlerin homojenlik sergilediği söylenir. İçinden geçen manyetik vektörlerin tümü paralel ve birbirinden eşit uzaklıkta ise, manyetik alanın daha homojen olduğu söylenir; inhomojenlik mesafelerdeki eşitsizlikten kaynaklanır (Şekil 2.9). Homojenlik, milyon vektör çizgisi başına homojen olmayan vektörlerin sayısıdır ve cihazlarda ppm (milyonda parça) cinsinden ölçülür. Cihazın ppm değeri ne kadar düşüğe homojenlik o kadar iyidir. Cihazın manyetik alan homojenliği

kurulumdan sonra düzenli olarak değerlendirilmeli ve periyodik olarak optimize edilmelidir (Karaali 2020, Chen vd. 2006). Bu nedenle günümüzde kullanılan magnetler genellikle silindirik yapıdadır.

Çalışmada kullandığımız Magritek Spinsolve yüksek çözünürlüklü NMR cihazının çalışma frekansı 42MHz'dir, bu da Bruker Minispec mq-20'den (20MHz) iki kat daha büyüktür. Bilinmeyen manyetik alan altındaki malzemelerin durulma süresi aşağıdaki gibi tanımlanmaktadır (Bloch 1946).



Şekil 2.9 Homojenite (sol alt), inhomojenite (sağ alt)

$$\frac{1}{T_{2eff}} = \frac{1}{T_2} + \frac{1}{3}\gamma^2 G^2 D\tau^2 \quad (1)$$

Burada: T_{2eff} CPMG darbe sekansı altında karakteristik spin-spin durulma süresi, G manyetik alan gradyanı, D difüzyon katsayısı, γ protonun jromanyetik oranı ve τ yankı süresidir. Bu denklemdeki manyetik alan gradyanı-inhomojenite (G) her bir cihaz için farklı değerlere sahiptir. Düşük viskoziteli ve difüzyon katsayısı $D=0.85 \times 10^{-9} \text{ m}^2\text{s}$ (Vitalij vd.1995) olan saf alkol (etanol) sıvısının kullanılmasıyla, protonun jromanyetik oranı $\gamma=267 \times 10^6 \text{ s}^{-1}\text{T}^{-1}$ olarak alınmasıyla ve farklı yankı süresi parametreleri kullanılmasıyla burada kullanılan TD-NMR cihazların inhomojenitesi (Maraşlı vd. 2023, Okay 2023) tarafından elde edilmiştir. Ayrıca Maraşlı vd. (2023), (1) numaralı denklemi kullanarak yaptıkları hesaplamalarda T_{2eff} alan tek düzeliğinin katkısının iki cihaz içinde ihmal edilebilir derecede küçük olduğunu, manyetik alan gradyanı (G) değerlerini Bruker Minispec ve Magritek Spinsolve cihazları için sırasıyla 145ppm ve 36ppm bulmuşlardır. Bu değerlerin bir sonucu olarak, Magritek Spinsolve cihazının inhomojenite değeri Bruker Minispec TD NMR'ye göre çok daha iyi olduğu görülmektedir.

Dolayısıyla manyetik alan homojenitesi daha yüksek inhomojenite az olduğunda daha yüksek T_1 ve T_2 değerlerine sahip olduğumuz açıkça görülmektedir.

Farklı cihazlarla elde edilen durulma sürelerinde gözlemlenen farklılığın bir başka olası açıklama ise çeşitli TD-NMR cihazlarının ölçüm sıcaklıklarındaki farktır. Bu çalışmada kullanılan TD-NMR cihazlarının ölçüm sıcaklığı Spinsolve cihazı için 38°C, Minispec Bruker cihazı için 25°C'dir. Sıcaklığın artmasıyla birlikte sıvıların durulma sürelerinin arttığı bilinmektedir (Nelson ve Tung 1987, Tsukahara vd. 2000) Bu etkinin niteliksel değerlendirmesi için, sıcaklığın bir fonksiyonu olarak tarış sızma zeytinyağı numunesinin her iki durulma süresinin ölçümlerinde Bruker Minispec cihazı kullanılarak Maraşlı vd. 2023 tarafından yapılmıştır. Sıcaklığın artmasıyla birlikte zeytinyağının T_1 ve T_2 durulma sürelerinin de arttığını elde etmişlerdir. Sonuç olarak aynı sıcaklık değerlerinde (38°C) her iki cihaz tarafından elde edilen T_1 ve T_2 durulma sürelerinin birbirlerine yakın olduğunu tespit etmişlerdir. Elde edilen bulgular, Bruker cihazının ölçüm sonuçlarına (25°C) kıyasla Spinsolve cihazının daha yüksek ölçüm sıcaklığının (38°C) daha uzun T_1 ve T_2 durulma süreleri ürettiğini gösterdi.

Son olarak kullanılan cihazların farklı manyetik alanlarının (yani 1H Larmour frekansları) sahip oldukları: Bruker Minispec TD-NMR 20MHz-0.5Tesla ve Magritek Spinsolve NMR cihazı 42MHz-1Tesla ve bunların durulma süresine etkisi araştırıldı. Yukarıdaki açıklamalardan da görüldüğü gibi Bruker ve Spinsolve cihazından elde edilen T_1 ve T_2 durulma süreleri aynı parametrelerde yaklaşık olarak aynı değeri vermektedir. Sonuç olarak kullanılan cihazların farklı manyetik alanlarının (yani 1H Larmour frekansları) olmaları T_1 ve T_2 durulma süresinde gözlemlenen değerlere etkisinin oldukça az olduğu görülmektedir.

4. Sonuçlar ve Tartışma

Bu çalışmada, bazı sıvı kimyasalların, durulma süreleri iki farklı TD-NMR cihazı: Bruker Minispec mq serisi 20MHz-0.5T TD-NMR ve Magritek Spinsolve 42MHz-1T NMR cihazı kullanılarak ölçüldü. Farklı cihazlar kullanılarak elde edilen T_1 ve T_2 durulma süreleri sonuçlarında tutarlılık ve aynı kimyasal malzemelerde durulma sürelerinin aynı eğilim içinde olduğu gözlemlendi ve bütün numuneler için T_1 değerinin, T_2 değerinden daha uzun olduğu görüldü. Magritek Spinsolve NMR cihazından elde edilen T_1 ve T_2 durulma sürelerinin Bruker Minispec cihazından yüksek olduğu tespit edildi ve bu farklılığın nedenleri araştırıldı:

(i) İki farklı TD-NMR cihazı inhomojenite bakımından karşılaştırıldı ve Magritek Spinsolve NMR cihazının Bruker Minispec cihazından daha homojen olduğu görüldü.

(ii) TD-NMR cihazlarının ölçüm sıcaklıklarındaki farkların (Magritek Spinsolve 38°C, Minispec Bruker 25°C) T_1 ve T_2 durulma sürelerini etkilediği tespit edildi.

(iii) Kullanılan cihazların farklı manyetik alanlarının (yani 1H Larmour frekansları) katkısının çok az olduğu görüldü.

Sonuç olarak farklı cihazlar için ölçülen T_1 ve T_2 durulma sürelerinin niçin birbirinden farklı olduğu detaylı bir şekilde ortaya konuldu.

Etik Standartlar Bildirgesi

Yazarlar tüm etik standartlara uyduklarını beyan ederler.

Yazarlık Katkı Beyanı

Yazar 1: Literatür taraması, Araştırma, Hesaplamaların Yapılması, Çalışmanın Planlanması ve Yönlendirilmesi, Sonuçların Analizi, Değerlendirilmesi ve Yorumlanması, Makalenin Yazımı

Çıkar Çatışması Beyanı

Yazarların bu makalenin içeriğiyle ilgili olarak beyan edecekleri hiçbir çıkar çatışması yoktur.

Verilerin Kullanılabilirliği

Bu çalışma sırasında oluşturulan veya analiz edilen tüm veriler, yayınlanan bu makaleye dahil edilmiştir.

Teşekkür

Bu çalışmada Laboratuvar olanakları ve ekipman erişimini sağlayan Gebze Teknik Üniversitesi Fizik Bölümünden Prof. Dr. Bulat Rami ve Dr. Ayşe Maraşlı 'ya teşekkür ederim.

Kaynaklar

- Balci, M. (2020). Nükleer Manyetik Rezonans Spektroskopisi Eğitim Yayınevi. In *Eğitim yayınevi* (4.Baskı). -Türkiye.
- Benmore, C. J., & Loh, Y. L. (2000). The structure of liquid ethanol: A neutron diffraction and molecular dynamics study. *Journal of Chemical Physics*, **112**(13), 5877–5883. <https://doi.org/10.1063/1.481160>
- Bloch, F. (1946). Nuclear induction. *Physical Review*, **70**(7–8), 460–474. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.70.460>
- Chen, H. H., Boykin, R. D., Clarke, G. D., Gao, J. H. T., & Roby, J. W. (2006). Routine testing of magnetic field homogeneity on clinical MRI systems. *Medical Physics*, **33**(11), 4299–4306. <https://doi.org/10.1118/1.2359229>
- Hayashi, H., Nishikawa, K., & Iijima, T. (1990a). Small-angle X-ray scattering study of fluctuations in 1-propanol-water and 2-propanol-water systems. *Journal of Physical Chemistry*, **94**(21), 8334–8338. <https://doi.org/10.1021/j100384a062>
- Hayashi, H., Nishikawa, K., & Iijima, T. (1990b). Small-angle X-ray scattering study of fluctuations in 1-propanol-water and 2-propanol-water systems. *Journal of Physical Chemistry*, **94**(21), 8334–8338.

<https://doi.org/10.1021/j100384a062>

- Jia, Z., & Liang, C. (2023). Molecular Dynamics and Chain Length of Edible Oil Using Low-Field Nuclear Magnetic Resonance. *Molecules*, **28**(1), 197. <https://doi.org/10.3390/molecules28010197>
- Karaali, K. (2020). Atomdan MR Sinyaline Temel Fizik Prensipler, Görüntü Olusumu ve Görüntü Agirliği. *Türk Radyoloji Seminerleri*, **8**(2), 155–168. <https://doi.org/10.5152/trs.2020.894>
- Malcolm H. Levitt, Svirmickas, A., Wood, M., Cunha, S. C., Oliveira, M. B. P. P., Moresi, G., Magin, R., Řezanka, T., Řezanková, H., Ancora, D., Milavec, J., Gradišek, A., Cifelli, M., Sepe, A., Apih, T., Zalar, B., Domenici, V., Mason, J., Nmr, M., ... Liu, M. M. (2021). Spin Dynamics Basics of Nuclear Magnetic Resonance. *Physical Review*, **8**(1), 1–9. <https://doi.org/10.1002/cmr.a.20130>
- Maraşlı, A., Okay, C., Karataş, Ö., Mozhukhin, G., & Rameev, B. (2023). Comparison of homemade TD-NMR device and commercial devices for detection of oil adulteration. *European Physical Journal Plus*, **138**(5), 1–12. <https://doi.org/10.1140/epjp/s13360-023-03980-9>
- Maraşlı, A. (2022). Sanayi ve güvenlik uygulamaları için zaman boyutlu NMR cihazının geliştirilmesi. Doktora Tezi, *Gebze Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Gebze-Kocaeli*, 150.
- Nelson, T. R., & Tung, S. M. (1987). Temperature dependence of proton relaxation times in vitro. *Magnetic Resonance Imaging*, **5**(3), 189–199. [https://doi.org/10.1016/0730-725X\(87\)90020-8](https://doi.org/10.1016/0730-725X(87)90020-8)
- Okay, C. (2023). Investigation of Relaxation Times of Alcohol-Water Mixtures by Time Domain NMR Technique Alkol- Su Karışımlarının Durulma Sürelerinin Zaman Boyutlu NMR Tekniği ile İncelenmesi. *Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen ve Mühendislik Bilimleri Dergisi*, **23**, 300–305. <https://doi.org/10.35414/akufemubid.1152842>
- Parker, T., Limer, E., Watson, A. D., Defernez, M., Williamson, D., & Kemsley, E. K. (2014). 60MHz 1H NMR spectroscopy for the analysis of edible oils. In *TrAC - Trends in Analytical Chemistry*. **57**, 147-158 <https://doi.org/10.1016/j.trac.2014.02.006>
- Rameev, B. Z., Aktas, B. (2016). NMR & MW techniques for detection of explosive and illicit materials. *9th International Kharkiv Symposium on Physics and Engineering of Microwaves, Millimeter and Submillimeter Waves, MSMW 2016*, 1–3. <https://doi.org/10.1109/MSMW.2016.7538215>
- Tsukahara, T., Harada, M., Ikeda, Y., & Tomiyasu, H. (2000). *H Spin-Lattice Relaxation Times of Water, Methanol, and Ethanol under Sub-and Supercritical Conditions*. *Chemistry Letters*, **29**, 4, 420-421 <https://doi.org/10.1246/cl.2000.420>

Vitalij I. Volkov, Svetlana A. Korotchkova, Haruhiko Ohya, Qunhui Gut. (1995). Self-diffusion of water-ethanol mixtures in polyacrylic acid- polysulfone composite membranes obtained by pulsed-field gradient nuclear magnetic resonance spectroscopy, *Journal of Membrane Science*, **100**, 273-286.
[https://doi.org/10.1016/0376-7388\(94\)00267-3](https://doi.org/10.1016/0376-7388(94)00267-3)

Zhao, L. J., Xiao, H. S. (2012). Aqueous solutions of lower alcohols investigated by pyrene fluorescence spectroscopy. *Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, **88**, 111-115.
<https://doi.org/10.1016/j.saa.2011.12.009>

Düşük Çözünürlüklü İlaç Etken Maddeleri ve Setrimid Temelli Yüzey Aktif Madde Miselleri Arasındaki Etkileşimlere Polaritenin Etkisi



*Makale Bilgisi / Article Info

Alındı/Received: 19.11.2023

Kabul/Accepted: 17.10.2024

Yayımlandı/Published: xx.xx.xxxx

Effect of Polarity on the Interactions Between Poorly Water-soluble Drugs and Cetrimide-Based Surfactant Micelles

Sinem GÖKTÜRK^{1*} , Onur CİRİT² 

¹ Marmara Üniversitesi Eczacılık Fakültesi, Eczacılık Temel Bilimleri Anabilim Dalı, Genel Kimya Bilim Dalı, Başbüyük, Türkiye

² Marmara Üniversitesi Sağlık Bilimleri Enstitüsü, Eczacılık Temel Bilimleri Anabilim Dalı, Genel Kimya Programı, Türkiye



© Ayfon Kocatepe Üniversitesi

© 2025 The Authors | Creative Commons Attribution-Noncommercial 4.0 (CC BY-NC) International License

Öz

Bu çalışmanın amacı farmasötik uygulamalarda sıklıkla kullanılan üçlü katyonik yüzey aktif madde karışımı olan setrimid (dodesiltrimetil amonyum bromür; DTAB + tetradeciltrimetil amonyum bromür; TTAB + heksadesiltrimetil amonyum bromür; CTAB) ve bileşenlerinin suda düşük çözünürlüğe sahip ilaç etken maddeleri olarak bilinen sülfametoksazol (SMZ) ve trimetoprim (TMP) ile aralarındaki etkileşimlerin araştırılmasıdır. SMZ ve TMP'nin DTAB, TTAB, CTAB ve Setrimid ile etkileşimleri katyonik yüzey aktif maddelerin kritik misel derişimleri altında ve üzerindeki derişimlerinde spektrofotometrik yöntemle 298 K'de çalışıldı. Katyonik misellere, TMP ve SMZ'ün bağlanma sabitleri Benesi-Hildebrand Denklemi ile tayin edildi. SMZ ve TMP'in farklı hidrofobik karakterdeki katyonik misellere bağlanma sabitleri karşılaştırıldığında CTAB > TTAB > DTAB sırasını izlediği ve en kuvvetli etkileşimin CTAB miselleri varlığında gerçekleştiği bulundu. TMP'nin, setrimid misellerine bağlanma eğilimi en yüksek ilaç etken maddesi olduğu saptandı. TMP ve SMZ'ün katyonik misellere bağlanma eğilimleri karşılaştırıldığında bağlanma sabitleri ve misellerin hidrofobisiteleri arasında doğrudan bir ilişki olduğu görüldü.

Abstract

This study aims to examine the interactions of cetrimide which is a ternary cationic surfactant mixture (dodecyl trimethyl ammonium bromide; DTAB + tetradecyl trimethyl ammonium bromide; TTAB + hexadecyl trimethyl ammonium bromide; CTAB) which is frequently used in pharmaceutical applications and its components with acidic sulfamethoxazole (SMZ) and basic trimethoprim (TMP) known as poorly water-soluble drugs at 298 K. The interactions of SMX and TMP with DTAB, TTAB, CTAB, and Cetrimide have been studied by spectrophotometric method as a function of cationic surfactant concentration ranging from the pre-micellar to post-micellar region at 298 K. Binding constants (K_b) of SMZ and TMP to cationic micelles have been calculated employing the Benesi-Hildebrand Equation. When comparing the binding tendencies of drugs having different hydrophobicities of cationic micelles the stronger interaction has been found in the presence of CTAB micelles and followed the order of CTAB>TTAB>DTAB. It has also been determined that TMP had the highest tendency to bind to cetrimide micelles compared with SMZ. A comparison of the degree of binding of TMP and SMZ to cationic micelles showed a direct relationship between the binding constants and the hydrophobicity of the micelles.

Anahtar Kelimeler: Sülfametoksazol; Trimetoprim; Katyonik yüzey aktif madde; Setrimid, Etkileşim; Bağlanma sabiti

Keywords: Sulfamethoxazole; Trimethoprim; Cationic surfactant; Cetrimide; Interaction; Binding constant

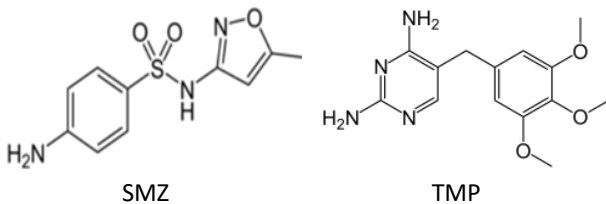
1. Giriş

Yüzey aktif maddeler (YAM), düşük oranlarda kullanılsalar bile buldukları ortamların yüzey veya ara yüzey karakterlerinde belirgin değişikliklere neden olduklarından kimya sanayinin hemen hemen tüm alanlarında yaygın olarak kullanılmaktadırlar. YAM'ler katkı maddeleri olarak özellikle farmasötik uygulamalarda etken maddelerle beraber taşıyıcı, çözücü veya tablet formülasyonlarında sıklıkla kullanılmaktadırlar. YAM'lerin kritik misel derişimi (KMD) olarak bilinen belirgin bir derişimden sonra misel olarak adlandırılan ve monomerlerin bir araya gelip kümeleşmesiyle oluşan yığın

sistemleri, membranlara molekül veya iyonların bağlanmasında fizikokimyasal özellikleri araştırmaya katkı sağlayan basit model sistemleri olarak rol oynarlar.

İlaç etken madde (İEM) iyon ve molekülleri YAM'lerin karakterine bağlı olarak hidrofobik veya elektrostatik etkileşimlerle (bazen her ikisi de) misellere bağlanma özelliği gösterirler. Basit bir biyolojik sistem gibi davranan misel ortamı mimetik sistem (yalancı biyolojik model) olarak adlandırılır. Dolayısıyla İEM'leri ile YAM miselleri arasındaki etkileşimlerle ilgili çalışmalar büyük önem taşımaktadır (Erdoğan vd. 2004, Cudina vd. 2004, Enache ve Volanschi 2011). Biyolojik membran sistemlere model

oluşturan çeşitli misel sistemleri ilacın etki mekanizması ve membranlara bağlanma eğilimleri ile ilgili bilgilerin aydınlatılmasında in vivo çalışmalar için önemli veriler sunarlar (Elworthy vd. 1968, Caetano vd. 2002, Rangel-Yagui vd. 2005, Strickley 2004, de Matos vd. 2006, Park ve Choi 2006). Bağlanma sabitlerinin hesaplanmasıyla ilaç etken maddelerin biyolojik membranlara bağlanan miktarları tayin edilebilmektedir. Spektrofotometrik yöntemler ise bu tür etkileşimleri incelemek amacıyla geniş bir biçimde kullanılmaktadır (Attwood ve Florence 1983, Tabak ve Borisevitch 1992, Louro vd. 1994, Göktürk vd. 2006, Lazaro vd. 2008, Khan ve Shah 2009,). Sanayide kullanılan YAM'lerden, katyonik YAM'ler bakteri öldürücü etkilerinden dolayı dezenfektan ve koruyucu amaçlı formülasyonlarda yer alırlar. Bunlar arasında katyonik bir YAM karışımı olan setrimid (TTAB + DTAB + CTAB) sıklıkla eczacılık uygulamalarında kullanılmaktadır (Setrimid BP: % 7,0 CTAB, % 22,0 DTAB ve 68,0 TTAB (w/w)). Yukarıda bahsedilen bilgilere dayanarak, bu çalışmada suda düşük çözünürlüğe sahip sülfametoksazol (SMZ) ve trimetoprim (TMP)'in model sistem olarak seçilen setrimid ve bileşenleriyle aralarındaki etkileşimler araştırıldı. Trimetoprim; yapay bir antibakteriyel ajan olup üst solunum ve idrar yolları, bronşit vb. hastalıklara sebebiyet veren bakteriyel enfeksiyonlara karşı kullanılır. SMZ ise sülfonamid grubuna ait antibiyotik maddelerden birisidir. TMP ve SMZ'ün birlikte kullanımı geniş bir spektruma sahip olmalarından dolayı kuvvetli bir sinerji yaratarak gram (+) ve gram (-) bakterileri etkilerler (Ovung ve Bhattacharyya 2021). SMZ ve TMP'nin moleküler yapısı Şekil 1'de gösterilmiştir.



Şekil 1. SMZ ve TMP'nin kimyasal yapısı

Çizelge 1. Katyonik YAM'lerin kimyasal yapıları ve molekül formülleri

YAM	Kimyasal Formülü	Molekül Yapısı
DTAB (C ₁₂)	C ₁₂ H ₂₅ N(CH ₃) ₃ Br	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{CH}_2-\text{N}^+(\text{CH}_3)_3 \text{Br}^-$
TTAB (C ₁₄)	C ₁₄ H ₂₉ N(CH ₃) ₃ Br	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{12}\text{CH}_2-\text{N}^+(\text{CH}_3)_3 \text{Br}^-$
CTAB (C ₁₆)	C ₁₆ H ₃₃ N(CH ₃) ₃ Br	$\text{H}_3\text{C}(\text{H}_2\text{C})_{15}-\text{N}^+(\text{CH}_3)_3 \text{Br}^-$
Setrimid	C ₁₂ +C ₁₄ +C ₁₆	$\left[\text{N}^+(\text{CH}_3)_3 \right]_{11-13} \text{Br}^-$

Spektrofotometrik yöntemle yürütülen bu çalışmada SMZ ve TMP'nin DTAB, TTAB, CTAB ve üçlü katyonik YAM

karışımı olan Setrimid misellerine bağlanma sabitleri hesaplanarak etkileşim etken maddeler YAM'ler arasındaki etkileşim prosesinin aydınlatılması amaçlanmıştır. Model sistemler olarak seçilen katyonik YAM'lerin moleküler yapıları Çizelge 1'de gösterilmiştir.

2. Materyal ve Metot

2.1. Materyal

ilaç etken maddeleri, SMZ ve TMP, Sigma firmasından, katyonik yüzey aktif maddeler DTAB, TTAB ve CTAB Fluka firmasından temin edildi.

2.2. Metot

SMZ ve TMP'in DTAB, TTAB ve CTAB ile etkileşimleri, katyonik YAM'lerin geniş derişim aralıklarında spektrofotometrik yöntemle incelendi. Etken maddelerin 0,04 mM sabit derişimlerinde YAM'lerin KMD'leri altında ve üzerindeki geniş derişim aralıklarında absorbands ve dalga boylarının değişimleri izlendi (298 K). Bununla birlikte TMP ve SMZ'ün Setrimid (% 7,0 CTAB, % 22,0 DTAB ve 68,0 TTAB (w/w)) ile olan etkileşimleri ayrıca çalışıldı. Spektrofotometrik ölçümler su ceketli bir termostatik hücre tutucuda çift ışınlı UV-Vis spektrofotometre (Shimadzu UV-2100 S) ile gerçekleştirildi (l=1.0 cm). Tüm ölçümler en az üç kez tekrarlandı. Katyonik YAM ve İEM çözeltilerini hazırlamak için çift destile su kullanıldı. Çözündürmenin homojen bir şekilde gerçekleşmesini sağlamak için tüm çözeltiler yarım saat ultrasonik banyoda bekletildi. Daha sonra tüm çözeltilerin dengeye gelmesi beklenerek aynı sürede tüm deneyler gerçekleştirildi.

2.3. Benesi- Hildebrand Denklemi

TMP ve SMZ'ün YAM misellerine bağlanma sabitleri (K_B) spektrofotometrik ölçümlerle elde edilen absorbands değerleri kullanılarak Benesi-Hildebrand denklemi yardımıyla hesaplandı (Benesi ve Hildebrand 1949, Erdinç vd. 2004, Göktürk vd. 2006). Buna göre; YAM'lerin yüksek derişimlerinde (post misel bölgesi) doğrusal ilişki gösteren 1/ΔA ile 1/C_M arasında çizilen grafiklerden K_B hesaplandı.

$$\frac{1}{\Delta A} = \frac{1}{\Delta \epsilon} + \frac{1}{K_B \Delta \epsilon C_M} \quad (1)$$

A : İEM'nin YAM miselleri varlığında absorbandsı
A₀ : İEM'nin, ortamda YAM yokken sudaki absorbandsı (ΔA = A-A₀)
ε₀ : İEM'nin sudaki molar sönüm katsayısı
ε_M : Misele tutunan İEM'nin molar sönüm katsayısı (ε = ε_M - ε₀)

3. Bulgular

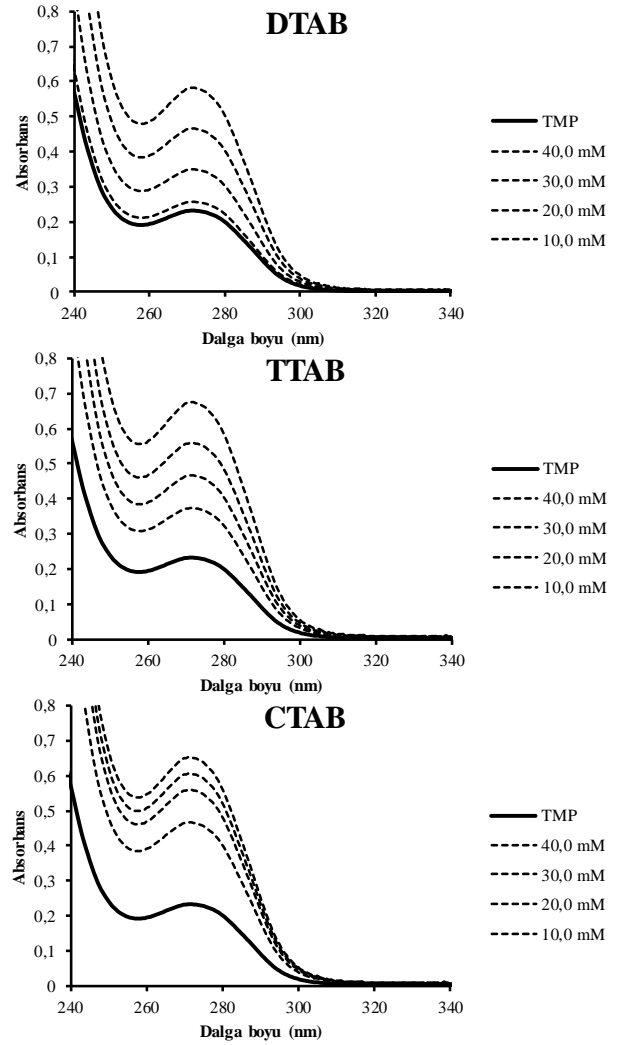
Suda sınırlı çözünürlüğe sahip SMZ ve TMP'in katyonik misellere bağlanmasını ve etkileşimlerini izleyebilmek için SMZ ve TMP'in suda serbestçe çözünebildiği ortak derişim olan 0,04 mM seçildi. SMZ ve TMP'in Lambert-Beer Kanunu'nun geçerli olduğu derişim sınırları içinde maksimum absorbans verdiği dalga boylarında (λ_{max}) ölçülen absorbanslar yardımıyla TMP'in ($\lambda_{max} = 274$ nm) ve SMZ'nin ($\lambda_{max} = 262$ nm) hesaplanan molar sönüm katsayıları (ϵ_0) sırasıyla 5751,7 ve 15173 L/mol cm olarak bulundu.

3.1. TMP ile DTAB, TTAB ve CTAB arasındaki etkileşimler

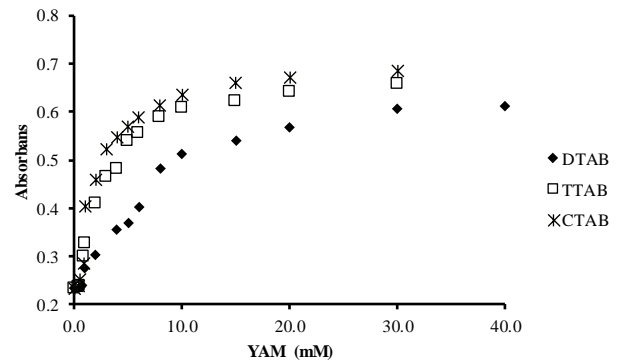
0,04 mM TMP'in ($\lambda_{max} = 274$ nm) absorbansının katyonik YAM'ler DTAB, TTAB ve CTAB'ün çeşitli misel derişimleri varlığında çizdirilen spektrumları Şekil 2'de gösterildi. TMP'in 274 nm'deki dalga boyunda her üç katyonik YAM'nin KMD altı ve üstü derişimleri varlığında belirgin bir değişim gözlenmedi. DTAB, TTAB ve CTAB'ün misel oluşumuna kadar (KMD altında) TMP'in absorbansının hemen hemen sabit kaldığı KMD üzerinde ise misel oluşumunun başlamasıyla TMP'in absorbans değerinin arttığı görüldü. Absorbans değişimleri izlendiğinde ortamda 0,04 mM TMP varlığının çalışılan her üç YAM'nin de KMD'lerini etkilemediği görüldü. DTAB, TTAB ve CTAB'ün KMD'leri sırasıyla; 10,0 mM, 3,0 mM ve 0,9 mM'dir (Rosen 1978). YAM'ler varlığında TMP'in absorbansının YAM derişimleri ile değişimi Şekil 3'de gösterildi. Hidrofobisiteleri farklı üç katyonik YAM'nin TMP'nin absorbans artışıdaki etkisi karşılaştırıldığında TMP'nin absorbansının en fazla CTAB varlığında artış gösterdiği görüldü. YAM'lerin misel üstü derişimlerinde geçerli olan Benesi-Hildebrand denklemine göre deney sonuçları düzenlenerek TMP'in DTAB, TTAB ve CTAB misellerine bağlanma sabitleri hesaplanarak Çizelge 2'de verildi. En etkin bağlanmanın CTAB varlığında olduğu gözlemlendi.

3.2. SMZ ile DTAB, TTAB ve CTAB arasındaki etkileşimler

0,04 mM sabit derişimdeki SMZ'un 262 nm'deki absorbansının katyonik DTAB, TTAB ve CTAB'ün çeşitli derişimleri varlığında çizdirilen spektrumları sırasıyla Şekil 4'te gösterilmiştir. Ortamda DTAB, TTAB ve CTAB miselleri oluşuncaya kadar 0,04 mM sabit derişimindeki SMZ'un 262 nm'deki dalga boyunun hafifçe sağa kaydığı (kırmızıya kayma) ve absorbansının azaldığı, misel oluşumu ile birlikte absorbansında artış izlendi (Şekil 5). SMZ'un absorbansının YAM derişimine bağlı olarak minimum değere (KMD) ulaşmasıyla birlikte artmaya başladığı daha sonra misel oluşumlarıyla beraber SMZ'un absorbans değerinin arttığı görüldü.

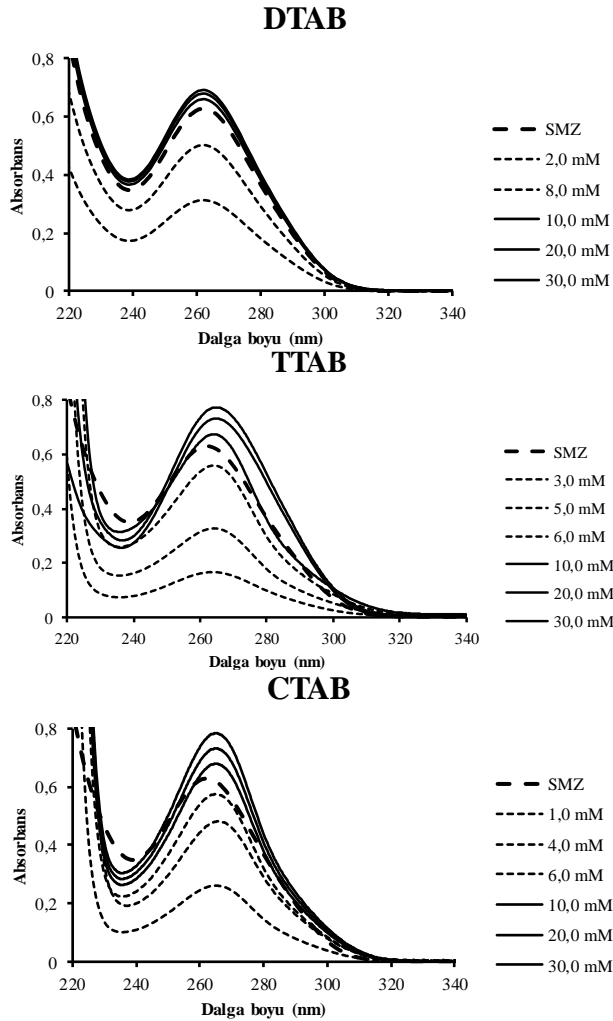


Şekil 2. TMP'in 298K'de farklı DTAB, TTAB ve CTAB derişimleri varlığında UV-vis spektrumlarının değişimi ($C_{TMP}=0,04$ mM)

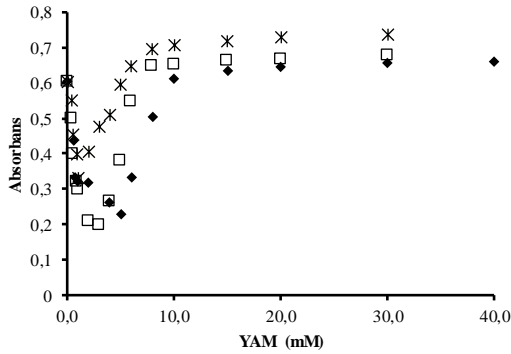


Şekil 3. TMP'in absorbansının 298 K'de DTAB, TTAB ve CTAB derişimleri varlığında değişimi ($C_{TMP}=0,04$ mM)

Grafiklerde görülen minimum nokta YAM'lerin KMD'i olarak kabul edilir. Bu durum asidik SMZ ile katyonik YAM monomerlerinin KMD altındaki derişimlerde aralarındaki elektrostatik çekim nedeniyle meydana gelen moleküler kompleks oluşumundan kaynaklanmaktadır (Erdoğan vd. 2004, Göktürk vd. 2006). Deney sonuçları misel üstü derişimlerde geçerli olan Benesi-Hildebrand denklemine uygulanarak SMZ'un DTAB, TTAB ve CTAB misellerine bağlanma sabitleri sırasıyla Çizelge 2'de verildi.



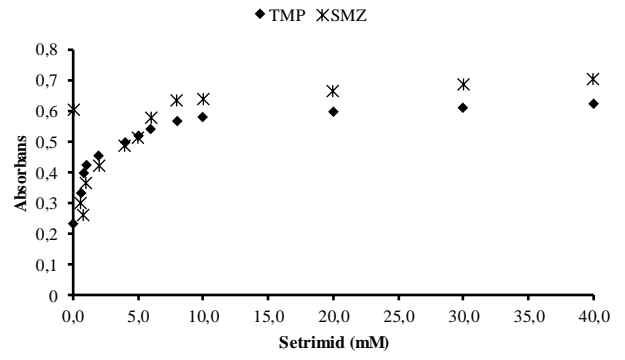
Şekil 4. SMZ'un 298 K'de farklı DTAB, TTAB ve CTAB derişimleri varlığında UV-vis spektrumlarının değışimi ($C_{SMZ}=0,04$ mM)



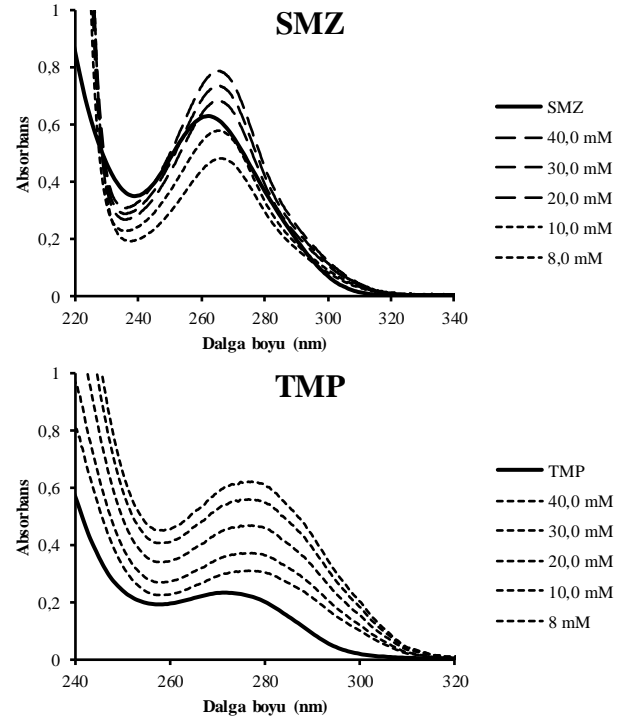
Şekil 5. SMZ'un absorbansının 298 K'de DTAB, TTAB ve CTAB derişimleri varlığında değışimi ($C_{SMZ}=0,04$ mM)

3.3. Setrimid ile TMP ve SMZ arasındaki etkileşimler

TMP ve SMZ'un spektrumlarında setrimid varlığında belirgin bir değışiklik izlenmemekle birlikte, absorbans değeri artışı gözlemlendi. 0,04 mM sabit derişimdeki TMP ve SMZ'un absorbanslarının setrimid derişimi ile değışimi Şekil 6'da gösterildi. TMP ve SMZ'un sulu ortamda çeşitli setrimid derişimleri için çizdirilen spektrumları Şekil 7'de gösterildi. Benesi-Hildrebrand denkleminde göre TMP ve SMZ'un setrimid misellerine bağlanma sabitleri hesaplanarak Çizelge 2'de verildi.



Şekil 6. TMP ve SMZ'un absorbansının 298 K'de setrimid derişimleri varlığında değışimi $C_{TMP}=C_{SMZ}=0,04$ mM



Şekil 7. TMP ve SMZ'un 298 K'de çeşitli Setrimid derişimleri varlığında UV-vis spektrumlarının değışimi ($C_{TMP}=C_{SMZ}=0,04$ mM).

4. Sonuçlar ve Tartışma

İEM'lerin birçoğunun suda sınırlı çözünürlüğe sahip olması YAM'lerin özellikle farmasötik uygulamalarda önemini ön plana çıkarır. Çünkü misel oluşturma özelliğine sahip olan YAM'ler hidrofobik İEM'lerin çözünürlüğünü arttırmada farmasötik uygulamalarda önemli rol oynarlar. İEM moleküllerinin polaritesi misellerle çözünme işlemlerinde önemli bir rol oynar. İEM'lerin miseller varlığında çözünmesi misel yüzeyinde, misel çekirdeğinde ya da palisade tabaka olarak adlandırılan alkil grupları arasında gerçekleşebilir. Apolar özelliğe sahip ilaç etken moleküllerinin çözünmesi genellikle misel çekirdeğinde veya çekirdeğe yakın bölgede gerçekleşir. Diğer yandan, polar gruba sahip ilaç etken moleküllerinin çözünmesi molekülün hidrokarbon kısmından içeriye (yani misel çekirdeğine doğru) polar kısmı ise dışa yani misel yüzeyine yönlenecek şekilde gerçekleşir. Suda çözünebilir polar

moleküllerin çözünmesi miselin dış yüzeyinde tutunarak meydana gelir. İEM ile YAM'nin arasındaki etkileşimlerin niteliği kimyasal yapılarına bağlıdır ve buna göre etkileşimin karakteri değişkenlik gösterir. Bu nedenle hidrofobik ve elektrostatik etkileşimler İEM ile YAM arasındaki etkileşimin niteliğini belirler. (Göktürk ve Tunçay 2003, Erdinç vd. 2004, Dakiky vd. 2004, Göktürk vd. 2006). Böylece YAM'ler hidrofobik ve/veya elektrostatik etkileşimlerle İEM molekül veya iyonlarını kendilerine bağlarlar. İEM'ler ile miseller arasındaki etkileşim ortamdaki maddelerin yönelimleri ve miktarına bağlı olarak farklılık gösterebilir. Karşıt yüklü misellere etken madde iyonlarının bağlanmasındaki yürütücü kuvvet temelde elektrostatik çekimdir. Bununla beraber hidrofobik etkileşim de yine etken maddenin moleküler yapısına bağlı olarak yürütücüdür. Aynı yüklü miseller ve etken maddeler arasında doğal olarak elektrostatik itme kuvveti mevcut olup herhangi bir bağlanma eğilimi veya etkileşim görülmeyebilir. Bununla birlikte eğer hidrofobik etkileşim elektrostatik itmeye göre daha kuvvetliyse diğer bir deyişle baskın karakterde ise etkileşimde yürütücü kuvvet rolünü üstlenir (Caetano vd. 2002, Rangel-Yagui vd. 2005, Göktürk vd. 2006).

Model sistemler olarak seçilen katyonik YAM'lerle yürütülen bu çalışmada TMP ve SMZ'ün katyonik misellere bağlanma eğilimini karşılaştırabilmek için SMZ ve TMP'in ortamdaki derişimleri 0,04 mM olarak seçildi. Bu derişim değeri SMZ ve TMP'nin sudaki çözünürlük limitleri arasındadır yani suda çözünebildikleri ortak derişim değeridir. SMZ ve TMP'in DTAB, TTAB ve CTAB ile olan etkileşim deney sonuçları Benesi-Hildebrand Denklemi'ne göre düzenlenerek İEM'lerinin misellere bağlanma sabitleri (K_B) hesaplandı (Çizelge 2).

Çizelge 2. SMZ ve TMP'in çalışılan katyonik misellere bağlanma sabitleri (K_B) ve misellere bağlanma serbest enerji değışim (ΔG^0_B) değeri (298 K).

YAM	$K_B(L/mol)$		$\Delta G^0_B (kJ/mol)$	
	SMZ	TMP	SMZ	TMP
DTAB (C_{12})	166,85	686,86	-12,68	-16,18
TTAB (C_{14})	191,13	1023,26	-13,01	-17,17
CTAB (C_{16})	215,71	1141,38	-13,31	-17,44
Setrimid	20,700	1114,42	-24,62	-17,38

Çizelge 2'de görüldüğü üzere katyonik misellere en yüksek bağlanma eğilimini TMP gösterdi. İEM'lerinin farklı hidrofobisiteye sahip katyonik misellere bağlanma sabitleri (K_B) karşılaştırıldığında, katyonik miseller arasında en yüksek etkileşim derecesinin CTAB miselleri varlığında olduğu tespit edildi:

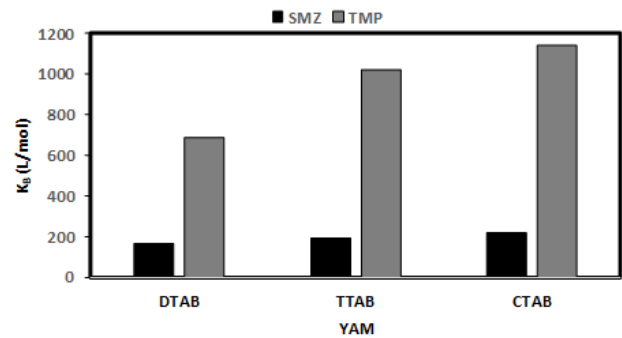
$$CTAB (C_{16}) > TTAB (C_{14}) > DTAB (C_{12})$$

Misellere bağlanma eğiliminin bir başka göstergesi de termodinamik açıdan serbest enerji değışiminin

hesaplanmasıyla açıklanabilir. K_B değeri kullanılarak $\Delta G^0_B = -RT \ln K_B$ eşitliği yardımıyla hesaplanan ΔG^0_B değeri Çizelge 2'de verildi. Çizelge 2'de hesaplanan ΔG^0_B değeri incelendiğinde SMZ ve TMP'nin bağlanma eğiliminin YAM'lerin hidrofobik karakteri arttıkça arttığı görülebilir. Bu durum her iki etken maddenin CTAB misellerine daha kolay ve kuvvetli biçimde bağlanma eğiliminin diğer bir göstergesidir. Yani katyonik YAM'lerin hidrofobisitesi arttıkça ΔG^0_B artmaktadır.

TMP ve SMZ'ün absorbands değışimleri incelendiğinde; CTAB varlığında absorbands değeri; DTAB ve TTAB ile karşılaştırıldığında daha çok artış gösterdiği görüldü. İzlenen bu davranış yine CTAB'ün etkileşimde en etkin YAM olduğunu gösterir. SMZ ve TMP'in YAM'ler varlığında dalga boylarında göze çarpan bir kayma izlenmedi. Bu davranış SMZ ve TMP'in misel yüzeyinde veya yüzeye yakın bir bölgede bağlanma eğilimi göstermesi ile açıklanabilir (Göktürk vd. 2006).

İEM'lerinin YAM misellerine bağlanmasında hidrofobik etkileşimin önemli bir etkisi olmakla birlikte YAM'lerin hidrofobik karakteri ile KMD'leri arasındaki ilişki de büyük rol oynamaktadır. Bir YAM'nin hidrofobik özelliği KMD'ine kadar düşerse o kadar yükselir. Bu çalışmada kullanılan YAM'lerin KMD'leri karşılaştırıldığında en düşük KMD'ne CTAB'ın sahip olduğu görülür. YAM'nin hidrofobik yani apolar kısmındaki C sayısındaki artış hidrofobik özelliğini de artırır. Dolayısıyla SMZ ve TMP'in misellere bağlanma eğilimlerinin CTAB varlığında daha yüksek olması moleküldeki hidrofobik karakterin kuvvetli olmasından kaynaklanır. Şekil 8'de YAM'lerin hidrofobik karakteri ile TMP ve SMZ'un K_B (bağlanma sabiti) arasındaki ilişki gösterilmiştir.

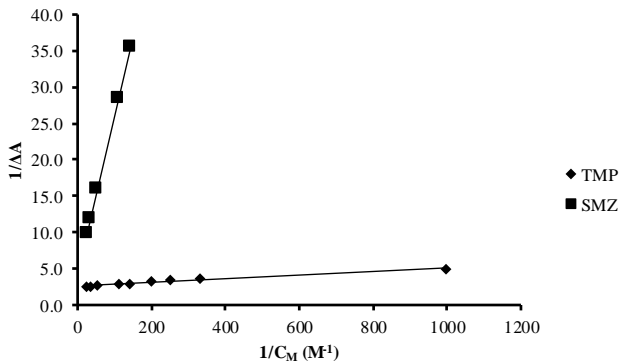


Şekil 8. SMZ ve TMP'in CTAB (C_{16}), TTAB (C_{14}) ve DTAB (C_{12})'ün hidrokarbon zincir uzunluğu ve misellere bağlanma sabitlerinin karşılaştırılması (K_B).

Karşıt yüklü SMZ ile katyonik YAM'ler arasındaki etkileşimler için hidrofobik kuvvetlerin yanı sıra elektrostatik kuvvetler de etkindir. YAM'lerin KMD'lerinin altındaki derişimlerde görülen SMZ ve TMP'nin absorbands değeri azalma elektrostatik çekme kuvvetlerinin varlığını gösterir. SMZ'nin absorbands değeri görülen

bu azalma, katyonik YAM monomerleri ile SMZ arasındaki moleküler kompleks oluşumundan kaynaklanır. Misel oluşumu ile birlikte gözlemlenen absorpsiyon artışı ise SMZ'nin katyonik misellere bağlanma eğiliminden kaynaklanır. Buna karşılık aynı yüklü TMP ile katyonik YAM'ler arasında KMD'nin altındaki derişimlerde absorpsiyonun sabit kalması ya da belirgin bir değışimin izlenmemesi bu bölgede YAM monomerleri ile İEM molekülleri arasında görülen elektrostatik itmeden kaynaklanmasıyla açıklanabilir. Yine yüksek derişimlerde görülen absorpsiyon değerlerindeki artış ise hidrofobik etkileşimin elektrostatik itmeye baskın gelmesi ile açıklanabilir. Buna karşılık elektrostatik ve hidrofobik etkileşimin birlikte yürütücü kuvvet olması nedeniyle en kuvvetli bağlanmanın SMZ varlığında olması umulurken TMP'nin katyonik misellerle daha kuvvetli etkileşimin izlenmesi İEM'lerinin sudaki çözünürlükleri yani hidrofilik veya hidrofobik özellikleri ile ilişkilidir. SMZ'nin sudaki çözünürlüğü 0,6 mg/mL (\cong 2,36 mM) iken TMP'nin sudaki çözünürlüğü 0,4 mg/mL (\cong 1,377 mM)'dir. TMP'nin hidrofobisitesi SMZ'den daha yüksektir. Hidrofobik kuvvetler bağlanma mekanizmasında daha etkin rol oynadığından TMP'in DTAB, TTAB ve CTAB misellerine SMZ'e göre daha çok bağlanma eğilimi göstermesini açıklayabilir.

Bu çalışmada ayrıca DTAB, TTAB ve CTAB'dan oluşan ve setrimid olarak bilinen YAM karışımı ile de İEM'leri arasındaki etkileşimleri incelendi. Farmasötik uygulamalardaki kullanılan setrimid ileşen oranına bağlı kalınarak yapılan etkileşim çalışmaları sonucunda da, TMP'in SMZ'den daha etkili bağlanma eğilimi gösterdiği tespit edildi (Şekil 9).



Şekil 9. TMP ve SMZ'un setrimid miselleri ile etkileşim derecesini gösteren $1/\Delta A$ ile $1/C_M$ ilişkisi (Benesi ve Hildebrand 1949).

YAM'ler, teknolojik ve endüstriyel uygulamalarda sadece tekil değil ikili veya çoklu YAM karışım sistemleri olarak da kullanıldıklarından karışık miseller varlığında İEM'lerinin etkileşimlerinin incelenmesi pratik uygulamalar açısından büyük önem taşımaktadır. Özellikle tekil (single) sistemlerde karşılaşılan sorunlar; örneğin, misellerle

çözündürme vb. uygun YAM karışımları (mixed) içeren sistemlerde kolaylıkla yapılabilir. Temel olarak yapılan bu çalışmada tekli ve üçlü YAM misellerine İEM'lerinin bağlanma eğilimleri karşılaştırılarak model sistem oluşturulmuş ve görülen etkileşim artışının TMP ve SMZ'ün misellere bağlanma derecesinin ortamın hidrofobik özelliğinin artması ile ilişkili olduğu bulunmuştur. Sunulan bu çalışmanın sonuçları farmasötik uygulamalarda kullanılan herhangi bir YAM'nin etkinliğini arttırmak için de karışık misel sistemlerinden yararlanılması açısından da model bir uygulama olarak düşünülebilir.

Etik Standartlar Bildirgesi

Bu çalışmanın hazırlanma sürecinde bilimsel ve etik ilkelere uyulduğu ve yararlanılan tüm çalışmaların kaynakçada belirtildiği beyan olunur. Yazarlar tüm etik standartlara uyduklarını beyan ederler.

Bu çalışma Prof.Dr. Sinem Göktürk danışmanlığında Onur Cirit tarafından 17.04.2019 tarihinde tamamlanan "Setrimid ve Bileşenlerinin ilaç Etken Maddeleri ile Etkileşimlerinin İncelenmesi" başlıklı ve 776369 tez no'lu yüksek lisans tezinden türetilmiştir.

Bu makale 14-16/Kasım/2018 tarihleri arasında İstanbul/Türkiye'de düzenlenen "2. Ulusal Marmara Eczacılık Kongresi" adlı etkinlikte poster bildiri olarak sunulmuş ve özeti kongre bildiri özet kitabında basılmış "Setrimid ve bileşenlerinin ilaç etken maddeleri ile etkileşimlerinin incelenmesi" başlıklı bildirin geliştilmiş halidir.

Yazarlık Katkı Beyanı

Yazar-1: Kaynaklar, Araştırma, Deney, Yazma – orijinal taslak, Görselleştirme

Yazar-2: Araştırma, Deneyleme, Kaynaklar.

Çıkar Çatışması Beyanı

Yazarların bu makalenin içeriğiyle ilgili olarak beyan edecekleri hiçbir çıkar çatışması yoktur.

Verilerin Kullanılabilirliği

Yazarlar, bu çalışmanın bulgularını destekleyen ana verilerin makale içerisinde mevcut olduğunu beyan ederler.

5. Kaynaklar

- Attwood, D. and Florence, A.T. 1983. Surfactant systems. Their chemistry, pharmacy and biology. Chapman and Hall. London.
- Benesi, H. and Hildebrand, J.H. 1949. A Spectrophotometric Investigation of the Interaction of Iodine with Aromatic Hydrocarbons. *Journal of American Chemical Society*, **71**, 2703-2707. <https://doi.org/10.1021/ja01176a030>
- Caetano, W., Gelamo, E. L., Tabak, M. and Itri, R. 2002. Chlorpromazine and sodium dodecyl sulfate mixed micelles investigated by small angle X-ray scattering. *Journal of Colloid and Interface Science*, **248**, 149-157. <https://doi.org/10.1006/jcis.2001.8164>
- Cudina, O., Brborić, J., Janković, I., Karljkić-Rajić, K. and Vladimirov, S., 2008. Study of valsartan interaction with micelles as a model system for biomembranes. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, **65**, 80-84.

- <https://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2008.03.002>
- Dakiky M, Manassra A, Kareem MA, Jumean F, and Khamis M. 2004. Acid alizarin violet interactions with surfactants: Ionization and thermodynamic parameters in buffered cationic, anionic and nonionic surfactant solutions. *Dyes and Pigments*, **63**, 101-113.
<https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2003.12.014>
- de Matos Alves Pinto, L., Malheiros, S. V., Lino, A. C., de Paula, E. and Perillo, M. A. 2006. Hydroxyzine, promethazine and thioridazine interaction with phospholipid monomolecular layers at the air-water interface. *Biophysical Chemistry*, **119**, 247–255.
<https://doi.org/10.1016/j.bpc.2005.09.006>
- Elworthy, P.H., Florence, A.T., Macfarlane, C.B. 1968. Solubilization by Surface-Active Agents. Chapman and Hall. London.
- Enache, M. and Volanschi, E. 2011. Spectral studies on the molecular interaction of anticancer drug mitoxantrone with CTAB micelles. *Journal of Pharmaceutical Sciences*, **100**, 558–565.
<https://doi.org/10.1002/jps.22289>
- Erdinç, N., Göktürk, S. and Tunçay, M. 2004. Interaction of epirubicin HCl with surfactants: effect of NaCl and glucose. *Journal of Pharmaceutical Sciences*, **93**, 1566–1576.
<https://doi.org/10.1002/jps.20056>
- Göktürk S, Talman R.Y, Erdinç N and Tunçay M. 2006. Solution behaviour of rivonal in micellar environments. *Spectroscopy Letters*, **39**, 357-372.
<http://dx.doi.org/10.1080/00387010600803599>
- Göktürk, S. and Tunçay, M. 2003. Spectral studies of safranin-O in different surfactant solutions. *Spectrochimica Acta, Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, **59**, 1857–1866.
[https://doi.org/10.1016/S1386-1425\(02\)00418-3](https://doi.org/10.1016/S1386-1425(02)00418-3)
- Khan, A. M. and Shah, S. S. 2009. Fluorescence spectra behavior of ciprofloxacin HCl in aqueous medium and its interaction with sodium dodecyl sulfate. *Journal of Dispersion Science and Technology*, **30**, 997-1002.
<https://doi.org/10.1080/01932690802701523>
- Lazaro, G. S., Meneses, A. L., de Macedo, O. F. L., Gimenez, I. D., da Costa, N. B., Barreto, L. S. and Almeida, L. E. 2008. Interaction of pyrimethamine and sulfadiazine with ionic and neutral micelles: Electronic absorption and fluorescence studies. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **324**, 98-104.
<https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2008.04.002>
- Louro S.R.W, Nascimento O.R and Tabak M. 1994. Charge-dependent and pH-dependent binding sites for dibucaine in ionic micelles: A fluorescence study. *Biochimica et Biophysica Acta*, **1190**, 319-328.
[https://doi.org/10.1016/0005-2736\(94\)90090-6](https://doi.org/10.1016/0005-2736(94)90090-6)
- Ovung, A., Bhattacharyya, J. 2021. Sulfonamide drugs: structure, antibacterial property, toxicity, and biophysical interactions. *Biophysical Reviews*, **13**, 259–272.
<https://doi.org/10.1007/s12551-021-00795-9>
- Park, S. H. and Choi, H. K. 2006. The effects of surfactants on the dissolution profiles of poorly water-soluble acidic drugs. *International Journal of Pharmaceutics*, **321**, 35–41.
<https://doi.org/10.1016/j.ijpharm.2006.05.004>
- Rangel-Yagui, C. O., Pessoa, A., Jr, Tavares, L. C. 2005. Micellar solubilization of drugs. *Journal of Pharmacy & Pharmaceutical Sciences*, **8**, 147–165.
<https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/16124926/>
- Rosen, M.J. 1978. Surfactants and Interfacial Phenomena. 1st ed. John Wiley and Sons, USA.
- Strickley R. G. 2004. Solubilizing excipients in oral and injectable formulations. *Pharmaceutical Research*, **21**, 201–230.
<https://doi.org/10.1023/B:PHAM.0000016235.32639.23>
- Tabak, M. and Borisevitch, I. E. 1992. Interaction of dipyrindamole with micelles of lysophosphatidylcholine and with bovine serum albumin: fluorescence studies. *Biochimica et Biophysica Acta*, **1116**, 241–249.
[https://doi.org/10.1016/0304-4165\(92\)90017-O](https://doi.org/10.1016/0304-4165(92)90017-O)

Kinazolin-4(3H)-on Halkası İçeren Fenollerin Sentezi ve Antioksidan Aktivitelerinin İncelenmesi

*Makale Bilgisi / Article Info

Alındı/Received: 16.07.2024

Kabul/Accepted: 09.11.2024

Yayımlandı/Published: xx.xx.xxxx

Synthesis of Phenols Containing Quinazolin-4(3H)-one Ring and Investigation of Their Antioxidant Activities

Feyzi Sinan TOKALI^{1*} , Parham TASLIMI² 

¹ Kafkas Üniversitesi, Kars Meslek Yüksekokulu, Malzeme ve Malzeme İşleme Teknolojileri Bölümü, Kars, Türkiye

² Bartın Üniversitesi, Fen Fakültesi, Biyoteknoloji Bölümü, Bartın, Türkiye



© Afyon Kocatepe Üniversitesi

© 2025 The Authors | Creative Commons Attribution-NonCommercial 4.0 (CC BY-NC) International License

Öz

Bu çalışmada azot içeren altı üyeli heterosiklik bileşiklerin önemli bir bölümünü temsil eden kinazolin-4(3H)-on sınıfına ait dört adet bileşik (1-4) sentezlenmiş ve yapıları FTIR, NMR (¹H ve ¹³C) ve HRMS spektroskopisi teknikleri kullanılarak karakterize edilmiştir. Uygulama olarak sentezlenen bileşiklerin antioksidan aktiviteleri Fe³⁺-Fe²⁺ İndirgeme Kapasitesi, Cu²⁺-Cu⁺ İndirgeme Kapasitesi, DPPH (1,1-Difenil 2-pikril hidrazil) Serbest Radikalı Süpürme Aktivitesi ve ABTS (2,2-Azino-bis (3-etilbenzo-tiyazolin-6-sülfonik asit) Radikalı Süpürme Aktivitesi yöntemleri kullanılarak incelenmiştir. Bileşiklerin antioksidan aktiviteleri standart antioksidanlar olan BHA, BHT, α-Tokoferol ve Trolox'a karşı değerlendirilmiştir. Çalışmadan elde edilen bulgular 2-Metil-3-(2,3,4-trihidroksibenzenamino)kinazolin-4(3H)-on (4) bileşiğinin Fe³⁺-Fe²⁺ İndirgeme ve Cu²⁺-Cu⁺ İndirgeme aktivitelerinin sırasıyla 2.163 ve 1.663 absorbans değeriyle bütün standartlardan daha iyi olduğunu göstermiştir. Yine 4 bileşiği IC₅₀: 12.64 µg/mL değeriyle α-Tokoferol'den daha güçlü DPPH radikali giderme aktivitesine sahipken IC₅₀: 10.40 µg/mL değeriyle α-Tokoferol ile kıyaslanabilir ABTS giderme aktivitesine sahiptir.

Anahtar Kelimeler: Kinazolin-4(3H)-on; Antioksidan; Sentez; NMR; DPPH; Kuprak.

Abstract

In this study, four compounds (1-4) belonging to the quinazolin-4(3H)-one class, which represents a significant part of nitrogen-containing six-membered heterocyclic compounds, were synthesized and their structures were characterized using FTIR, NMR (¹H and ¹³C) and HRMS spectroscopy techniques. As an application, the antioxidant activities of the synthesized compounds were examined using Fe³⁺-Fe²⁺ Reduction Capacity, Cu²⁺-Cu⁺ Reduction Capacity, DPPH (1,1-Diphenyl 2-picryl hydrazyl) Free Radical Scavenging Activity and ABTS (2,2-Azino-bis(3-ethylbenzo-thiazoline-6-sulfonic acid) Radical Scavenging Activity methods. The antioxidant activities of the compounds were evaluated against the standard antioxidants BHA, BHT, α-Tocopherol and Trolox. It has been shown that the Fe³⁺-Fe²⁺ Reduction and Cu²⁺-Cu⁺ Reduction activities of 2-Methyl-3-(2,3,4-trihydroxybenzylideneamino)quinazolin-4(3H)-one (4) are better than all standards with absorbance values of 2.163 and 1.663, respectively. While it has a stronger DPPH radical scavenging activity than α-Tocopherol with the IC₅₀: 10.40 µg/mL value, it has an ABTS scavenging activity comparable to α-Tocopherol with an IC₅₀: 10.40 µg/mL value.

Keywords: Quinazolin-4(3H)-one; Antioxidant; Synthesis; NMR; DPPH; Kuprac.

1. Giriş

Serbest radikaller orbitallerinde bir ya da daha fazla eşleşmemiş elektron bulduran atom ya da moleküllerdir. Bu eşleşmemiş elektronlar sebebiyle serbest radikaller kimyasal olarak çok reaktif bileşiklerdir ve kararlı hale gelebilmek için ortamda bulunan diğer moleküllerden elektron kopararak yeni serbest radikaller meydana getirme ve bir zincir reaksiyonu oluşturma eğilimindedirler (Soliman vd. 2020). Vücutta serbest radikallerin normalden fazla üretilmesi veya antioksidan savunma sistemlerinin bu radikalleri etkili bir şekilde dengeleyememesi sonucunda serbest radikaller hücrelerde ve dokularda hasara neden olur ve bu durum oksidatif stres olarak bilinir. Oksidatif stresin birçok

kaynağı vardır. Bunlar arasında çevresel faktörler (hava kirliliği, sigara dumanı, UV ışınları, radyasyon), aşırı alkol tüketimi, yüksek yağlı ve işlenmiş gıdalarla beslenme, maruz kalınan kimyasallar, enfeksiyonlar ve hatta vücuttaki normal metabolik süreçlerde oluşan serbest radikaller yer alır (Al-Salahi vd. 2019). Oksidatif stresin canlı organizmalar üzerinde birçok olumsuz etkisi vardır. Hücre zarlarında hasar, protein ve DNA deformasyonları, enflamasyon süreçlerinin artması, mitokondriyal fonksiyon bozuklukları ve hatta hücre ölümü gibi durumlar oksidatif stresin etkileri arasında gösterilebilir. Bu süreçlerin uzun vadeli sonuçları, yaşlanma sürecinin hızlanması, kalp hastalıkları, alzheimer ve kanser gibi hastalıklarla ilişkilendirilmiştir (Gürsoy-Kol vd. 2016).

Antioksidanlar serbest radikalleri kararlı hale getirerek oksidatif stresin etkilerini azaltan bileşiklerdir ve bu hastalıklara karşı organizmanın savunma sisteminde önemli bir rol oynarlar. Doğal kaynaklardan ya da sentetik yollarla elde edilen fenoller, polifenoller ve flavonoidler antioksidan bileşiklerin önemli bir sınıfını temsil eder (Pele vd. 2023).

Kinazolinler ve doymuş türevleri olan kinazolinonlar azot içeren altı üyeli heterohalkalı bileşiklerin önemli bir sınıfını temsil eder. Doğal kaynaklardan ya da sentez yoluyla elde edilen birçok kinazolinon türevi çeşitli hastalıkların tedavisinde kullanılan ilaçların yapısında doğrudan bulunmaktadır (He vd. 2017). Gösterdiği biyolojik aktivitelerin çeşitliliği ve kolay ulaşılabilirliği kinazolin-4(3H)-onları diğer türevlerden bir adım öne çıkarmıştır. Öyle ki literatürde kinazolin ve kinazolinonlarla ilgili yapılan çalışmaların büyük bir bölümü kinazolin-4(3H)-onların antikanser (Mahdy vd. 2020, Tokalı vd. 2023a), antibakteriyel ve antifungal (Mostafavi vd. 2019, Peng vd. 2021), antikonvülsan (Patel vd. 2016), antikolinergik (Tokalı vd. 2021, Tokalı vd. 2023b), antiviral (Gao vd. 2007), antidiyabetik (Tokalı 2022, Tokalı vd. 2023c), antileishmanial (Romero vd. 2019, Prinsloo vd. 2021), antienflamatuar (Farag vd. 2015), antiglokom (Tokalı vd. 2023d, Tokalı vd. 2023e), antihipertansif (Rahman vd. 2014), antihistaminik (Alagarsamy vd. 2013) ve antioksidan (Al-Salahi vd. 2019, Soliman vd. 2020, Mravljak vd. 2021, Pele vd. 2022, Kuntikana vd. 2016) özellikleri ile ilgilidir.

Yeni antioksidan ajanların keşfi oksidatif stresin sebep olduğu hastalıklarla mücadelede güncel yaklaşımlardan biridir. Bu sebeple bu çalışma kapsamında zaten çok geniş yelpazede biyolojik aktivitelere sahip olan kinazolin-4(3H)-on halkası antioksidan aktivitesinin artırılması amacıyla çeşitli fenolik ve polifenolik yapılarla türevlendirilmiş ve elde edilen bileşiklerin antioksidan aktiviteleri incelenmiştir.

2. Materyal ve Metot

2.1. Sentez

Sentez çalışmasında kullanılan başlangıç kimyasalları ve çözücüler çeşitli yerli ve yabancı firmalardan tedarik edildi. Erime noktaları WRS-2A Microprocessor Erime Noktası Cihazında tayin edildi ve farklı bir cihazla doğrulandı. Bileşiklerin ¹H NMR spektrumları Bruker (400 MHz) ve ¹³C NMR spektrumları Bruker (100 MHz) spektrometresinde kaydedildi. Kimyasal kaymalar, tetrametilsilana (TMS) (δ 0.00 singlet) göre ppm cinsinden δ olarak rapor edildi. Çözücü olarak dötero dimetil sülfoksit (DMSO-*d*₆) ya da dötero kloroform (CDCl₃) kullanıldı. HRMS spektrumları Agilent 6530 Accurate-

Mass spektrometresinde alındı ve çözücü olarak asetonitril kullanıldı.

2.1.1. 3-Amino-2-metilkinazolin-4(3H)-on bileşiğinin sentezi

Metil antranilat (10 mmol) diklorometan (20 mL) içerisinde çözüldü ve bu çözeltiye sodyum bikarbonat (20 mmol) eklenerek bir buz banyosuna yerleştirilip ve yirmi dakika karıştırıldı. Bu karışımın üzerine asetil klorürün (10 mmol) diklorometandaki çözeltisi (10 mL) damla damla ilave edildi ve karışım oda sıcaklığına getirilerek bir saat karıştırıldı. Reaksiyon tamamlandıktan sonra karışım bir filtre kağıdından süzülde ve çözücü düşük basınçta uzaklaştırıldı. Ham ürün etanolde (30 mL) çözüldü ve üzerine hidrazin hidrat (25 mmol) eklenerek geri soğutucu altında dört saat kaynatıldı. Reaksiyon tamamlandıktan sonra karışım oda sıcaklığına getirildi ve oluşan beyaz kristaller süzülerek açık havada kurutuldu. Verim: 89%, en: 150-152 °C. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 8.22 (d, *J* = 8.0 Hz, 1H, ArH), 7.73 (t, *J* = 7.7 Hz, 1H, ArH), 7.63 (d, *J* = 8.2 Hz, 1H, ArH), 7.44 (t, *J* = 7.5 Hz, 1H, ArH), 4.92 (s, 2H, NH₂), 2.70 (s, 3H, CH₃). ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) δ 161.6, 155.4, 147.0, 134.3, 127.0, 126.5, 126.27, 120.1, 22.2.

2.1.2. 1-4 Bileşiklerinin sentezi

3-Amino-2-metilkinazolin-4(3H)-on (2 mmol) bileşiği glasiyel asetik asit (5 mL) içerisinde çözüldü ve bu çözeltiye uygun fenolik aldehit (2 mmol) eklenerek geri soğutucu altında bir saat kaynatıldı. Reaksiyon tamamlandıktan sonra çözücü uzaklaştırıldı ve oluşan ham ürün etanolden kristallendirildi.

3-(4-Hidroksi-3-nitrobenzilidenamino)-2-metilkinazolin-4(3H)-on (1): Sarı katı, verim 88%, en: 248-250 °C. FTIR (cm⁻¹): ν_{max} 3255 (OH), 3070 (aromatik C-H), 1673 (C=O), 1603 (N=CH), 1532 ve 1375 (NO₂). ¹H NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ 8.96 (s, 1H, N=CH), 8.45 (s, 1H, ArH), 8.14 (s, 2H, ArH), 7.81 (s, 1H, ArH), 7.64 (d, *J* = 7.2 Hz, 1H, ArH), 7.51 (s, 1H, ArH), 7.32 (d, *J* = 7.9 Hz, 1H, ArH), 2.52 (s, 3H, CH₃). ¹³C NMR (101 MHz, DMSO-*d*₆) δ 166.7, 157.4, 155.4, 153.4, 146.2, 137.3, 134.3, 134.0, 126.7, 126.6, 126.5, 126.3, 123.6, 120.9, 120.0, 22.2. HRMS (Q-TOF) *m/z*: C₁₆H₁₂N₄O₄[M+H]⁺ için hesaplanan 325.0937; bulunan 325.0934.

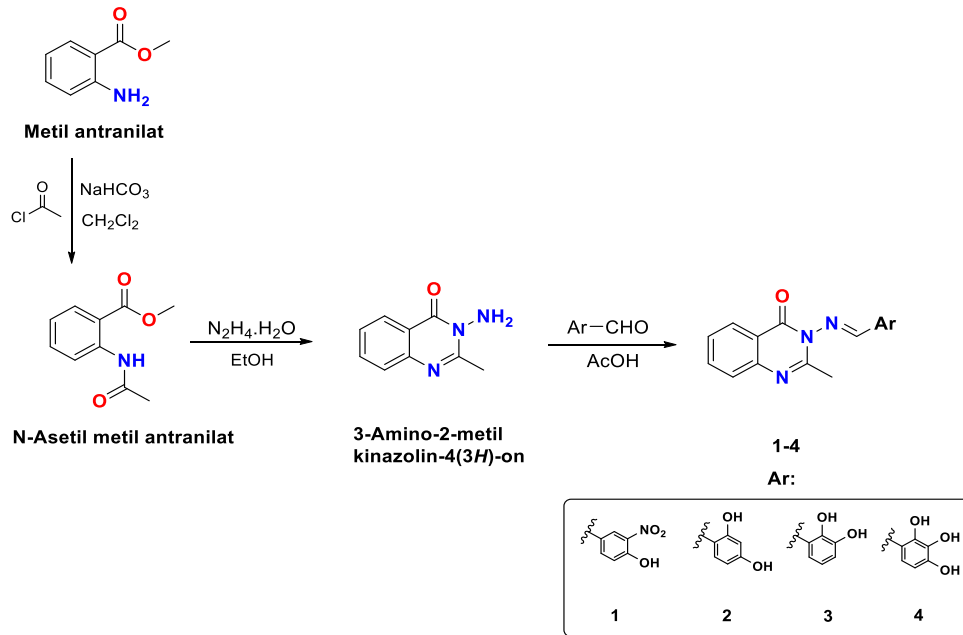
3-(2,4-Dihidroksibenzilidenamino)-2-metilkinazolin-4(3H)-on (2): Sarı katı, verim 93%, en: 226-228 °C. FTIR (cm⁻¹): ν_{max} 3232 (OH), 3071 (aromatik C-H), 1660 (C=O), 1595 (N=CH). ¹H NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ 10.62 (brs, 1H, OH), 10.39 (brs, 1H, OH), 8.87 (s, 1H, N=CH), 8.14 (d, *J* = 9.0 Hz, 1H, ArH), 7.81 (t, *J* = 8.4 Hz, 1H, ArH), 7.71 (d, *J* = 8.5 Hz, 1H, ArH), 7.65 (d, *J* = 8.0 Hz, 1H, ArH), 7.51 (t, *J* = 7.9 Hz, 1H, ArH), 6.53 – 6.38 (m, 2H, ArH), 2.49 (s, 3H, CH₃). ¹³C NMR (100 MHz, DMSO-*d*₆) δ 167.8, 163.3, 160.8,

157.6, 153.4, 146.4, 134.1, 131.0, 126.7, 126.5, 126.1, 121.00, 109.8, 108.6, 102.5, 22.2. HRMS (Q-TOF) m/z: $C_{16}H_{13}N_3O_3$ [M+H]⁺ için hesaplanan 296.1035; bulunan 296.1030.

3-(2,3-Dihidroksibenzilidenamino)-2-metilkinazolin-4(3H)-on (3): Sarı katı, verim 92%, en: 222-224 °C. FTIR (cm⁻¹): ν_{max} 3264 (OH), 3089 (aromatik C-H), 1662 (C=O), 1587 (N=CH). ¹H NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ 9.83 (brs, 2H, OH), 9.11 (s, 1H, N=CH), 8.15 (d, *J* = 9.0 Hz, 1H, ArH), 7.82 (t, *J* = 6.9 Hz, 1H, ArH), 7.66 (d, *J* = 8.0 Hz, 1H, ArH), 7.52 (t, *J* = 7.2 Hz, 1H, ArH), 7.34 (d, *J* = 9.2 Hz, 1H, ArH), 7.04 (d, *J* = 9.2 Hz, 1H, ArH), 6.83 (t, *J* = 7.8 Hz, 1H, ArH), 2.52 (s, 3H, CH₃). ¹³C NMR (100 MHz, DMSO-*d*₆) δ 168.1, 157.5, 153.3, 147.7, 146.3, 146.0, 134.3, 126.7, 126.6, 126.2, 121.0, 119.5, 119.4, 119.0, 118.5, 22.2. HRMS (Q-

TOF) m/z: $C_{16}H_{13}N_3O_3$ [M+H]⁺ için hesaplanan 296.1035; bulunan 296.1025.

2-Metil-3-(2,3,4-trihidroksibenzilidenamino)kinazolin-4(3H)-on (4): Sarı katı, verim 90%, en: 211-213 °C. FTIR (cm⁻¹): ν_{max} 3405 (OH), 3078 (aromatik C-H), 1681 (C=O), 1592 (N=CH). ¹H NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ 10.35 (brs, 1H, OH), 10.10 (brs, 1H, OH), 8.87 (s, 1H, N=CH), 8.78 (brs, 1H, OH), 8.15 (d, *J* = 9.2 Hz, 1H, ArH), 7.82 (t, *J* = 6.9 Hz, 1H, ArH), 7.66 (d, *J* = 7.9 Hz, 1H, ArH), 7.52 (t, *J* = 8.0 Hz, 1H, ArH), 7.15 (d, *J* = 8.6 Hz, 1H, ArH), 6.54 (d, *J* = 8.6 Hz, 1H, ArH), 2.51 (s, 3H, CH₃). ¹³C NMR (100 MHz, DMSO-*d*₆) δ 170.0, 157.6, 153.2, 151.3, 149.1, 146.3, 134.2, 132.8, 126.7, 126.5, 126.2, 122.0, 120.9, 110.2, 108.4, 22.2. HRMS (Q-TOF) m/z: $C_{16}H_{13}N_3O_4$ [M+H]⁺ için hesaplanan 312.0984; bulunan 312.0979.



Şekil 1. 1-4 Bileşiklerinin sentez şeması

2.2. Antioksidan aktivite

2.2.1. Fe³⁺-Fe²⁺ İndirgeme gücü

Bileşiklerin Fe³⁺-Fe²⁺ indirgeme gücü tayini Oyaizu metoduna göre yapıldı (Oyaizu 1986). Absorbanslardaki artış antioksidan aktivite ile doğru orantılıdır.

2.2.2. Cu²⁺-Cu⁺ İndirgeme kapasitesi

Bileşiklerin Cu²⁺ indirgeme aktiviteleri Kuprak metoduna göre yapıldı (Apak vd. 2004). Absorbanslardaki artış antioksidan aktivite ile doğru orantılıdır.

2.2.3. 1,1-Difenil 2-pikril hidrazil (DPPH) serbest radikalleri giderme aktivitesi

Bileşiklerin DPPH serbest radikal giderme aktivitesi ölçümünde Blois metodu kullanıldı (Blois 1958). Kontrol olarak, 3 mL etanol ve 1 mL DPPH* çözeltisi kullanıldı.

2.2.4. 2,2-Azino-bis (3-etilbenzo-tiyazolin-6-sülfonik asit) (ABTS) radikali giderme aktivitesi

Bileşiklerin ABTS radikali giderme aktivitesi Re vd. (1999)'a göre belirlendi.

3. Bulgular

3.1. Sentez

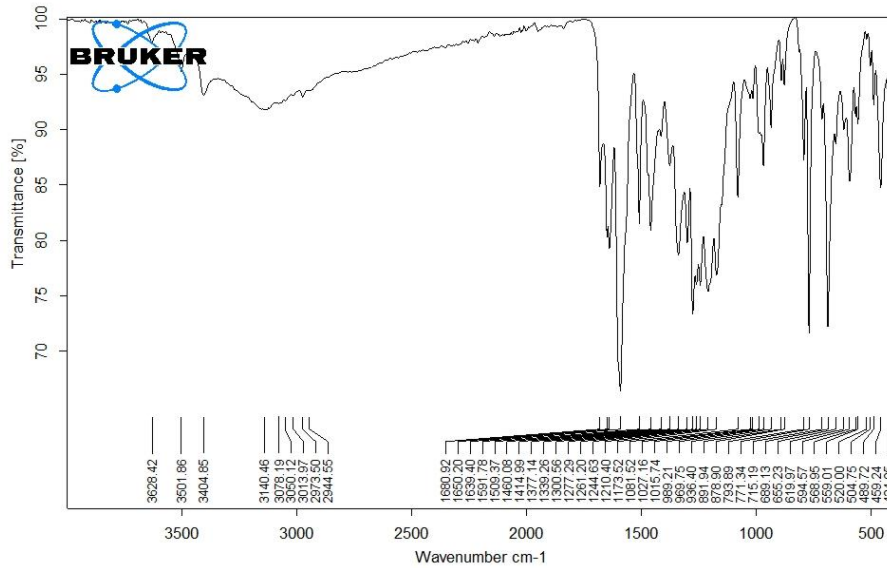
Bu çalışmada antioksidan aktiviteleri incelenmek üzere yapısında kinazolin-4(3H)-on halkası bulunan dört adet fenolik bileşik sentezlenmiştir. Bu amaçla öncelikle 2-metilkinazolin-4(3H)-on bileşiği metil antraniltan başlanarak iki basamakta sentezlenmiştir. Daha sonra bu bileşik 4-hidroksi-3-nitrobenzaldehit, 2,4-dihidroksibenzaldehit, 2,3-dihidroksibenzaldehit ve 2,3,4-trihidroksibenzaldehit ile ayrı ayrı muamele edilerek hedef bileşikler (1-4) mükemmel verimlerle (88-93%) elde edilmiştir (Şekil 1).

Sentezlenen bileşiklerin FTIR spektrumlarında fenolik OH gruplarının 3405 – 3232 cm^{-1} aralığında geniş bir gerilme bandı verdiği görülmektedir. Kinazolin halkasının karbonil grubuna ait şiddetli gerilme bantları 1681 – 1660 cm^{-1} aralığında gözlemlenmiştir. Karakteristik imin (N=CH) gerilmeleri 1603 – 1587 cm^{-1} aralığında çıkmıştır (Tokalı vd. 2024). Ayrıca 1 bileşiğinde bulunan nitro (NO_2) grubuna ait asimetrik ve simetrik eğilme bantları sırasıyla 1532 ve 1375 cm^{-1} 'de görülmektedir (Tokalı vd. 2023f).

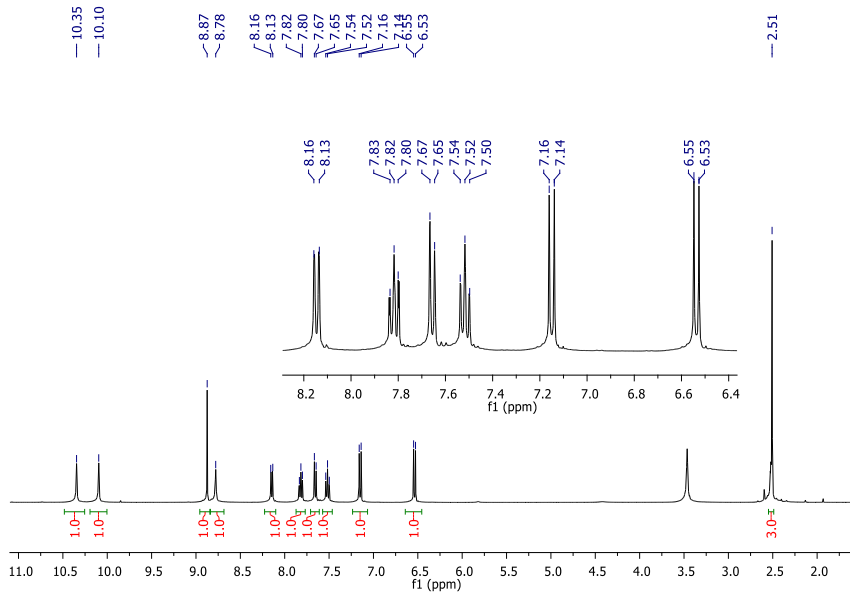
1-4 Bileşiklerinin ^1H NMR spektrumları incelendiğinde; fenolik OH protonlarının δ 10.62 – 8.78 ppm'de geniş singlet olarak çıktığı ve N=CH protonlarının ise δ 9.11 – 8.87 ppm aralığında birer singlet olarak rezonans olduğu görülmektedir. Aromatik protonların kimyasal çevrelerine göre dublet, triplet veya multipler olarak δ 8.15 – 6.38 ppm'de çıktığı gözlemlenmektedir. Son olarak kinazolin-4(3H)-on halkasının 2 pozisyonundaki metil protonları δ

2.52 – 2.49 ppm aralığında gözlemlenmiştir. Kimyasal kaymalar, integrasyonlar ve yarılmalar moleküllerin yapılarıyla ve literatürle tamamen uyum içindedir (Tokalı vd. 2023g).

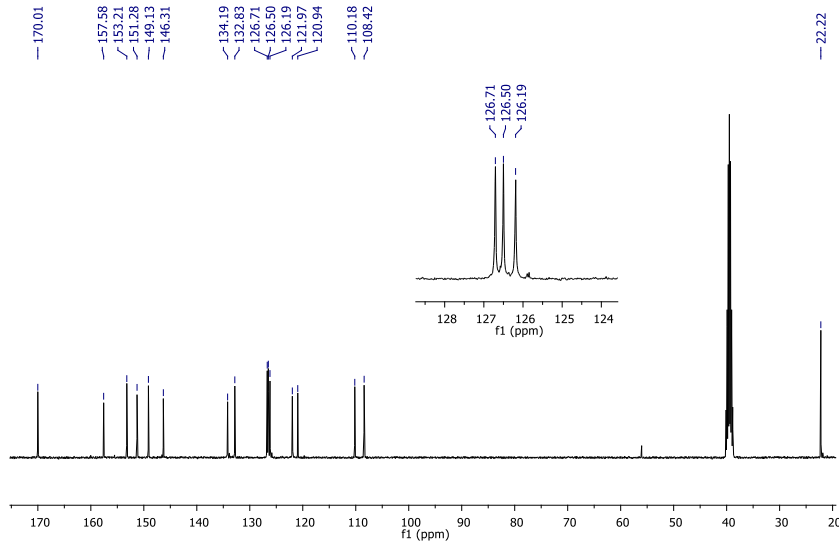
Sentezlenen bileşiklerin ^{13}C NMR spektrumlarına bakıldığında; HC=N karbonlarının δ 170.0 – 166.7 ppm aralığında rezonans olduğu görülmektedir. Kinazolin-4(3H)-on halkasındaki C=O ve C=N karbonlarının sırasıyla δ 157.6 – 157.4 ppm ve δ 155.4 – 153.2 ppm'de çıktığı gözlemlenmiştir. Aromatik karbonların δ 163.3 – 102.5 ppm aralığında sinyal verdiği gözlemlenmiştir. Kinazolin-4(3H)-on halkasının 2 pozisyonundaki metil karbonları ise tüm bileşiklerde δ 22.2 ppm'de rezonans olmuşlardır. Kimyasal kaymalar ve pik sayıları bileşiklerin yapılarıyla ve literatürle uyumludurlar (Tokalı vd. 2023g). Sentezlenen bileşikler temsilen 4 bileşiğinin FTIR, ^1H NMR ve ^{13}C NMR spektrumları sırasıyla Şekil 2-4'te verilmiştir.



Şekil 2. 4 Bileşiğinin FTIR spektrumu



Şekil 3. 4 Bileşiğinin ^1H NMR spektrumu

Şekil 4. 4 Bileşiğinin ¹³C NMR spektrumu

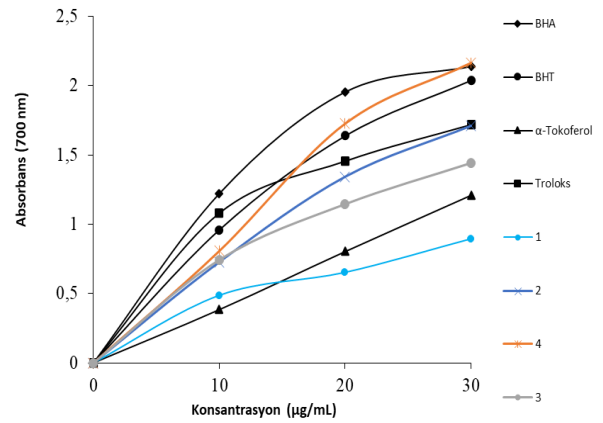
2.2. Antioksidan aktivite

Bileşiklerin antioksidan aktiviteleri Fe³⁺-Fe²⁺ indirgeme Kapasitesi, Cu²⁺-Cu⁺ indirgeme Kapasitesi, DPPH (1,1-Difenil 2-pikril hidrazil) Serbest Radikali Süpürme Aktivitesi ve ABTS (2,2-Azino-bis (3-etilbenzo-tiyazolin-6-sülfonik asit) Radikali Süpürme Aktivitesi yöntemleri kullanılarak incelenmiştir. Bileşiklerin antioksidan aktiviteleri standart antioksidanlar olan BHA, BHT, α-Tokoferol ve Trolox'a karşı değerlendirilmiştir.

Bileşiklerin Fe³⁺-Fe²⁺ indirgeme kapasitelerine ait bulgular Çizelge 1'de verilmiştir. Buna göre yapısında bir adet OH bulunduran 1 bileşiği 0.895 absorbans değeriyle standart antioksidanlardan daha düşük indirgeme kapasitesine sahiptir. 2 ve 3 bileşleri α-Tokoferol'den daha etkili bir indirgeme ajanıyken 3 bileşiği Troloxla kıyaslanabilir bir absorbans değerine sahiptir (1.709). 4 Bileşiği Fe³⁺-Fe²⁺ indirgeme gücü en fazla olan bileşik olarak öne çıkmaktadır (2.163) ve standart bileşiklerin tamamından daha etkili bir indirgeme potansiyeline sahiptir. Bileşiklerin Fe³⁺-Fe²⁺ indirgeme kapasitesi grafiği Şekil 4'te görülmektedir.

Çizelge 1. Bileşiklerin Fe³⁺-Fe²⁺ ve Cu²⁺-Cu⁺ indirgeme aktiviteleri

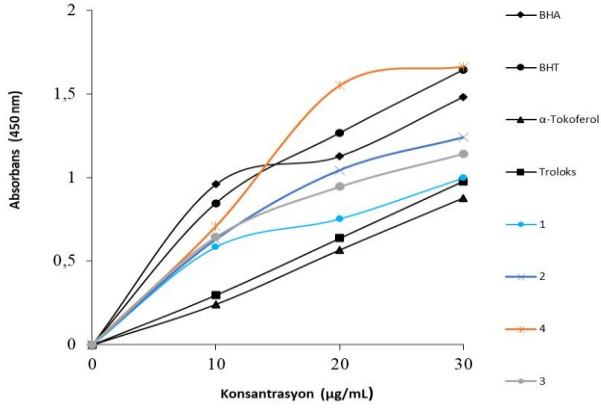
Bileşikler	Fe ³⁺ -Fe ²⁺		Cu ²⁺ -Cu ⁺	
	λ ₇₀₀	λ ₄₅₀	λ ₇₀₀	λ ₄₅₀
BHA	2.135	1.481		
BHT	2.037	1.642		
α-Tokoferol	1.211	0.878		
Trolox	1.719	0.977		
1	0.895	0.997		
2	1.709	1.239		
3	1.442	1.143		
4	2.163	1.663		

Şekil 4. 1-4 Bileşiklerinin Fe³⁺-Fe²⁺ indirgeme kapasitesi grafiği

Cu²⁺-Cu⁺ indirgeme kapasitesine ait absorbans değerleri de Çizelge 1'de görülmektedir. Fe³⁺-Fe²⁺ indirgeme kapasitesinde olduğu gibi burada da 1 bileşiği sentezlenen bileşikler içerisinde en düşük absorbans değerine sahip bileşiktir. Ancak buna rağmen 0.997 absorbans değeriyle α-Tokoferol ve Trolox'dan daha güçlü Cu²⁺-Cu⁺ indirgeme kapasitesine sahiptir. Bileşik 2 ve 3'ün absorbans değerleri 1'den daha iyi olmasına karşın bu bileşikler standart antioksidanlar BHT ve BHA'dan daha düşük indirgeme kapasitesine sahiptir. Fe³⁺-Fe²⁺ indirgeme kapasitesinde olduğu gibi burada da yine 4 bileşiği en etkili bileşiktir. 1.663 absorbans değeriyle standart antioksidanların tamamından daha güçlü Cu²⁺-Cu⁺ indirgeme kapasitesine sahiptir. 1-4 bileşiklerinin Cu²⁺-Cu⁺ indirgeme kapasitesi grafiği Şekil 5'te görülmektedir.

Sentezlenen bileşiklerin DPPH radikali süpürme aktivitelerine bakıldığında 1 bileşiğinin IC₅₀: 32.58 µg/mL değeriyle standart antioksidanlardan çok daha düşük süpürme aktivitesine sahip olduğu görülmektedir (Çizelge 2). Bileşik 2 ve 3'ün aktiviteleri α-Tokoferol ile

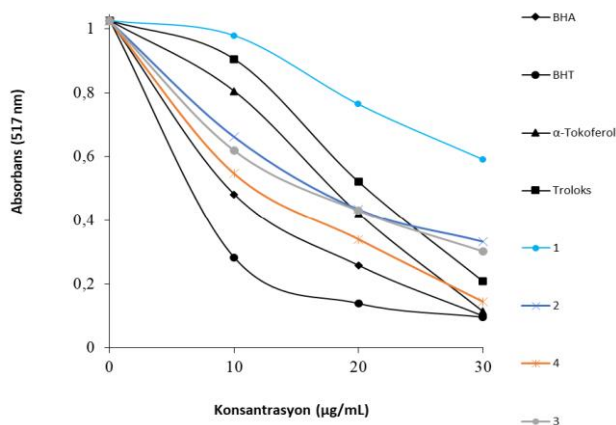
kıyaslanabilecek seviyededir (IC_{50} : 16.03 $\mu\text{g/mL}$ ve IC_{50} : 18.03 $\mu\text{g/mL}$). Bu yöntemde de 4 bileşiği serideki en aktif bileşik olarak öne çıkmıştır. 4 Bileşiği IC_{50} : 12.64 $\mu\text{g/mL}$ değeriyle α -Tokoferol'den daha güçlü DPPH radikali süpürme aktivitesine sahipken aktivitesi BHA ve BHT ile kıyaslanabilecek seviyededir. Ayrıca bileşiklerin DPPH radikali süpürme kapasitesi grafiği Şekil 6'da sunulmuştur.



Şekil 5. 1-4 Bileşiklerinin Cu^{2+} - Cu^+ indirgeme kapasitesi grafiği

Çizelge 2. Bileşiklerin DPPH* ve ABTS** süpürme aktiviteleri

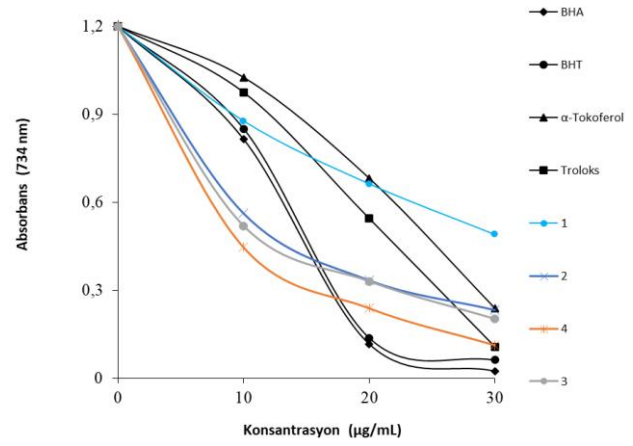
Bileşikler	DPPH* IC_{50}	ABTS** IC_{50}
BHA	10.66	8.07
BHT	11.01	7.16
α -Tokoferol	15.37	10.12
Trolox	9.83	6.28
1	32.58	26.62
2	16.03	14.66
3	18.03	15.81
4	12.64	10.40



Şekil 6. 1-4 Bileşiklerinin DPPH radikali süpürme kapasitesi grafiği

Son olarak bileşiklerin ABTS** radikali giderme aktiviteleri incelendiğinde, yine 1 bileşiğinin IC_{50} : 26.62 $\mu\text{g/mL}$ değeriyle standart antioksidanlardan çok daha düşük aktiviteye sahip olduğu görülmektedir (Çizelge 2). Bileşik 2 ve 3'ün aktiviteleri 1 bileşiğinden daha iyi olsa da bu bileşiklerin standart antioksidanlardan daha düşük ABTS** radikali süpürme aktivitesine sahip olduğu

anlaşılmaktadır. Diğer yöntemlerde olduğu gibi bu yöntemde de serinin en aktif bileşiği 4 bileşiğidir. Öyle ki IC_{50} : 10.40 $\mu\text{g/mL}$ değeriyle α -Tokoferol ile kıyaslanabilecek seviyededir. Bileşiklerin ABTS** radikali süpürme kapasitesi grafiği Şekil 7'de sunulmuştur.



Şekil 7. 1-4 Bileşiklerinin ABTS** radikali süpürme kapasitesi grafiği

4. Sonuçlar ve Tartışma

Bu çalışmada antioksidan aktiviteleri incelenmek amacıyla yapısında kinazolin-4(3H)-on halkası bulunan 4 adet fenolik/polifenolik bileşik sentezlenmiş ve bu bileşiklerin yapıları FTIR, ^1H NMR, ^{13}C NMR ve HRMS (QTOF) spektroskopileri kullanılarak doğrulanmıştır. Kullanılan spektroskopik tekniklerden elde edilen verilerin tamamı sentezlenen bileşiklerin yapıları ve benzer bileşiklerin literatürdeki verileriyle uyum içerisindedir. Bileşiklerin yapıları doğrulandıktan sonra antioksidan aktiviteleri dört farklı metotla (Fe^{3+} - Fe^{2+} İndirgeme Kapasitesi, Cu^{2+} - Cu^+ İndirgeme Kapasitesi, DPPH Serbest Radikali Süpürme Aktivitesi ve ABTS Radikali Süpürme Aktivitesi) *in vitro* incelenmiştir.

Fenolik/polifenolik bileşiklerin yüksek antioksidan aktiviteleri literatürdeki birçok çalışmayla kanıtlanmıştır. Bu yüzden sentez çalışmasında bileşiklerdeki OH gruplarının antioksidan aktiviteye etkisini incelemek amacıyla OH grupları sistematik bir şekilde artırılmıştır. 1 Bileşiği yapısında bir adet, 2 ve 3 bileşikleri iki adet ve 4 bileşiği üç adet OH grubu bulundurmaktadır. Bileşiklerin yapılarıyla aktiviteleri arasındaki ilişki incelendiğinde, yapısında bir adet OH grubu bulunduran 1 bileşiğinin kullanılan tüm yöntemlerde en az aktiviteye sahip bileşik olduğu görülmüştür. Yapısında iki adet OH grubu bulunduran 2 ve 3 bileşiklerinin aktiviteleri tüm yöntemlerde genel olarak birbirine yakın olsa da benziliden kısmının 2 ve 4 pozisyonunda iki OH bulunduran 2 bileşiği 2 ve 3 pozisyonunda iki OH bulunduran 3 bileşiğinden bir adım öndedir. Benziliden kısmının 2, 3 ve 4 pozisyonunda üç adet OH bulunduran 4

bileşiği ise kullanılan tüm yöntemlerde serideki en aktif bileşik olarak öne çıkmıştır. Bileşiklerde fenolik kısımların sayısı arttıkça aktivitenin de arttığı görülmektedir. Bunun yanında OH gruplarının pozisyonlarının da aktivite üzerine etkileri bulunmaktadır. Özellikle 4 pozisyonunda bulunan bir OH grubunun antioksidan aktivitede kritik bir rol oynadığı görülmektedir.

Sentezlenen bileşiklerin antioksidan aktiviteleri incelendiğinde, 4 bileşiğinin Fe³⁺-Fe²⁺ indirgeme gücünün standart antioksidanların tamamından daha yüksek olduğu bunun yanında 2 ve 3 bileşiklerinin ise α -Tokoferol ve Troloxdan daha etkili olduğu görülmüştür. Benzokinazolin-4(3H)-on'ların Fe³⁺-Fe²⁺ indirgeme kapasitesinin incelendiği benzer bir çalışmada bileşikler 3 pozisyonundan fenolik olmayan substituentlerle türevlendirilmiştir. Çalışmadan elde edilen sonuçlar sentezlenen bileşiklerin hiçbirinin standart bileşik BHT ile kıyaslanabilir aktiviteye sahip olmadığını ortaya koymuştur (Al-Salahi vd. 2019).

Cu²⁺-Cu⁺ indirgeme yönteminden elde edilen sonuçlar Fe³⁺-Fe²⁺ indirgeme sonuçlarıyla benzerdir. Burada da yine 4 bileşiği kullanılan standartlardan daha iyi indirgeme gücüne sahipken 2 ve 3 bileşikleri α -Tokoferol ve Troloxdan daha etkili Cu²⁺-Cu⁺ indirgeme ajanı olarak öne çıkmışlardır. Mravljak vd. tarafından yapılan bir çalışmada bir seri 2-aril kinazolin-4(3H)-on bileşiği sentezlenmiş Cu²⁺-Cu⁺ indirgeme kapasiteleri α -Tokoferol ve Trolox karşı değerlendirilmiştir. Serideki en etkili bileşik olan 2-(3-hidroksifenil)kinazolin-4(3H)-on'un standartlardan daha etkili olduğu bildirilmiştir (Mravljak vd. 2021). Ancak söz konusu çalışmada sentezlenen bileşikler daha güçlü Cu²⁺-Cu⁺ indirgeme potansiyeline sahip standartlar olan BHT ve BHA'ya karşı değerlendirilmemiştir.

Bileşiklerin DPPH serbest radikali süpürme aktiviteleri incelendiğinde, 2 ve 3'ün α -Tokoferol ile kıyaslanabilecek seviyede olduğu, 4 bileşiğinin ise α -Tokoferol'den daha güçlü, BHA ve BHT ile kıyaslanabilecek seviyede olduğu görülmüştür. Benzer bir çalışmada Soliman vd. sentezledikleri bir seri kinazolin-4(3H)-on türevinin DPPH radikali süpürme aktivitesini incelemişlerdir. Sentezlenen tüm bileşiklerin standart antioksidan olarak kullanılan askorbik asitten daha güçlü süpürme aktivitesine sahip olduğu raporlanmıştır (Soliman vd. 2020). Bu çalışmada standart antioksidan ajan olarak askorbik asit kullanılmış olup bileşiklerin BHT, BHA, α -Tokoferol ve Trolox gibi güçlü antioksidan standartlarla karşılaştırılması yapılmamıştır.

ABTS^{•+} radikali süpürme aktiviteleri incelendiğinde, burada da yine lider bileşik olarak 4 bileşiği öne çıkmıştır. 4 Bileşiği her ne kadar BHT, BHA ve Troloxdan daha düşük

aktiviteye sahip ise de α -Tokoferol ile kıyaslanabilecek seviyededir.

Çalışma kapsamında sentezlenen bileşiklerin genel olarak indirgeme gücü radikal süpürme kapasitelerinden daha fazladır. Öyle ki 4 bileşiği Fe³⁺-Fe²⁺ ve Cu²⁺-Cu⁺ indirgeme aktivitesi olarak bütün standartlardan daha güçlüyken radikal süpürme aktivitesinde standartlarla kıyaslanabilecek seviyededir.

Son olarak, bu çalışmada kinazolin-4(3H)-on halkası içeren fenolik bileşiklerin antioksidan aktiviteleri incelenmiştir. Elde edilen bulgular 4 bileşiğinin serideki en etkili bileşik olduğunu ortaya koymuştur. Bununla beraber sentezlenen bileşiklerin aktiviteleri *in vitro* değerlendirilmiştir. Bileşiğin antioksidan ajan olarak kullanılabilmesi için daha ileri araştırmaların uygulanması gerekmektedir. Daha ileri araştırmalar, bileşiğin etki mekanizmasının, farmakokinetik profilinin ve potansiyel yan etkilerinin belirlenmesini içermelidir. Bileşiğin etkili ve güvenli olduğu kanıtlanırsa yeni bir antioksidan ajan haline getirilebilir. Bu çalışmadan elde edilen sonuçların yeni antioksidan ajanların keşfinde bir ön çalışma olarak kullanılmasını umuyoruz.

Etik Standartlar Bildirgesi

Yazarlar tüm etik standartlara uyduklarını beyan ederler.

Yazarlık Katkı Beyanı

Yazar-1: Proje Yöneticisi, Araştırma, Deney, Yazma – orijinal taslak, Yazma/inceleme ve düzenleme

Yazar-2: Araştırma, Deney, Doğrulama, Metodoloji, Yazma – orijinal taslak, Yazma/inceleme ve düzenleme

Çıkar Çatışması Beyanı

Yazarların bu makalenin içeriğiyle ilgili olarak beyan edecekleri hiçbir çıkar çatışması yoktur.

Verilerin Kullanılabilirliği

Bu çalışma sırasında oluşturulan veya analiz edilen tüm veriler, yayınlanan bu makaleye dahil edilmiştir.

Teşekkür

Bu çalışma Kafkas Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinatörlüğü tarafından desteklenmiştir (Proje No: 2021-FM-69).

5. Kaynaklar

Al-Salahi, R., Taie, H.A.A., Bakheit, A.H., Marzouk, M., Almhazia, A.A., Herqash, R., Abuelizz, H.A., 2019. Antioxidant activities and molecular docking of 2-thioxobenzo[g]quinazoline derivatives. *Pharmacological Reports*, **71**, 695-700. <http://dx.doi.org/10.1016/j.pharep.2019.04.003>

Alagarsamy, V., Sundar, P.S., Gobinath, M., Nivedhitha, S., Parthiban, P., Shankar, D., Sulthana, M.T., Solomon, V.R., 2013. Synthesis of novel 2-phenyl-3-[2-(substituted amino)ethylamino]quinazolin-4(3H)-ones as a new class of H1-antihistaminic agents. *Medicinal Chemistry Research*, **22**, 2486-2492.

- <https://doi.org/10.1007/s00044-012-0243-3>
- Apak, R., Güçlü, K., Ozyürek, M., Karademir, S.E., 2004. Novel total antioxidant capacity index for dietary polyphenols and vitamins C and E, using their cupric ion reducing capability in the presence of neocuproine: CUPRAC method. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, **52**, 7970-7981. <https://doi.org/10.1021/jf048741x>
- Blois, M.S., 1958. Antioxidant Determinations by the Use of a Stable Free Radical. *Nature*, **181**, 1199-1200. <http://dx.doi.org/10.1038/1811199a0>
- Farag, D.B., Farag, N.A., Esmat, A., Abuelezz, S.A, Ibrahim, E.A., El-Ella, D.A.A., 2015. Synthesis, 3D pharmacophore, QSAR and docking studies of novel quinazoline derivatives with nitric oxide release moiety as preferential COX-2 inhibitors. *Medicinal Chemistry Communications*, **6**, 283-299. <https://doi.org/10.1039/C4MD00392F>
- Gao, X., Cai, X., Yan, K., Song, B., Gao, L., Chen, Z., 2007. Synthesis and Antiviral Bioactivities of 2-Aryl- or 2-Methyl-3-(substituted- Benzalamino)-4(3H)-quinazolinone Derivatives. *Molecules*, **12**, 2621-2642. <https://doi.org/10.3390/12122621>
- Gürsoy-Kol, Ö., Yüksek, H., Manap, S., Tokalı, F.S., 2016. Synthesis, Characterization, and Antioxidant Activities of Novel 1-(Morpholine-4-yl-Methyl)-3-Alkyl(Aryl)-4-[4-(Dimethylamino)-Benzylidenamino]-4,5-Dihydro-1H-1,2,4-Triazol-5-Ones. *Journal of the Turkish Chemical Society, Section A: Chemistry*, **3**, 105-120. <https://doi.org/10.18596/jotcsa.23635>
- He, D., Wang, M., Zhao, S., Shu, Y., Zeng, H., Xiao, C., Lu, C., Liu, Y., 2017. Pharmaceutical prospects of naturally occurring quinazolinone and its derivatives. *Fitoterapia*, **119**, 136-149. <http://dx.doi.org/10.1016/j.fitote.2017.05.001>
- Kuntikana, S., Bhat, C., Kongot, M., Bhat, S.I., Kumar, A., 2016. An Expedient Green Cascade Synthesis of 3-Arylideneaminoquinazolin-4(1H)-one Derivatives via 'Solvent Drop Grinding' and Their Antioxidant and DNA Protective Studies. *ChemistrySelect*, **1**, 1723-1728. <http://dx.doi.org/10.1002/slct.201600362>
- Mahdy, H.A., Ibrahim, M.K., Metwaly, A.M., Belal, A., Mehany, A.B.M., El-Gamal, K.M.A., El-Sharkawy, A., Elhendawy, M.A., Radwan, M.M., Elsohly, M.A., Eissa, I.H., 2020. Design, synthesis, molecular modeling, *in vivo* studies and anticancer evaluation of quinazolin-4(3H)-one derivatives as potential VEGFR-2 inhibitors and apoptosis inducers. *Bioorganic Chemistry*, **94**, 103422. <https://doi.org/10.1016/j.bioorg.2019.103422>
- Mostafavi, H., Islami, M.R., Kahabazzadeh, H., Khaleghi, M., 2019. Synthesis of New Quinazolin-4-(3H)-one Derivatives and Evaluation of Their Biological Activities. *ChemistrySelect*, **4**, 3169-3174. <https://doi.org/10.1002/slct.201803039>
- Mravljak, J., Slavec, L., Hrast, M., Sova, M., 2021. Synthesis and Evaluation of Antioxidant Properties of 2-Substituted Quinazolin-4(3H)-ones. *Molecules*, **26**, 6585. <https://doi.org/10.3390/molecules26216585>
- Oyaizu, M., 1986. Studies on Products of Browning Reactions: Antioxidative Activities of Product of Browning Reaction Prepared from Glucosamine. *Japan Journal of Nutrition*, **44**, 307-315. <http://dx.doi.org/10.5264/eiyogakuzashi.44.307>
- Patel, H.M., Noolvi, M.N., Shirkhedkar, A.A., Pardeshi, C.V., Surana, S.J., 2016. Anti-convulsant potential of quinazolinones, *RSC Advances*, **6**, 44435-44455. <https://doi.org/10.1039/C6RA01284A>
- Pele, R., Marc, G., Stana, A., Ionut, I., Nastasa, C., Tipericiu, B., Oniga, I., Pîrnu, A., Vlase, L., Oniga, O., 2022. Synthesis of New Phenolic Derivatives of Quinazolin-4(3H)-One as Potential Antioxidant Agents-In Vitro Evaluation and Quantum Studies. *Molecules*, **27**, 2599. <https://doi.org/10.3390/molecules27082599>
- Pele, R., Marc, G., Ionut, I., Nastasa, C., Fizeşan, I., Pîrnu, A., Vlase, L., Palage, M., Oniga, S., Oniga, O., 2023. Antioxidant and Cytotoxic Activity of New Polyphenolic Derivatives of Quinazolin-4(3H)-one: Synthesis and In Vitro Activities Evaluation. *Pharmaceutics*, **15**, 136. <https://doi.org/10.3390/pharmaceutics15010136>
- Peng, J.W., Yin, X.D., Li, H., Ma, K.Y., Zhang, Z.J., Zhou, R., Wang, Y.L., Hu, G.F., Liu, Y.Q., 2021. Design, Synthesis, and Structure- Activity Relationship of Quinazolinone Derivatives as Potential Fungicides. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, **69**, 4604-4614. <https://doi.org/10.1021/acs.jafc.0c05475>
- Prinsloo, I.F., Zuma, N.H., Aucamp, J., N'Da, D.D., 2021. Synthesis and in vitro antileishmanial efficacy of novel quinazolinone derivatives. *Chemical Biology & Drug Design*, **97**, 383-398. <https://doi.org/10.1111/cbdd.13790>
- Rahman, M.U., Rathore, A., Siddiqui, A.A., Parveen, G., Yar, M.S., 2014. Synthesis and characterization of quinazoline derivatives: search for hybrid molecule as diuretic and antihypertensive agents. *Journal of Enzyme Inhibition and Medicinal Chemistry*, **29**, 733-743. <https://doi.org/10.3109/14756366.2013.845820>
- Re, R., Pellegrini, N., Proteggente, A., Pannala, A., Yang, M., Rice-Evans, C., 1999. Antioxidant activity applying an improved ABTS radical cation decolorization assay. *Free Radical Biology & Medicine*, **26**, 1231-1237. [https://doi.org/10.1016/s0891-5849\(98\)00315-3](https://doi.org/10.1016/s0891-5849(98)00315-3)
- Romero, A.H., Rodriguez, N., Oviedo, H., 2019. 2-Aryl-quinazolin-4(3H)-ones as an inhibitor of leishmania folate pathway: *In vitro* biological evaluation, mechanism studies and molecular docking. *Bioorganic Chemistry*, **83**, 145-153.

- <https://doi.org/10.1016/j.bioorg.2018.10.028>
- Soliman, A.M., Karam, H.M., Mekkawy, M.H., Ghorab, M.M., 2020. Antioxidant activity of novel quinazolinones bearing sulfonamide: Potential radiomodulatory effects on liver tissues via NF- κ B/PON1 pathway. *European Journal of Medicinal Chemistry*, **197**, 112333. <https://doi.org/10.1016/j.ejmech.2020.112333>
- Tokali, F.S., 2022. Novel Benzoic Acid Derivatives Bearing Quinazolin-4(3H)-one Ring: Synthesis, Characterization, and Inhibition Effects on α -Glucosidase and α -Amylase. *ChemistrySelect*, **7**, e202204019. <https://doi.org/10.1002/slct.202204019>
- Tokali, F.S., Alım, Z., Yırtıcı, Ü., 2023d. Carboxylate- and Sulfonate-Containing Quinazolin-4(3H)-one Rings: Synthesis, Characterization, and Carbonic Anhydrase I–II and Acetylcholinesterase Inhibition Properties. *ChemistrySelect*, **8**, e202204191. <https://doi.org/10.1002/slct.202204191>
- Tokali, F.S., Demir, Y., Türkeş, C., Dinçer, B., Beydemir, Ş., 2023c. Novel acetic acid derivatives containing quinazolin-4(3H)-one ring: Synthesis, in vitro, and in silico evaluation of potent aldose reductase inhibitors. *Drug Development Research*, **84**, 275-295. <https://doi.org/10.1002/ddr.22031>
- Tokali, F.S., Sağlamtaş, R., Öztekin, A., Yırtıcı, Ü., Çomaklı, V., 2023b. New Diacetic Acids Containing Quinazolin-4(3H)-one: Synthesis, Characterization, Anticholinergic Properties, DFT Analysis and Molecular Docking Studies. *ChemistrySelect*, **8**, e202205039. <https://doi.org/10.1002/slct.202205039>
- Tokali, F.S., Şenol, H., Ateşoğlu, Ş., Akbaş, F., 2024. A series of quinazolin-4(3H)-one-morpholine hybrids as anti-lung-cancer agents: Synthesis, molecular docking, molecular dynamics, ADME prediction and biological activity studies, *Chemical Biology & Drug Design*, **104**, e14599. <https://doi.org/10.1111/cbdd.14599>
- Tokali, F.S., Şenol, H., Bulut, Ş., Haciosmanoğlu-Aldoğan, E., 2023f. Synthesis, characterization and molecular docking studies of highly selective new hydrazone derivatives of anthranilic acid and their ring closure analogue Quinazolin-4(3H)-ones against lung cancer cells A549, *Journal of Molecular Structure*, **1282**, 135176. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2023.135176>
- Tokali, F.S., Şenol, H., Yetke, H.İ., Haciosmanoğlu-Aldoğan, E., 2023a. Novel quinazoline–chromene hybrids as anticancer agents: Synthesis, biological activity, molecular docking, dynamics and ADME studies. *Archiv der Pharmazie*, **356**, 2300423. <https://doi.org/10.1002/ardp.202300423>
- Tokali, F.S., Taslimi, P., Demircioğlu, İ.H., Karaman, M., Gültekin, M.S., Şendil, K., Gülçin, İ., 2021. Design, synthesis, molecular docking, and some metabolic enzyme inhibition properties of novel quinazolinone derivatives. *Archiv der Pharmazie*, **354**, 2000455. <https://doi.org/10.1002/ardp.202000455>
- Tokali, F.S., Taslimi, P., Sadeghi, M., Şenol, H., 2023g. Synthesis and Evaluation of Quinazolin-4(3H)-one Derivatives as Multitarget Metabolic Enzyme Inhibitors: A Biochemistry-Oriented Drug Design, *ChemistrySelect*, **8**, e202301158. <https://doi.org/10.1002/slct.202301158>
- Tokali, F.S., Taslimi, P., Tuzun, B., Karakuş, A., Sadeghian, N., Gülçin, İ., 2023e. Novel Quinazolinone Derivatives: Potential Synthetic Analogs for the Treatment of Glaucoma, Alzheimer's Disease and Diabetes Mellitus. *Chemistry & Biodiversity*, **20**, e202301134. <https://doi.org/10.1002/cbdv.202301134>

Efficient Computational Techniques for Fractional Order Delay-Integro Differential Equations

*Makale Bilgisi / Article Info

Alındı/Received: 13.06.2024

Kabul/Accepted: 06.11.2024

Yayımlandı/Published: xx.xx.xxxx

Kesirli Mertebeden Gecikmeli-İntegro Diferansiyel Denklemler için Etkili Yöntemler

Eda AKARSU* , Mustafa GÜLSU 

Mugla Sitki Kocman University, Faculty of Science, Department of Mathematics, Mugla, Turkey

© Afyon Kocatepe Üniversitesi

© 2025 The Authors | Creative Commons Attribution-Noncommercial 4.0 (CC BY-NC) International License



Abstract

In this paper, we present Legendre - collocation method, together with the Gauss-Legendre quadrature integration for solving fractional order delay-integro differential equations (FDIDE) with Caputo fractional derivative. The properties of shifted Legendre polynomials are used to solve the FDIDE to system of equations. The equation system obtained is solved by using Newton iteration method based on our present method with numerical examples is shown both applicability and efficiency of method. The results obtained by the collocation method are compared with exact solution and is shown to be compatible. The Maple and MATLAB programs are used for the calculations required in the study.

Keywords Fractional Delay Integro Differential Equation; Shifted Legendre Polynomials; Caputo Fractional Derivative; Gauss-Legendre Quadrature; Collocation Method.

Öz

Bu çalışmada, kesirli mertebeden gecikmeli integro diferansiyel denklemlerin nümerik çözümleri için Gauss-Legendre quadrature integrasyonu ile birlikte Caputo kesirli türevi ve Legendre kolokasyon yöntemi uygulanmıştır. Ötelenmiş Legendre polinomları yardımıyla denklem sistemi elde edilmiş ve kesirli mertebeden gecikmeli-integro diferansiyel denklemleri nümerik olarak çözülmüştür. Elde edilen denklem sistemi Newton iterasyon yöntemi kullanılarak çözülmüştür. Yöntemin uygulanabilirliği ve etkinliği sayısal örneklerle gösterilmiştir. Elde edilen sonuçlar tam çözümler ile karşılaştırılmış ve uyumlu olduğu gösterilmiştir. Tüm hesaplamalar için Maple ve MATLAB programları kullanılmıştır.

Anahtar Kelimeler Kesirli Gecikmeli İntegro Diferansiyel Denklem; Ötelenmiş Legendre Polinomları; Caputo Kesirli Türevi; Gauss-Legendre Quadrature; Kolokasyon Metodu.

1. Introduction

The fractional calculus has a quite old history but has been extensively studied over the last decade. The fractional calculus is generalization of normal derivative and integration of fractional order. Fractional differential equations can be used for many physical models. These physical models have been applied in such areas as damping, electromagnetism, viscoelasticity, optimal control problem, diffusion, robotics, heat conduction, acoustics, signal processing, etc. (Balatif et al. 2015, Baleanu et al. 2012, Engheta 1997, Podlubny 1999, Soczkiewicz 2002).

Delay (difference) differential equations are a private kind of differential equations. A delay differential equation is equations that has delayed argument which derivative at any time depend upon the solution at previous times. An integro differential equation is equations which contain both derivatives and integrals of an unknown function. The applications of integro differential equations play an important role in applied mathematics. The exact

solutions of some integro differential equations cannot be found, so some numerical methods can be required. Integro differential equations use commonly in many applied branches that physics, biology, mechanics, engineering. There are many different methods for solving integro differential equations. Spectral method (Yousefi et al. 2019), wavelet method (Rajagopal et al. 2020). Delay-integro differential equations are equations involving both derivative and integral operations on an unknown function at the same time having delay argument. Delay and integro differential equations use in different fields such as immunology, physiology, ecology, neural networks, epidemiology, electrodynamics, etc. (Baker et al. 1999, Driver 1997, Marchuk 1997, Hethcote et al. 1989, Waltman 1974). Fractional order differential equations can be used for different phenomena models in fluid-dynamics, models of earthquakes, chemistry, acoustics, diffusion processes and psychology (Baillie 1996, Cushing 1977, Mainardi 1997). FDIDE are quite complex equations. Last decades,

many numerical methods have been presented to approximate the solution of FDIDE. Taylor method (Bellour and Bousselsal 2014), collocation method (Fazeli and Hojjati 2015, Gu 2020), perturbation method (Panda et al. 2021), Split-step theta method (Liu et al. 2019), spline method (Qin et al. 2018) have been used to solve FDIDE.

In this paper, Legendre collocation method is applied to solving fractional linear and non-linear FDIDE.

$$D^\alpha y(x) = Q(x, y(x), y(g(x))) + \int_a^x K(t, y(g(t))) dt \tag{1}$$

with the initial conditions

$$y(x) = y_0 \tag{2}$$

where $g(x) = ax + b$ in form $a, b \in R$, $0 \leq x \leq 1$, $0 < \alpha \leq 1$. D^α represents fractional derivative in the Caputo sense. Q and ψ are represent nonlinear or linear, continuous functions.

This paper is structured as follows: In section 2, we introduce some preliminaries of Legendre polynomials and definitions regarding to Caputo’s fractional derivatives and we give the procedure for solving FDIDE and collocate formulated equation at some suitable points together with initial conditions. In section 3, an illustrative example is given. Lastly, a brief conclusion is presented in Section 4.

2. Materials and Methods

Essential definitions preliminaries and definition on fractional calculus are given, in this section.

Definition: (Alipour and Baleanu 2013) The fractional order derivative of $f(x)$ by means of Caputo is given as follows,

$$D^\alpha y(x) = \frac{1}{\Gamma(n-\alpha)} \int_0^x (x-t)^{n-\alpha-1} \frac{d^n}{dt^n} y(t) dt \tag{3}$$

for $n-1 < \alpha \leq n$, $n \in N$, $t > 0$, $y \in C_{-1}^n$

Similar to integer order derivative, Operator of fractional

derivative in the Caputo sense is a linear operation (Bhrawy et al. 2015),

$$D^\alpha (\sigma f(x) + \psi g(x)) = \sigma D^\alpha f(x) + \psi D^\alpha g(x) \tag{4}$$

$$D^\alpha x^\beta = \begin{cases} \frac{\Gamma(\beta+1)}{\Gamma(\beta+1-\alpha)} x^{\beta-\alpha}, & n-1 < \alpha < n, \\ \beta > n-1, & \beta \in R. \\ 0, & n-1 < \alpha < n, \\ & \beta \leq n-1, \beta \in N. \end{cases} \tag{5}$$

The Caputo derivative provides the following

$$D^\alpha C = 0, \quad C \text{ is a constant} \tag{6}$$

2.1 The Shifted Legendre Polynomials

The Legendre polynomials are orthogonal polynomials on the interval $[-1, 1]$ and written by following recurrence relation (Sokhanvar and Askari-Hemmat 2015),

$$L_{i+1}(z) = \frac{(2i+1)}{(i+1)} z L_i(z) - \frac{i}{(i+1)} L_{i-1}(z), \quad i = 1, 2, \dots$$

where $L_0(z) = 1$ and $L_1(z) = z$. Change of variable $z = 2x - 1$ is performed and interval $[-1, 1]$ is converted to interval $[0, 1]$. Shifted Legendre polynomials are denoted by $P_i(x)$. The shifted Legendre polynomials are defined as follows:

$$P_{i+1}(x) = \frac{(2i+1)(2x-1)}{(i+1)} P_i(x) - \frac{i}{(i+1)} P_{i-1}(x)$$

$P_0(x) = 1$ and $P_1(x) = 2x - 1$. $P_i(x)$ is given in analytical form as following

$$P_i(x) = \sum_{k=0}^i \frac{(-1)^{i+k} (i+k)!}{(i-k)! (k!)^2} x^k \tag{7}$$

Note that $P_i(0) = (-1)^i$ and $P_i(1) = 1$. From orthogonality condition

$$\int_0^1 P_i(x) P_j(x) dx = \begin{cases} \frac{1}{2i+1}, & \text{for } i = j \\ 0, & i \neq j \end{cases}$$

The function $y(x)$, integrable in interval $[0, 1]$.

$y(x)$ may be expressed as follows

$$y(x) = \sum_{j=0}^{\infty} c_j P_j(x)$$

where coefficients c_j can be given as follows:

$$c_j = (2j+1) \int_0^1 y(x) P_j(x) dx, \quad j = 1, 2, \dots$$

We consider the first $m + 1$ terms of the shifted Legendre polynomials (Sokhanvar and Askari-Hemmat 2015). We can write as follows

$$y_m(x) = \sum_{j=0}^m c_j P_j(x)$$

Theorem 1: (Khader and Hendy 2012) Suppose that $y(x)$ is approximated the shifted Legendre polynomials as follows

$$y_m(x) = \sum_{j=0}^m c_j P_j(x), \text{ for } 0 < \alpha \leq 1, \text{ then}$$

$$D^\alpha(y_m(x)) = \sum_{i=\lceil \alpha \rceil}^m \sum_{k=\lceil \alpha \rceil}^i c_i \Omega_{i,k}^{(\alpha)} x^{k-\alpha}$$

$\Omega_{i,k}^{(\alpha)}$ can be written as follows

$$\Omega_{i,k}^{(\alpha)} = \frac{(-1)^{i+k} (i+k)!}{(i-k)!(k!) \Gamma(k+1-\alpha)}$$

Proof: Fractional derivative in Caputo sense is a linear operation we get

$$D^\alpha(y_m(x)) = \sum_{i=0}^m c_i D^{(\alpha)}(P_i(x)) \tag{8}$$

Substituting equations (4), (5) and (6) in equation (7); we obtain

$$D^\alpha(P_i(x)) = 0, \quad i = 0, 1, \dots, \lceil \alpha \rceil - 1, \quad 0 < \alpha \leq 1 \tag{9}$$

$$D^\alpha P_i(x) = \sum_{k=0}^i \frac{(-1)^{i+k} (i+k)!}{(i-k)!(k!)^2} D^\alpha x^k \tag{10}$$

$$= \sum_{k=\lceil \alpha \rceil}^i \frac{(-1)^{i+k} (i+k)!}{(i-k)!(k!) \Gamma(k+1-\alpha)} x^{k-\alpha}$$

So, Theorem 1 is proved.

2.2. Legendre-Collocation method

Let we handle the FDIDE given in equation (1). In this section, we will use the Legendre collocation method to solve the FDIDE (1) together with the initial conditions. In order can implement proposed method, approximate solution $y(x)$ can be written as follows:

$$y_m(x) = \sum_{j=0}^m c_j P_j(x) \tag{11}$$

Using equations (1), (11) and Theorem 1, we can be written as follows

$$\sum_{i=\lceil \alpha \rceil}^m \sum_{k=\lceil \alpha \rceil}^i c_i \Omega_{i,k}^{(\alpha)} x_p^{k-\alpha} = Q \left(x_p, \sum_{j=0}^m c_j P_j(x_p), \sum_{j=0}^m c_j P_j(g(x_p)) \right) + \Psi \left(x_p, \sum_{j=0}^m c_j P_j(x_p), \int_a^x K \left(t, \sum_{j=0}^m c_j P_j(g(t)) \right) dt \right) \tag{12}$$

where $g(x_p) = ax_p + b$ in form $a, b \in R$. We can collocate equation (12) at $(m+1-\lceil \alpha \rceil)$ points x_p , for $p = 0, 1, \dots, m-\lceil \alpha \rceil$ and rewrite equation (12) as follows:

$$\sum_{i=\lceil \alpha \rceil}^m \sum_{k=\lceil \alpha \rceil}^i c_i \Omega_{i,k}^{(\alpha)} x_p^{k-\alpha} = Q \left(x_p, \sum_{j=0}^m c_j P_j(x_p), \sum_{j=0}^m c_j P_j(g(x_p)) \right) + \Psi \left(x_p, \sum_{j=0}^m c_j P_j(x_p), \int_a^x K \left(t, \sum_{j=0}^m c_j P_j(g(t)) \right) dt \right) \tag{13}$$

We will use zeros of the shifted Legendre polynomial $P_{m+1-\lceil \alpha \rceil}(x)$ for proper collocation point. We can use the Gauss-Legendre quadrature for integral in equation (13), thus we transform $[0, x_p]$ into $[-1, 1]$, use the change of variable

$$\mu = \frac{2}{x_p} t - 1$$

Equation (13), for $p = 0, 1, \dots, m-\lceil \alpha \rceil$, if rewritten for μ ,

$$\sum_{i=\lceil \alpha \rceil}^m \sum_{k=\lceil \alpha \rceil}^i c_i \Omega_{i,k}^{(\alpha)} x_p^{k-\alpha} = Q \left(x_p, \sum_{j=0}^m c_j P_j(x_p), \sum_{j=0}^m c_j P_j(g(x_p)) \right) + \Psi \left(x_p, \sum_{j=0}^m c_j P_j(x_p), \frac{x_p}{2} \int_{-1}^1 K \left(\frac{x_p}{2} (\mu+1), \sum_{j=0}^m c_j P_j \left(g \left(\frac{x_p}{2} (\mu+1) \right) \right) \right) d\tau \right) \tag{14}$$

Using the Gauss-Legendre quadrature formula for $p = 0, 1, \dots, m-\lceil \alpha \rceil$, we can rewrite equation (14),

$$\sum_{i=\lceil \alpha \rceil}^m \sum_{k=\lceil \alpha \rceil}^i c_i \Omega_{i,k}^{(\alpha)} x_p^{k-\alpha} \approx Q \left(x_p, \sum_{j=0}^m c_j P_j(x_p), \sum_{j=0}^m c_j P_j(g(x_p)) \right) + \Psi \left(x_p, \sum_{j=0}^m c_j P_j(x_p), \frac{x_p}{2} \sum_{j=0}^m w_q K \left(\frac{x_p}{2} (\mu_q + 1), \sum_{j=0}^m c_j P_j \left(g \left(\frac{x_p}{2} (\mu_q + 1) \right) \right) \right) \right) \tag{15}$$

where w_q are the correspondent weights of roots of the Legendre polynomial. μ_q are $(m+1)$ roots of the Legendre polynomial $L_{m+1}(t)$ (Saadatmandi and Dehghan 2011). Also, if we substitute equation (11) in the initial condition (2), we can write $[\alpha]$ equations by

$$\sum_{i=0}^m (-1)^i c_i = y_0 \tag{16}$$

Equation (15) and together with $[\alpha]$ equation of initial condition, obtain $(m+1)$ linear or non-linear equations. A system of equations is obtained. The equation system obtained is solved by using Newton iteration method for the unknown $c_i, i=0,1,\dots,m$. As a result, $y(x)$ given in equation (1) may be found.

3. Results and Discussions

The Legendre collocation method was implemented for some fractional delay integro differential equation, in this section. In our implementation, the method was calculated using the Maple and MATLAB. In the examples, we show the applicability of the proposed method.

Example 1: Consider FDIDE,

$$D^\alpha y(x) = 1 - \frac{1}{2}xy(x) + 2y(x) + 2 \int_0^x \left(y\left(\frac{t}{2}\right) \right)^2 dt \tag{17}$$

with the initial conditions

$$y(0) = 0 \tag{18}$$

The exact solution, when $\alpha = 1$, is $y(x) = xe^x$.

If the present method for $m = 3$ is applied and numerical solution as follows,

$$y_3(x) = \sum_{j=0}^3 c_j P_j(x) \tag{19}$$

Using equation (15) we get

$$\sum_{i=[\alpha]}^3 \sum_{k=[\alpha]}^i c_i \Omega_{i,k}^{(1.0)} x_p^{k-1.0} \approx Q \left(x_p, \sum_{j=0}^3 c_j P_j(x_p), \sum_{j=0}^3 c_j P_j(g(x_p)) \right) + \Psi \left(\begin{matrix} x_p, \sum_{j=0}^3 c_j P_j(x_p), \\ \left(\frac{x_p}{2} \sum_{j=0}^3 w_q K \left(\frac{x_p}{2} (\mu_q + 1), \sum_{j=0}^3 c_j P_j \left(g \left(\frac{x_p}{2} (\mu_q + 1) \right) \right) \right) \right) \end{matrix} \right)$$

$p = 0, 1, 2.$ (20)

x_p are zeros of shifted Legendre polynomials $P_3(x)$ and values of roots as follows

$$\begin{aligned} x_0 &= 0.5000000 \\ x_1 &= 0.1127017 \\ x_2 &= 0.8872983. \end{aligned}$$

μ_q are roots of the Legendre polynomial $L_4(t)$ and values of roots as follows

$$\begin{aligned} \mu_0 &= 0.861136 & \mu_2 &= -0.339981 \\ \mu_1 &= 0.339981 & \mu_3 &= -0.861136 \end{aligned}$$

w_q are the corresponding weights and their values are:

$$\begin{aligned} w_0 &= 0.3478548 & w_2 &= 0.6521451 \\ w_1 &= 0.6521451 & w_3 &= 0.3478548 \end{aligned}$$

By using equations (18) and (19) we get:

$$c_0 - c_1 + c_2 - c_3 = 0 \tag{21}$$

By using equations (20) and (21), we obtain $(m+1)$ equations. Solving together with the equation (20) and equation (21) we find the approximate c_i values for $m = 3$.

$$\begin{aligned} c_0 &= 1.000652 & c_2 &= 0.3652749 \\ c_1 &= 1.310492 & c_3 &= 0.05543499 \end{aligned}$$

From equation (20) and (21), we can find approximate solution $y(x)$

$$y(x) = -0.9 \times 10^{-7} + 1.094555x + 0.528599x^2 + 1.108700x^3$$

This problem is solved for different values of α . We compared exact and approximate solution in the case

$\alpha = 1, 0.90$ when $m = 3$. The computational results of $y(x)$ for different α and $m = 3$ together with the exact solution at $\alpha = 1$ are given in Figure 1 and in Table 1.

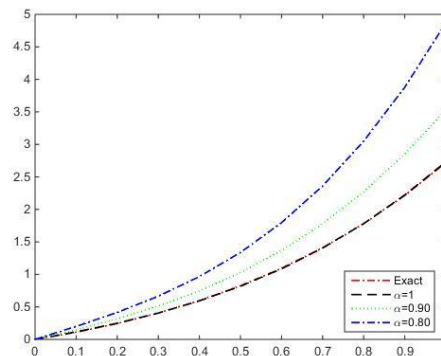


Figure 1. Approximate solutions of $y(x)$ for different values of α and exact solution in Example 1.

Table 1. The comparison numerical and exact solutions when $\alpha = 1, 0.90, m = 3$ in Example 1.

x	Exact Solution	Legendre Collocation Method	
		$\alpha = 1$	Absolute Error
0.0	0.00000	0.000000	0.000000
0.1	0.11051	0.115850	0.005340
0.2	0.24428	0.248924	0.004644
0.3	0.40495	0.405875	0.000925
0.4	0.59673	0.593354	0.003376
0.5	0.82436	0.818014	0.006346
0.6	1.09327	1.086508	0.006762
0.7	1.40963	1.405486	0.004144
0.8	1.78043	1.781601	0.001171
0.9	2.21364	2.221507	0.007867
1.0	2.71828	2.731854	0.013524

Example 2: Consider FDIDE,

$$D^{0.5}y(x) - 2y(x) + y(x-1) + \int_0^x y(t)dt = f(x)$$

with the initial conditions

$$y(0) = 0$$

where the source term is defined as

$$f(x) = \frac{\Gamma(3)}{\Gamma(2.5)}x^{1.5} - 2x^2 + (x-1)^2 + \frac{1}{3}x^2$$

Exact solution of this example at $\alpha = 0.5$ is $y(x) = x^2$. We found approximate solution of this problem with Legendre collocation method. The results are displayed in Figure 2 and Figure 3. In these figures show comparison of exact solution with approximate solution. In Figure 2, we compare the exact solution and approximate solutions found when $m = 3$. Approximate solutions when $m = 3$ and variable values of α is shown in Figure 3 While it can be seen, approximate solution approaches exact solution when α is close to 0.5.

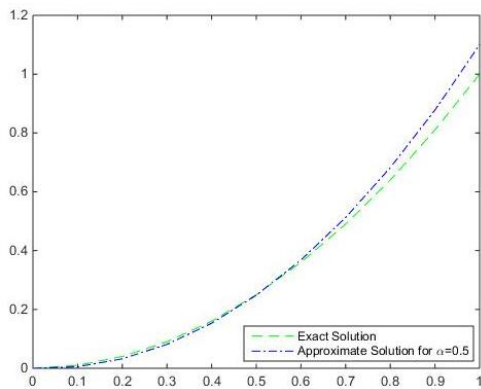


Figure 2. Comparison of exact and approximate solution in Example 2.

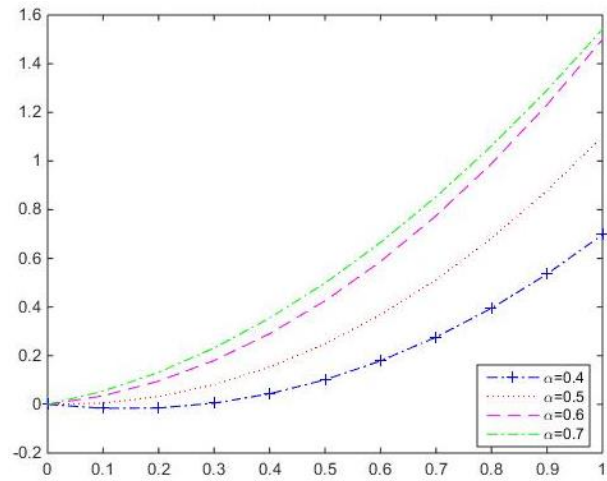


Figure 3. The comparison of $y(x)$ by the proposed method for $m = 3$ and different values of α in Example 2.

Example 3: Consider the FDIDE (AlHabees et al. 2016),

$$D^{0.9}y(x) = \frac{\Gamma(4)}{\Gamma(3.1)}x^{2.1} - \frac{x^2}{5}e^x y(x) - \frac{(0.5)^2}{2}y\left(\frac{x}{2}\right) + \int_0^x te^x y(t)dt + \int_0^{\frac{x}{2}} ty(t)dt$$

with the initial condition

$$y(0) = 0$$

Exact solution is $y(x) = x^3$.

In Table 2, we give the absolute errors for $\alpha = 1$ and $m = 3$. Exact and approximate solutions for variable values of α and $m = 3$ is shown in Figure 4.

Table 2. Exact and approximate solutions when $\alpha = 1, 0.90, m = 3$ in Example 3.

x	Exact Solution	Legendre Collocation Method	
		$\alpha = 1$	Absolute Error
0.0	0.00000	0.0000000	0.000000
0.1	0.00100	0.0020914	0.001091
0.2	0.00800	0.0069041	0.001106
0.3	0.02700	0.0207973	0.006202
0.4	0.06400	0.0501302	0.013870
0.5	0.12500	0.1012620	0.023738
0.6	0.21600	0.1805520	0.035451
0.7	0.34300	0.2943593	0.048647
0.8	0.51200	0.4490433	0.062957
0.9	0.72900	0.6509631	0.078760
1.0	1.00000	0.9064780	0.094747

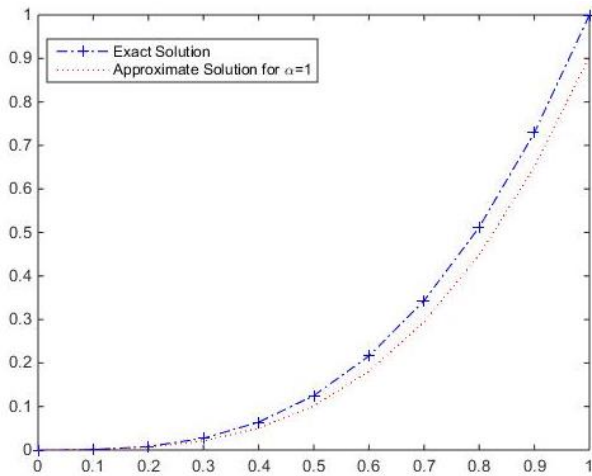


Figure 4. Comparison of exact and approximate solution at $m = 3$ in Example 3.

Example 4: Consider the FDIDE (Nemati et al. 2020),

$$D^\alpha y(x) = y(x-1) + \int_{x-1}^x y(t)dt$$

with the initial conditions

$$y(0) = 1$$

The exact solution when $\alpha = 1$, is $y(x) = e^x$.

The exact solution of example 4 are compared with approximate solutions in the case $m = 3, 4, 5$ when $\alpha = 1$, in Figure 5. Help of Figure 5, it may be seen that approximate solution approaches to exact solution while m rises. In Figure 6, the exact and approximate solutions found in case $m = 5$ for $\alpha = 1, 0.90, 0.80$ is displayed.

As can be seen Figure 6 approximate solution approaches to the exact solution the case $\alpha = 1$ while α is close to 1.

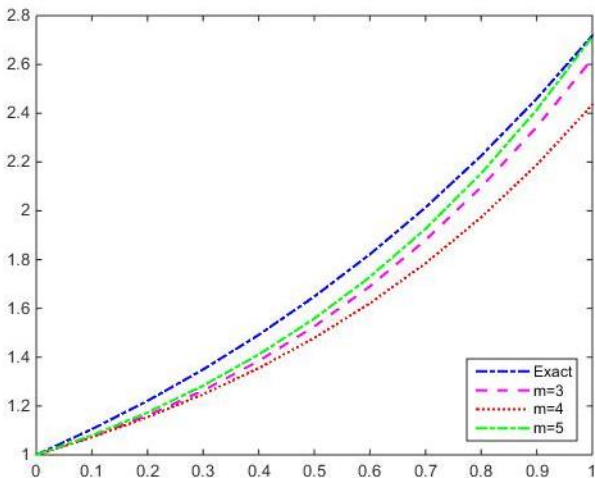


Figure 5. Exact solution and approximate solutions for $\alpha = 1$ and $m = 3, 4, 5$ in Example 4.

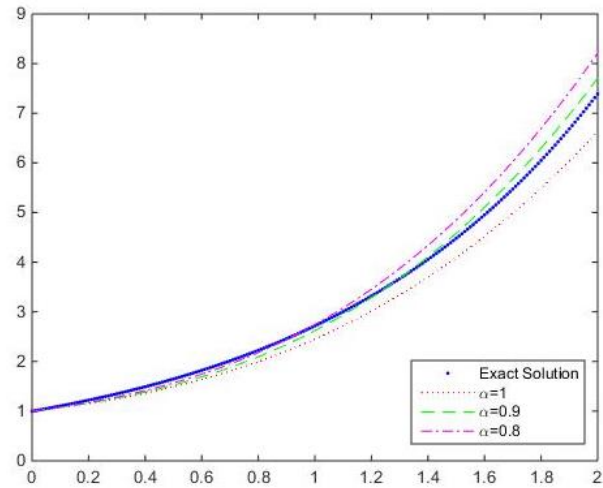


Figure 6. Exact solutions and approximate solutions for $\alpha = 1, 0.90, 0.80$ in Example 4.

4. Conclusions

In this study, we introduced Legendre collocation method for solving fractional delay integro differential equation. We transformed these equations into a system of algebraic equations using the properties of shifted Legendre polynomials and the Gauss-Legendre quadrature rule. We computed the unknown coefficients for solving obtained y system. There are many methods used in the literature to solve fractional delay integro differential equation. Legendre collocation method may be used for linear and nonlinear fractional delay integro differential equations. We showed the efficiency and accuracy of the method with four numerical examples. Numerical results are compared with exact solution and approximate solution. The numerical examples demonstrate advantage of using the Legendre collocation method for solving the fractional delay integro differential equation. From the table and figure, it has been seen that the present method gives good results. By increasing the m values, we can increase the accuracy rate for the fractional delay integro differential equation. From results the obtained in examples, we may conclude that the present method gives a result close to the exact solution. The numerical results were computed using the Maple and MATLAB software's.

Declaration of Ethical Standards

The authors declare that they comply with all ethical standards.

Credit Authorship Contribution Statement

Author 1: Research, Analysis, Writing, Figures, Data, Review and Editing.
Author 2: Research, Analysis, Writing, Supervision.

Declaration of Competing Interest

The authors have no conflicts of interest to declare regarding the content of this article.

Data Availability Statement

All data generated or analyzed during this study are included in this published article.

5. References

- Alipour, M. and Baleanu, D., 2013. Approximate Analytical Solution for Nonlinear System of Fractional Differential Equations by BPs Operational Matrices. *Advances in Mathematical Physics*, 9. <http://dx.doi.org/10.1155/2013/954015>
- AlHabees, A. and Maayah, B., 2016. Solving Fractional Proportional Delay Integro Differential Equations of First Order by Reproducing Kernel Hilbert Space Method, *Global Journal of Pure and Applied Mathematics*, **12(4)**, 3499–3516.
- Baillie, R. T., 1996. Long Memory Processes and Fractional Integration in Econometrics, *Journal of Econometrics*, **73**, 5–59. [https://doi.org/10.1016/0304-4076\(95\)01732-1](https://doi.org/10.1016/0304-4076(95)01732-1)
- Baker, C.T.H., Bocharov, G.A. and Rihan, F.A., 1999. A report on the use of delay differential equations in numerical modelling in the biosciences. *MCCM Technical Report*, 343.
- Balatif, O., Rachik, M., Hia, M. E. and Rajraji, O., 2015. Optimal control problem for a class of bilinear systems via shifted Legendre polynomials. *IJSIMR*, **3**, 2347-3142.
- Baleanu, D., Diethelm, K., Scalas, E., and Triyillo, J. J., 2012. *Fractional Calculus: Models and Numerical methods*. World Scientific.
- Bellour, A. and Bousalsal, M., 2014. A Taylor collocation method for solving delay integral equations. *Numerical Algorithms*, **65**, 843-857. <https://doi.org/10.1007/s11075-013-9717-8>
- Bhrawy, A. H., Zaky, M. A. and Tenreiro Machado J.A., 2015. Efficient Legendre spectral tau algorithm for solving the two-sided space–time Caputo fractional advection–dispersion equation. *Journal of Vibration and Control*, **22**, 1–16. <https://doi.org/10.1177/1077546314566835>
- Cushing, J. M., 1977. *Integro Differential Equations and Delay Models in Population Dynamics*, Lecture Notes in Biomathematics, Vol. 20, Springer, Berlin.
- Driver, R. D., 1977. *Ordinary and Delay Differential Equations*, Applied Mathematics Series, Vol. 20, Springer, Berlin.
- Engheta, N., 1997. On the role of fractional calculus in electromagnetic theory. *IEEE Antennas and Propagation Magazine*, **39**, 35-46.
- Fazeli, S. and Hojjati, G., 2015. Numerical solution of Volterra integro differential equations bysuperimplicit multistep collocation methods. *Numer. Algorithms*. **68**, 741-768. <https://doi.org/10.1007/s11075-014-9870-8>.
- Gu, Z., 2020. Chebyshev spectral collocation method for system of nonlinear Volterra integral equations. *Numerical Algorithms*. **83(1)**, 243-263. <https://doi.org/10.1007/s11075-019-00679-w>
- Hethcote, H.W., Lewis, M.A. and Driessche, P., 1989. An epidemiological model with a delay and a nonlinear incidence rate. *J. Math. Biol.*, **27**, 49-64. <https://doi.org/10.1007/BF00276080>
- Khader, M. M. and Hendy, A.S., 2012. The approximate and exact solutions of the fractional-order delay differential equations using Legendre pseudospectral method. *International Journal of Pure and Applied Mathematics*, **74** (3) 287-297.
- Liu, L., Mo, H. and Deng, F. 2019. Split-step theta method for stochastic delay integro-differential equations with mean square exponential stability. *Appl. Math. Comput.*, **353**, 320–328. <https://doi.org/10.1016/j.amc.2019.01.073>.
- Mainardi, F., 1997. Fractional calculus: Some basic problems in continuum and statistical mechanics. In: Carpinteri A and Mainardi F (eds) *Fractals and Fractional Calculus in Continuum Mechanics*. New York: Springer-Verlag, 291–348.
- Marchuk, G.I., 1997. *Mathematical Modelling of Immune Response in Infectious Diseases*, Kluwer, Dordrecht.
- Nemati, S., Lima, P. M. and Sedaghat, S., 2020. Legendre wavelet collocation method combined with the Gauss–Jacobi quadrature for solving fractional delay-type integro-differential equations. *Applied Numerical Mathematics*. <https://doi.org/10.1016/j.apnum.2019.05.024>
- Qin, H., Zhiyong, W., Fumin, Z. and Jinming, W. 2018. Stability analysis of additive Runge-Kutta methods for delayintegro-differential equations. *International Journal of Differential Equations*. <https://doi.org/10.1155/2018/8241784>
- Panda, A., Mohapatra, J. and Amirali, A., 2021. A Second Order Post-Processing Technique for Singularly perturbed Volterra Integro Differential Equation. *Mediterranean Journal of Mathematics*, **18(231)**:1-25. <https://doi.org/10.1007/s00009-021-01873-8>
- Podlubny, I. 1999. *Fractional differential equations*. New York: Academic Pres.
- Rajagopal, N., Balaji, S., Seethalakshmi, R. and Balaji, V. S. 2020., A new numerical method for fractional order Volterra integro-differential equations. *Ain. Shams Eng. J.*, **11**, 171–177. <https://doi.org/10.1016/j.asej.2019.08.004>
- Saadatmandi, A. and Dehghan, M., 2011. A Legendre collocation method for fractional integro-differential equations. *Journal of Vibration and Control*, **17(13)**, 2050–2058. <https://doi.org/10.1177/1077546310395977>
- Sokhanvar, E. and Askari-Hemmat, A., 2015. A numerical method for solving delay-fractional differential and integro- differential equations. *Journal of Mahani Mathematical Research Center*, **4(1-2)** 11-24. <https://doi.org/10.22103/JMMRC.2017.1643>

- Waltman, P., 1974. Deterministic Threshold Models in the Theory of Epidemics. *Lecture Notes in Biomathematics*, Vol. 1, Springer, Berlin.
- Yousefi, A., Javadi, S., Babolian, E. and Moradi, E., 2019. Convergence analysis of the Chebyshev–Legendre spectral method for a class of Fredholm fractional integro differential equations. *J. Comput. Appl. Math.*, **358**, 97–110.
<https://doi.org/10.1016/j.cam.2019.02.022>.



Endüstriyel Temizlik Robotları İçin Geliştirilen Yeni Bir Boustrophedon Tabanlı Kapsama Algoritması: Performans İyileştirmeleri ve Uygulama


*Makale Bilgisi / Article Info

Alındı/Received: 04.06.2024

Kabul/Accepted: 15.10.2024

Yayımlandı/Published: xx.xx.xxxx

A Novel Boustrophedon-Based Coverage Algorithm for Industrial Cleaning Robots: Performance Improvements and Implementation

Eylül ÖZER* , A. Burak İNNER 

Kocaeli Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Bilgisayar Mühendisliği Bölümü, Kocaeli, Türkiye



© Afyon Kocatepe Üniversitesi

© 2025 The Authors | Creative Commons Attribution-NonCommercial 4.0 (CC BY-NC) International License

Öz

Endüstriyel temizlik robotları, geniş ve karmaşık ortamlarda, özellikle fabrikalar ve büyük perakende alanlarında kullanılmaktadır. Bu robotların, engellere çarpmadan veya çok yaklaşımadan etkili bir şekilde çalışması kritik öneme sahiptir. Boustrophedon kapsama alanı temelli tam kapsama yol planlama algoritması, robotların bir alanı eksiksiz ve düzenli bir şekilde taramasını sağladığı için endüstriyel uygulamalarda sıkça tercih edilmektedir. Bu çalışmada, Robot Operating System (ROS) platformunda özelleştirilmiş bir boustrophedon kapsama alanı temelli yol planlama algoritması sunulmaktadır. Önerilen algoritma, klasik boustrophedon algoritmasına kıyasla güvenlik marjı yerine parametrik şişirme yarıçapı kullanarak robotun hareket alanını optimize etmektedir. Bu yöntem, robotun engellere yaklaşımadan alanı daha verimli kapsamasını sağlamaktadır. Gerçekleştirilen testlerde, önerilen algoritma, klasik boustrophedon algoritmasına kıyasla %98,2 kapsama yüzdesine ulaşarak daha yüksek bir kapsama sağlarken, dönüş sayısını %61 oranında azaltmıştır. Seyahat süresi ve yol uzunluğu gibi performans metriklerinde de kayda değer iyileştirmeler gözlemlenmiştir. Testlerde hesaplama süresi 44 saniye, yol takip süresi ise 101 saniye olarak ölçülmüştür. Robotun toplamda kat ettiği mesafe 19,43 metre olup, dönüş miktarı ise 19,56 radyan olarak belirlenmiştir. Bu sonuçlar, önerilen algoritmanın hem engelli hem de engelsiz ortamlarda daha kısa sürede daha yüksek kapsama oranıyla çalışabileceğini göstermektedir. Algoritma, endüstriyel temizlik robotları için önemli bir gelişme sunmakta ve geniş çaplı uygulamalarda etkin bir çözüm olarak öne çıkmaktadır.

Anahtar Kelimeler: Kapsama Alanı Yol Planlama; Boustrophedon Yol Planlayıcı; Tam Yol Kapsama; Tam Kapsama;

Abstract

Industrial cleaning robots are used in large and complex environments, especially in factories and large retail spaces. It is critical for these robots to operate effectively without hitting or approaching obstacles. The boustrophedon coverage-based full coverage path planning algorithm is frequently preferred in industrial applications because it enables robots to scan an area completely and regularly. In this study, a customized boustrophedon coverage-based path planning algorithm is presented on the Robot Operating System (ROS) platform. The proposed algorithm optimizes the robot's movement area by using a parametric inflation radius instead of a safety margin compared to the classical boustrophedon algorithm. This method allows the robot to cover the area more efficiently without approaching obstacles. In the tests performed, the proposed algorithm achieved a higher coverage rate of 98.2% compared to the classical boustrophedon algorithm, while reducing the number of turns by 61%. Significant improvements were also observed in performance metrics such as travel time and path length. In the tests, the calculation time was measured as 44 seconds and the path tracking time as 101 seconds. The total distance covered by the robot is 19.43 meters and the rotation amount is determined as 19.56 radians. These results show that the proposed algorithm can work with higher coverage rate in both obstacle and unobstructed environments in a shorter time. The algorithm offers a significant development for industrial cleaning robots and stands out as an effective solution in large-scale applications.

Keywords: Coverage Path Planning; Boustrophedon Path Planner; Full Path Coverage; Complete Coverage.

1. Giriş

Temizlik robotları hem ev hem de endüstriyel ortamlarda, temizlik süreçlerini otomatikleştirmek için giderek daha fazla kullanılmaktadır. Ev temizlik robotları, günlük yaşamı kolaylaştırmak amacıyla tasarlanmıştır. Bu robotlar genellikle vakum ve paspaslama işlevlerine sahip olup, ev

içerisindeki toz, kıl ve diğer küçük atıkları temizleyerek insanların günlük temizlik yükünü hafifletir.

Ev tipi robot süpürgelerin tasarımı, ev içerisindeki engellerle etkileşime dayanmaktadır. Bu robotlar, perdeler gibi hafif engelleri iterek veya duvar diplerine çarparak daha etkili bir temizlik yapacak şekilde

geliştirilmiştir. Ev ortamında, yere düşen nesnelere çarpmak veya bunları itmenin bir hasara neden olmayacağı kabul edilebilir.

Endüstriyel temizlik robotları, büyük alanların düzenli ve etkili bir şekilde temizlenmesini sağlamak amacıyla fabrikalar, depo alanları ve geniş perakende tesisleri gibi karmaşık ortamlarda yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Bu robotlar, sürekli olarak engellerle karşılaşılacak dinamik ve yoğun trafiğe sahip ortamlarda sorunsuz bir şekilde çalışmalıdır. Fabrikalar, depolar ve büyük perakende alanları gibi yerlerde kullanılan bu robotlar, ev robotlarının aksine engellere çarpmamak üzere geliştirilmektedir. Bu endüstriyel temizlik robotları oldukça büyük ve ağır olduğundan engellere çarptığında genellikle hasarlar meydana gelebilir. Dolayısıyla endüstriyel temizlik robotlarının büyük alanları engellerden kaçacak ve tüm alanı temizleyebilecek şekilde yol planlamasının yapılması gerekmektedir. Böylece işletmelerin temizlik maliyetlerinin azaltılması ve çalışma verimliliğinin artması beklenmektedir.

Yol planlama, genellikle engellerden kaçınma, en kısa ya da en hızlı yolu bulma gibi hedeflerle gerçekleştirilir (Gezer, 2024; Beşirli & Tefek, 2019). Ancak tam kapsama yol planlama, yalnızca bir hedefe ulaşmayı değil, bir alanın tüm noktalarını ziyaret etmeyi gerektiren daha karmaşık bir süreçtir. Tam kapsama yol planlama algoritmaları (full coverage path planning algorithms), belirli bir alanın ya da bölgenin eksiksiz bir şekilde taranmasını veya ziyaret edilmesini amaçlayan matematiksel yöntemlerdir. Bu algoritmalar, özellikle robotik, insansız hava araçları (İHA) ve diğer otonom sistemlerde yaygın olarak kullanılmaktadır.

Endüstriyel temizlik robotlarında tam kapsama yol planlama algoritmaları, robotların geniş ve karmaşık endüstriyel tesislerde, tüm alanı eksiksiz bir şekilde temizleyebilmesi için hayati bir rol oynamaktadır. Bu algoritmalar, robotların belirlenen bölgeyi tararken engellerden kaçınmasını sağlamakla kalmaz, aynı zamanda en kısa sürede ve minimum enerji tüketimiyle temizleme görevini tamamlamalarını sağlar (Dönmez & Kocamaz, 2019). Robotların çevresel engelleri algılayarak etkili ve verimli yollar oluşturması, temizlik işlemlerinin daha hızlı tamamlanmasına ve maliyetlerin düşürülmesine katkıda bulunur (Özdemir & Karaman, 2017).

Endüstriyel temizlik robotlarının etkin bir şekilde görevlerini yerine getirebilmesi, yalnızca tüm alanı kapsayarak temizlik yapmaları ile sınırlı değildir; aynı zamanda, çalışma alanında bulunan makineler, duvarlar ve diğer sabit yapılarla çarpışmadan hareket etmeleri de kritik bir gerekliliktir. Bu nedenle, robotların çevresel koşullara göre en uygun yolu bulmasını sağlamak için tam kapsama yol planlama algoritmalarının optimize edilmesi

gerekmektedir. Bu optimizasyon, robotların hem engellerden kaçınmasını hem de temizlik görevini minimum enerji ve zaman kullanımıyla tamamlamasını sağlar.

Boustrophedon algoritması, robotların eksiksiz kapsama sağlaması ve enerji verimliliğini artırması açısından diğer yol planlama algoritmalarına kıyasla önemli avantajlar sunmaktadır. Diğer kapsama algoritmaları, özellikle büyük ve karmaşık alanlarda uygulandığında, genellikle alanın özelliklerine uygun olmama veya gereksiz dönüşler yapma gibi sorunlarla karşılaşabilmektedir. Bu durum, temizlik süreçlerinde verimliliği olumsuz etkileyebilir. Ayrıca, özellikle endüstriyel ortamlarda, engellerin etrafında güvenli bir şekilde hareket ederek daha az manevra gerektirir ve robotun geniş alanları kısa sürede etkin bir şekilde temizlemesine olanak tanır. Bu özellikler, endüstriyel temizlik robotlarında operasyonel verimliliği ve enerji tasarrufunu maksimize eden çözümler sunar. Boustrophedon algoritması ise, alanın tamamını minimum boşluk ve minimum çıkışma ile tarayarak, robotların hareketlerini optimize eder. Bu sayede, verimsiz hareketler ve zaman kaybı en aza indirilir.

Bu çalışmada, Robot Operasyon Sistemi (ROS) platformu üzerinde geliştirilmiş endüstriyel bir otonom mobil süpürge robotu için boustrophedon algoritmasına dayalı bir tam kapsama yol planlama sunulmaktadır. Algoritma, global planlayıcı (global planner) temel alınarak geliştirilmiş olup, geleneksel güvenlik marjı (safety margin) kullanımı yerine, navigasyon paketindeki şişirme yarıçapı (inflation radius) parametresi ile üretilen maliyet haritası (costmap) üzerinden uygulanmaktadır. Bu yaklaşımla, ROS içerisindeki şişirme yarıçapı parametresi dinamik olarak ayarlanmakta ve robotun engellere yaklaşımdan güvenli bir şekilde hareket etmesi sağlanmaktadır.

Çalışmada, algoritmanın performansını değerlendirmek için yol uzunluğu, dönüş miktarı, seyahat süresi ve kaplama yüzdesi metrikleri kullanılmıştır. Endüstriyel ortamda yapılan testler, önerilen algoritmanın klasik boustrophedon algoritmasına kıyasla daha kısa sürede ve engellerden daha güvenli bir şekilde kaçınmasını sağlayan yol planlaması yaparak temizlik gerçekleştirdiğini ortaya koymuştur. Ayrıca, engelli ve engelsiz ortamlarda kapsama yüzdesinin aynı olması, algoritmanın karmaşık fabrika koşullarında dahi yüksek performansla çalışabileceğini kanıtlamaktadır.

1.1 Literatür İncelemesi

Boustrophedon tam kapsama yol planlama algoritması, robotik alanında etkili bir kapsama stratejisi olarak yer almaktadır. Bu algoritma, ilk olarak Choset ve Pignon tarafından tanımlanan Boustrophedon Hücresel Ayırıştırma yöntemine dayanmaktadır ve bilinmeyen ortamlarda kapsama tabanlı yol planlama için geliştirilmiştir (Xu et al.,

2011). Boustrophedon terimi, "öküz yolu" anlamına gelir ve bu yöntem, alanın en uzun kenarı boyunca ileri geri hareket eden basit bir tarama desenini ifade eder (Fevgas et al., 2022). Boustrophedon algoritması, alanı sistematik bir şekilde tarayarak, robotların her noktayı kapsamalarını sağlamakta ve bu sayede temizlik veya keşif gibi görevlerde etkin bir çözüm sunmaktadır (Zhou et al., 2022; Chiang, 2015). Algoritmanın temel prensibi, robotun hareket ettiği alanı küçük alt bölgelere ayırarak, her bir bölgeyi ileri geri hareketle taramaktır. Bu yaklaşım, robotların minimum boşluk ve çakışma ile hareket etmelerini sağlarken, enerji verimliliğini de artırmaktadır (Chang et al., 2010).

Literatürde, boustrophedon algoritmasının çeşitli uygulama alanları bulunmaktadır. Örneğin, Zhou ve arkadaşları, sabit kanatlı insansız hava araçları (İHA) için 3D kapsama yolları tasarlarlarken boustrophedon yöntemini kullanmışlardır (Zhou et al., 2022). Ayrıca, Chiang, robotların çöp toplama görevlerinde boustrophedon tabanlı bir yol planlayıcı geliştirmiştir (Chiang, 2015). Bu tür uygulamalar, algoritmanın esnekliğini ve farklı senaryolara uyum sağlama yeteneğini göstermektedir. Bununla birlikte, boustrophedon algoritmasının bazı sınırlamaları da bulunmaktadır; örneğin, alt bölgeler arasındaki erişim sırasının dikkate alınmaması, bazı durumlarda verimliliği etkileyebilir (Ma, 2023). Tam kapsama yol planlama algoritmaları, özellikle insansız araçların navigasyonunda ve çevresel verimliliğin artırılmasında önemli bir role sahiptir. İnsansız yüzey araçları (USV'ler) için geliştirilen takviyeli öğrenmeye dayalı bir algoritma, bu alanda önemli bir yenilik olarak öne çıkar. Bu algoritma, kapsanamayacak alanları efektif bir şekilde ele almak için haritayı ön işler ve yol planlama stratejisini geliştirmek için derin Q ağı (DQN) tekniklerini kullanır (Xing et al., 2023). TMSTC* algoritması ise, haritayı minimum tuğlalar halinde bölerek ve bunları bir ağaç oluşturacak şekilde birleştirerek, çoklu robotların dönüşlerini azaltmasına ve böylece kapsama görevlerini daha hızlı tamamlamasına olanak tanır (Zeng et al., 2023).

Bir diğer çalışma, düğüm hareketlerini en aza indirme ve yol kapsama ömrünü maksimize etme problemlerine yenilikçi çözümler sunar. Bu çalışma, problemleri bir dizi alt probleme ayırarak ve bunları ayrı ayrı ele alarak, NP-zorluğunu aşmanın ve en az hareketle çözüm sağlamanın yolunu gösterir (Liu & Zhou, 2023). Tarım alanlarında çoklu robot kapsama yol planlamasına yönelik bir diğer araştırma, verilen alanı çeşitli konveks poligonal hücrelere bölmeyi, her robot için atanmış hücreleri kapsayacak optimal yolları oluşturmayı ve robotların hareket dinamiklerini dikkate alarak yörüngelerini oluşturmayı içeren üç adımlı bir metodoloji önerir (Chowdhury & Prabhakar, 2023).

Çevrimiçi tam kapsama yol planlama görevi için bir Gözlemlenemeyen Kısmi Markov Karar Süreci (POMDP)

tabanlı bir Güçlendirme Öğrenimi (RL) algoritması, son K okuma ve eylemler üzerinden bir gözlem alanını tanımlayarak ve Kuzey, Güney, Batı, Doğu gibi yönlerde eylemlerle bir eylem alanını belirleyerek, sezgisel eylemlerle eğitim sürecini hızlandırmayı hedefler (Carvalho & Aguiar, 2023). Düzgün tam kapsama yol planlama algoritması (SCCPP), birbirine dik düz çizgi segmentlerinden oluşan yollar üreten ve bunları düzleştiren, hız profili optimizasyonu yapan ve son olarak da yörünge izleme algoritması içeren dört modüllü bir yapı sunar (Şelek et al., 2022).

Süpürge robotları için tam temizleme alanı yol planlaması, çevresel kompozisyon, alan bölümü, yerel alan yol planlaması ve tam travers yol planlamasını içeren dört aşamalı bir algoritmayı içerir. Bu algoritma, ızgara haritası yöntemi ve genetik algoritma gibi teknikleri kullanarak temizleme görevlerinin verimliliğini artırmayı amaçlar (Guo et al., 2022). No-Fly Zone'ları hesaba katan 2D kapsama planları için geliştirilen bir boru hattı, çokgenler üzerinde hücre ayrıştırması yapar ve bu hücreler için başlangıç süpürme desenleri üretir. Bu desenler, Eşitlik Genelleştirilmiş Gezgin Satıcı Problemi (E-GTSP) çözülerek toplam yol süresini en aza indirir (Bähmann et al., 2021).

Fotovoltaik (PV) enerji santralleri için Kapsama Yolu Planlama (CPP) üzerine yapılan bir çalışma, Google Haritalar üzerinden alınan uydu görüntüleriyle ilgili bölge rol oluşturur ve Derin Öğrenme (DL) teknikleriyle bu görüntülerden rol çıkarımı yapar. Sonrasında, çeşitli metotlarla CPP'yi gerçekleştirir (Pérez-González et al., 2021). Düzlemsel bir ortamda görsel olarak araştırma yapmak için kapsama odaklı adaptif bir yol planlayıcı geliştirilmiş ve bu algoritma, çok boyutlu belirsizlikleri dikkate alır, gerçek zamanlı çalışır ve yüksek doğruluklu simülasyonlarla doğrulanır (Mahajan & Rock, 2020). Yapay zekâ ve robotik sistemlerdeki gelişmeler, tam kapsama yol planlama algoritmalarının önemini artırmıştır. Bu alanda yapılan bir çalışma, mevcut bir yol planlama mimarisini "konvolve edilmiş kapsama tahmini" (CCE) kullanacak şekilde modifiye ederek, çok boyutlu belirsizlikleri dikkate alabilen ve GPS gibi dış düzeltme yöntemlerine ihtiyaç duymadan gerçek zamanlı çalışan bir adaptif yol planlayıcı geliştirilmiştir. Bu algoritma, yüksek doğruluklu simülasyonlarda ve İnsansız Hava Aracı (UAV) üzerinde yapılan uçuş testlerinde başarıyla doğrulanmıştır (Esfahani et al., 2020).

Bir diğer çalışma, dairesel mobil sensörler için yerel kapsama yolu planlama sunar. Hedef bölgeyi düzenli üçgenlere bölerek ve her üçgen için en uygun gözlemcileri belirleyerek, Seyahat Eden Satıcının En Yakın Komşu algoritması ile temel bir kapsama yolu oluşturur. Bu algoritma, sınırlı algılama aralığına sahip ortamlarda etkin bir şekilde çalışabilmek için tasarlanmıştır (An et al., 2020).

Adaptive Deep Path (AD Path) adında bir çerçeve öneren bir çalışma, yol uzunluğu ve dönüş sayısını göz önünde bulundurarak, çeşitli yapılandırmalar altında bilinen bir ortamın etkili kapsama yol planlamasını sunmaktadır. Bu metodoloji, dört karmaşık ortamda yapılan testlerde, yol uzunluğunu ve dönüş sayısını önemli ölçüde azaltarak, mevcut temel algoritmaların performansını geçmiştir (Chen et al., 2019).

Otonom sualtı araçları (AUV'ler) için kapsama yol planlamasını ele alan bir çalışma, incelenen hedef yapısının veya bölgesinin B-spline harita temsilini kullanarak çevrimdışı bir planlayıcı sunmaktadır. Bu yöntem, konveks ve konveks olmayan şekiller için uygulanabilir olup, kübik B-spline eğrileriyle tanımlanan kapsama yolu AUV'nin kinodinamik kısıtlamalarına saygı gösterir (Rodrigues & Aguiar, 2018).

Oda büyüklüğündeki birimlerde kapalı alan kapsama yol planlaması için altı popüler çevrimdışı tam kapsama yol planlama yöntemini analiz eden bir makale, mobilyalı ve mobilyasız oda senaryolarında bu algoritmaların performansını karşılaştırmaktadır. Bu çalışma, kapsama yol planlaması problemlerine farklı yaklaşımların değerlendirilmesine katkıda bulunmuştur (Bormann et al., 2018).

Bilinen 2D çevrelerde tam kapsama yol planlama algoritması, bir robotun kapsama aracının iki katı genişliğinde dikdörtgenler olan tuğlalar kullanarak haritayı bölmekte ve bu bölgeleri bir ağaç yapısında birleştirerek yol planlaması yapmaktadır. Çalışmanın sonuçları, TMSTC* algoritmasının diğer popüler STC tabanlı algoritmalar ve en yeni TMC metoduna göre dönüş sayısını ve kapsama süresini önemli ölçüde azalttığını göstermiştir (Gajjar et al., 2017).

Anizotropik potansiyel alanlar kullanarak 3D nokta bulutlarında oda bölümlenmesi için yeni bir yöntem sunan bir çalışma, iç mekânın serbest alanını belirleyerek ve anizotropik potansiyel alan (PF) değerleri hesaplayarak etkili bir bölümlenme sağlamaktadır. Bu yöntem, yapısal olmayan 3D nokta bulut verilerini kullanarak alanın etkili bir şekilde bölümlenmesini sağlar (Bobkov et al., 2017).

RoomsSeg adlı yeni bir yöntem, özel evlerde çalışan otonom elektrikli süpürgeler için sistematik oda bazlı temizlik amacıyla, mekân haritalarını bölgelere ayırır. Bu yöntem, ızgara haritalarında otomatik karmaşa giderme ve su bölgesi bölümlenmesine dayanmaktadır ve bölümlenmiş bölgeleri semantik karar kuralları kullanarak odalara birleştirir (Kleiner et al., 2017).

Dört rotorlu İnsansız Hava Aracı (UAV) için etkin bir kapsama yolu hesaplayan çevrimdışı bir uçuş planlayıcısı sunan bir çalışma, görev tanımından otomatik yol planlamasına ve yörünge oluşturmaya kadar üç adımdan oluşan bir yaklaşımı içerir. Bu planlayıcı, özel görevler için

kapsama yörüngesi tanımlama ve oluşturma süreçlerini kolaylaştırır (Nama et al., 2016). Yaklaşık hücresel ayrıştırma temelli yeni bir robot kapsama algoritması öneren çalışma, sanal düğümler ve kenarlar kullanarak, kısmen işgal edilmiş hücreleri dikkate alan bir kapsama sağlamayı hedefler (Ranjitha & Guruprasad, 2016).

Bilinen bir ortamda temizlik robotu için A* algoritmasına dayalı tam kapsama yol planlama algoritması, robotun U-dönüşleri kullanarak temizlik alanını temizlemesini, ölü düğümlere girdiğinde A* algoritması ile temizlenmemiş alana en kısa yolu planlamasını ve bu yol boyunca temizlik yapmasını önerir (Cai et al., 2022).

Tam kapsama ve engel kaçınma için özel bir algoritma olan Tam Kapsama İçin Gezinme Algoritması (TRACC), önerilen alanın her hücresini hissederek ve engellerden kaçınarak güvenli bir yolu izlemeyi hedefler. Bu algoritma, bölgeyi sonlu hücrelere böler ve her hücreyi ziyaret ederek engellerin olmadığını garantiler (Thiayagarajan & Balaji, 2012).

CCD* algoritmasını kullanarak yol planlaması yapan ve sonrasında yolu değişikliklere göre ayarlayan bir algoritma, bir mobil robot ile statik ve hareketli bilinmeyen engelleri içeren bir alanı temizlemek için etkili bir şekilde kullanılabilir (Dakulović et al., 2011).

Son olarak, yapısal olmayan düzlemlerde tam kapsama sağlamak için geliştirilen bir sensör tabanlı çevrimiçi tam kapsama yol planlama algoritması, spiral doldurma kuralını ve harita koordinat atama şemasını kullanarak, dönüş sayısını azaltır ve etkili bir kapsama yolunu belirler (Choi et al., 2009).

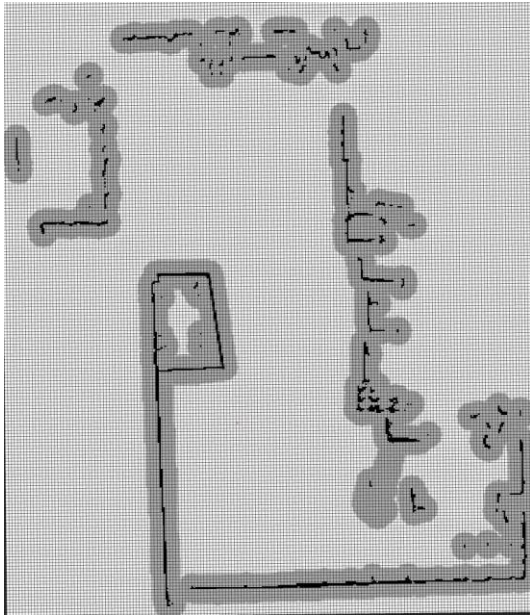
2. Materyal ve Metot

Boustrophedon algoritması genellikle doğrudan yerel sensör verileri veya basit hedef koordinatları ile navigasyon yapma eğilimindedir. Bu durum, geniş ve karmaşık alanların verimli bir şekilde kapsanmasında bazı sınırlılıklar oluşturabilir. Bu çalışmada, robotun büyük ve fazla engellerin bulunduğu alanları etkili bir şekilde kapsamasını sağlamak için hücresel dekompozisyon ve boustrophedon yöntemi kullanılmaktadır. Önerilen yöntem, diğer uygulamaların aksine robotun global planlayıcının ürettiği maliyet haritasını (global costmap), bölgesel hücrelere ayırarak her bir hücrede sistemli bir şekilde boustrophedon uygular. İki temel aşamadan oluşan bu metodoloji, global maliyet haritası üretimi, hücresel dekompozisyon ve boustrophedon içerir.

2.1 Global Maliyet Haritası

Bir global maliyet haritasının kullanılması, robotun daha bilinçli navigasyon kararları almasına olanak tanıyarak boustrophedon yaklaşımını uygular ve potansiyel olarak tehlikeli alanlardan güvenli bir mesafe korumasını sağlar. Global planlayıcı, robotun maliyet haritasını oluştururken,

çevredeki engelleri sadece fiziksel sınırları ile değil, bir miktar "şişirilmiş" bir şekilde işler. Bu işlem, engellerin etrafına bir güvenlik tamponu ekleyerek, robotun engellere çarpmadan güvenli bir şekilde hareket etmesini sağlamak amacıyla yapılır. Global maliyet haritasındaki her hücre, o noktadaki engel olasılığını ifade eder, böylece planlayıcı, güzergahı engellerden kaçınacak şekilde düzenleyebilir. ROS2'de kullanılan global maliyet haritası Şekil 1'de gösterilmiştir. Engellerin şişirilmesi, global planlayıcı tarafından kullanılan harita üzerinde engel hücrelerinin etrafına ekstra "işgal edilmiş" alanlar eklenmesi işlemidir. Şekil 1'de siyah ile belirtilen alanlar engelleri temsil etmektedir. Bu engeller şişirilerek gri ile belirtilen alanlar elde edilmiştir. Bu şişirilmiş alanın genişliği, süpürme alanına, robotun boyutlarına ve manevra kabiliyetine bağlı olarak ayarlanabilir. Genellikle, robotun en geniş noktasının yarısı kadar veya daha fazla bir alan engel olarak işaretlenir.

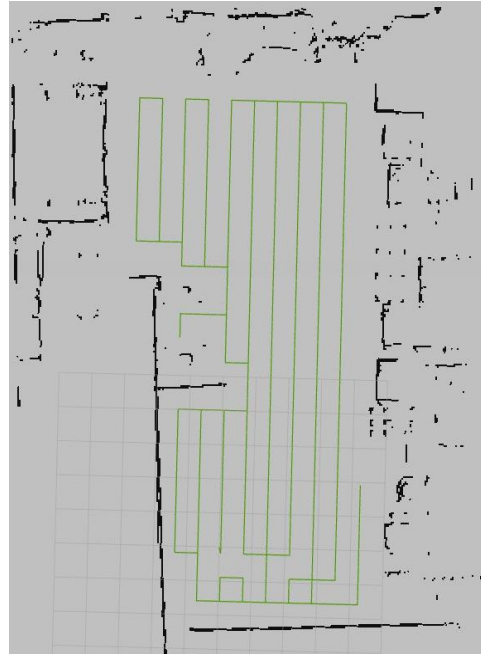


Şekil 1. Global Maliyet Haritası

2.2 Hüresel Dekompozisyon ve Boustrophedon

Klasik Boustrophedon algoritması, bir alanı sistematik bir biçimde kaplamak için kullanılan bir robotik yol planlama stratejisidir. Bu yöntem, antik Yunan'da bir tarlanın sürülme stilinden esinlenmiştir; burada bir öküz sabanı bir tarlanın bir ucundan diğerine, ardından çevrilip karşı yönde geri getirilerek sürekli bir ileri geri hareketle sürülür. Robotik uygulamalarda, bu, robotun bir çizgiden diğerine yatay olarak hareket etmesi, her bir dönüşte bir sonraki paralel çizgiye geçmeden önce biraz ileri veya geri gitmesi şeklinde uygulanır. Robotun ayak izi (footprint), yani temas alanı, bu algoritmanın uygulanmasında kullanılan önemli bir parametredir. Robot, engelleri ve çevresel sınırları hesaba katmak zorunda olduğundan, her bir dönüş sırasında yeterli alanın bırakılması

gerekmektedir. Genellikle, bu algoritma, engelsiz ortamlarda etkilidir ve alan kaplama veya çim biçme robotları gibi görevler için kullanılır; ancak engelli alanlar için değişiklik veya farklı stratejiler gerektirebilir. Bu, robotun fiziksel boyutunun yanı sıra, engeller arasında ve çevresel sınırlar içinde güvenli bir geçiş sağlaması gerektiği anlamına gelir. Test ortamında klasik boustrophedon algoritması kullanılarak üretilen yol Şekil 2'de gösterilmektedir. Bu görselde, algoritmanın ufak engellerin etrafına nasıl yol planladığı dikkat çekicidir. Algoritma, robotun fiziksel boyutları ve güvenlik marjları dikkate alınarak, iki engel arasında güvenli bir geçiş yolu planlamıştır. Bu, algoritmanın engeller arasındaki boşlukları değerlendirerek, robotun geçebileceği kadar geniş bir yol hesaplaması anlamına gelir. Bu süreç, robotun etrafındaki güvenlik marjını ve robotun kendisinin boyutlarını temel alır; böylece robot, engeller arasında kalan dar alanlarda bile hareket edebilirken, engellere çarpmadan, etkili bir şekilde navigasyon yapabilir.



Şekil 2. Klasik Boustrophedon Yol Planı

Bu çalışmada ROS 2 global planlayıcısının kullanılarak temizlik robotlarının daha verimli bir şekilde çalışmasını sağlayacak Boustrophedon algoritmasını temel alan bir algoritma geliştirilmiştir. Algoritma, ROS2 ortamında Python programlama dili kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Algoritmanın temel amacı, robotun navigasyon sistemine entegre edilerek, temizlik robotlarının daha az dönüş yaparak daha yüksek kaplama yüzdesi elde etmelerini sağlamaktır. Geliştirilen algoritma, global bir harita üzerinde, robotun fiziksel boyutlarını hesaba katmayan ve ekstra marj gerektirmeyen pozisyonlar üretmektedir.

Bu çalışmada, Şekil 3'te gösterilen Birfen Elektrik Elektronik San. Tic. Ltd. Şti. tarafından geliştirilen endüstriyel bir temizlik robotu üzerinde testler gerçekleştirilmiştir. Robot, karmaşık endüstriyel alanları taramak için gerekli olan donanımlarla donatılmıştır. Robotun sensör donanımları arasında, çevresel verilerin toplanması ve navigasyonun hassas bir şekilde yapılabilmesi için kullanılan LIDAR (Light Detection and Ranging) sensörü ve derinlik kamerası yer almaktadır. Bu sensörler, robotun çevresindeki engelleri algılayarak güvenli bir navigasyon yapmasını sağlar. Ayrıca, robotun navigasyon sistemleri, ROS2 platformu ile uyumlu donanımlar kullanılarak kontrol edilmektedir.



Şekil 3. Temizlik Robotu

Robotun alanı kapsama kabiliyeti, ayak izi parametreleriyle belirlenmiştir. Ayak izi, robotun fiziksel boyutlarını (uzunluk, genişlik) ifade eder ve alanın hangi bölümlerine erişebileceğini gösterir. Testlerde kullanılan robotun ayak izi değerleri 0.8 metre uzunluk ve 0.6 metre genişliktir. Robotun ayak izi, çevresel sınırlarla olan güvenlik mesafesini hesaplamada da rol oynar ve şişirme yarıçapı (inflation radius) ile engellerden kaçınma stratejilerinin etkin bir şekilde uygulanmasını sağlar. Önerilen algoritmanın testleri hem engelsiz hem de engelli olmak üzere iki farklı ortamda gerçekleştirilmiştir. Engelli ortam, çeşitli boyutlarda sabit engeller içeren bir alan olarak tasarlanmıştır. Her iki ortamda da robotun hareketi, algoritmanın kaplama yüzdesi, hesaplama süresi, seyahat miktarı, dönüş sayısını ölçmek için izlenmiştir.

Her bir test çalışması sırasında, robotların kaplama yüzdesi, seyahat süresi, dönüş sayısı, hesaplama süresi metrikleri kaydedilmiştir. Elde edilen veriler, klasik boustrophedon algoritmasıyla karşılaştırmalı olarak analiz

edilmiştir. Algoritmanın performansı, kaplama yüzdesi, dönüş sayısı ve engellerle etkileşim kabiliyeti açısından değerlendirilmiştir. Ayrıca, algoritmanın engelsiz ve engelli ortamlarda gösterdiği tutarlı performans, Ros Navigation 2 paketi ile entegre edilerek dinamik engel kaçınma yeteneği test edilmiştir.

2.3 Algoritma

Hücresel dekompozisyon, çalışma alanını küçük hücrelere bölerek her bir hücrenin robot tarafından kapsanmasını sağlar. Çalışma alanı, R ile ifade edilir ve bir dizi küçük hücreye bölünür:

$$R = \bigcup_{i=1}^n C_i \quad (1)$$

Denklemin 1'de C_i i . hücreyi temsil eder. n toplam hücre sayısıdır. Her bir hücreyi ziyaret etmek için bir yol planlanır.

$$Yol = \{C_1, C_2, \dots, C_n\} \quad (2)$$

Bu yol, robotun her bir hücreyi en az bir kez ziyaret etmesini sağlayacak şekilde optimize edilmelidir.

Robotun hareket alanını temsil eden harita, engel ve serbest alanları içeren piksel bazında bir matris olarak sağlanır. Her bir piksel, alanın bir bölümünü temsil eder ve bu piksellerin durumu (engelli veya serbest) yol planlamasının temelini oluşturur.

Önerilen algoritma global maliyet haritası üzerindeki her pikseli değerlendirerek hücreler oluşturur. Her bir hücre, robotun ileri hareket ederek kapsayacağı alanı temsil eder.

$$R = \bigcup_{j=1}^m B_j \quad (3)$$

Denklemin 3'te B_j , j . Boustrophedon hücrelerini temsil eder ve m toplam hücre sayısıdır. Robotun her bir Boustrophedon hücrelerinde izleyeceği yolu belirlenir.

$$Yol_j = \{(x_1, y), (x_2, y), \dots, (x_k, y)\} \quad (4)$$

Denklemin 4'te x yatay eksen boyunca robotun pozisyonlarını ve y sabit bir yükseklik seviyesini temsil eder.

$$Tam\ Yol = \bigcup_{j=1}^m Yol_j \quad (5)$$

Denklemin 5 robotun tüm boustrophedon hücrelerini kapsayacak şekilde izlemesi gereken yolu temsil eder. Bu hücreler, robotun hareket edeceği koridorları belirler. Her hücre için tavan ve taban noktaları belirlenir. Tavan noktaları, bir hücre içinde, bir önceki pikselin boş (geçilebilir) olduğu ve mevcut pikselin dolu (engel) olduğu durumlar tarafından tanımlanır. Bu, bir hücrenin üst sınırının belirlenmesi için kullanılır. Tavan noktaları, yeni bir hücre başlatıldığında veya mevcut bir hücrenin üst sınırını genişletirken kullanılır. Hücrenin üst sınırı, robotun

bu hücre içinde hareket edebileceği en üst noktaları ifade eder. Taban noktaları, bir hücre içinde, bir önceki pikselin dolu (engel) olduğu ve mevcut pikselin boş (geçilebilir) olduğu durumlar tarafından tanımlanır. Bu, bir hücrenin alt sınırının belirlenmesi için kullanılır. Tavan ve taban noktalar arasında komşuluk ilişkileri kurularak hücreler arası geçişler tanımlanır.

Algoritmaya ait akış diyagramı Şekil 3' de verilmiştir. Bu akış diyagramında çeşitli olayları tanımlanarak hücreler arasındaki ilişkiler yönetilir. Tavan Olayı, hücrenin tavan noktalarını belirleyen olaydır. Bu, örneğin bir hücrenin tavanını bir önceki hücreden devralarak genişletme işlemidir. Taban Olayı, hücrenin taban noktalarını belirleyen olaydır. Bu, örneğin bir hücrenin alt sınırına bir nokta ekleyerek tabanını genişletme işlemidir. Olaylar arasında hücre başlangıçları, bitişleri ve iç hücre olayları bulunur. Bu olaylar, hücrelerin nasıl genişletileceği veya sonlandırılacağı üzerinde belirleyici rol oynar. Hücre başlangıçları, bir hücrenin başlangıcını işaret eder ve yeni bir hücre oluşumunun başladığı noktadır. Algoritma, bir engelin kenarını (dolayısıyla bir hücrenin başlangıç sınırını) tespit ettiğinde bir Hücre başlangıç olayı gerçekleşir. Hücre başlangıç olayı, algoritmanın geçerli pikselin önceki pikselinden dolu (engel) olmadığı halde dolu olduğunu tespit ettiği durumlarda tetiklenir. Yani, bir hücrenin üst kenarı bu olayla belirlenir. Bir önceki piksel boş, mevcut piksel ise dolu ise hücre başlangıç olayı başlatılır. Eğer bir hücre zaten açıksa, bu hücre kapatılır ve yeni bir hücre açılır. Bu, önceki hücrenin üst sınırının tamamlandığı anlamına gelir. Yeni hücrenin tavan noktası olarak mevcut pikselin konumu eklenir. Bu, yeni hücrenin üst sınırını oluşturur. Bir önceki piksel dolu, mevcut piksel ise boş ise hücre bitiş olayı başlatılır. Eğer bir hücre açıksa, bu hücre kapatılır. Bu, hücrenin alt sınırının tamamlandığı anlamına gelir. Kapanan hücrenin taban noktası olarak önceki pikselin konumu eklenir. Bu, hücrenin alt sınırını oluşturur. Eğer önceki ve mevcut pikseller uygun koşulları sağlıyorsa, mevcut hücre kapatılır ve ardından hemen yeni bir hücre açılır. Bu, engel kenarları boyunca hücrelerin sıralı bir şekilde oluşturulmasını sağlar.

Hücreler arası geçişler sırasında, algoritma gereksiz yinelemeleri ve verimsiz yolları filtreler. Hücrelerin tavan ve taban noktaları belirlenirken, ardışık noktaların eğimleri hesaplanır. Eğer üç ardışık nokta aynı doğrultuda (yani eğimleri aynı) ise, ortadaki nokta gereksizdir ve çıkarılabilir. Bu işlem, hücrelerin sınırlarını daha basit ve temsil edici hale getirir. Bu, özellikle uzun düz çizgiler üzerinde çok sayıda nokta oluşturulduğunda önemlidir. Bir hücreyle bitişik olan hücreler arasındaki geçişler sırasında, hücrelerin komşuluk ilişkileri dikkatlice yönetilir. Eğer bir hücre zaten bir diğerinin komşusu

olarak işaretlenmişse, bu ilişki tekrar eklenmez. Hücre içindeki yol planlaması yapılırken, hücrenin tavan ve taban noktaları arasında en kısa yolu bulacak şekilde bir planlama yapılır. Bu, özellikle geniş hücrelerde robotun hücre içinde gereksiz yere gidip gelmesinin önüne geçer. Eğer bir başlangıç noktası verilmişse, sadece bu noktadan ulaşılabilir hücreler hesaba katılır. Bu, engeller tarafından tamamen çevrelenmiş ve erişilemeyen bölgelerin planlamada dikkate alınmamasını sağlar. Bu süreç, hücrelerin daha verimli bir şekilde oluşturulmasını sağlar ve robotun gereksiz yere aynı alanı birden fazla kez kaplamasının önüne geçer.

Son olarak, oluşturulan hücreler ve bunların iç yolları değerlendirilir ve robotun o yolu izlemesi için verilir. Yolu izlemesi için verilen noktalar yol noktaları olarak kaydedilir. Bu yol, robotun algoritma tarafından hesaplanan en etkili kaplama stratejisini uygulamasını sağlar. ROS 2'de var olan Nav 2 kullanılarak yol noktaları takip edilir.

Klasik Boustrophedon algoritmasında, engellerin etrafından güvenli geçiş sağlamak amacıyla daha fazla sayıda yol noktası üretilmektedir. Ancak, önerilen yaklaşımda, global maliyet haritası kullanılarak engellere yaklaşılmayacağı garanti altına alındığı için yol noktası sayısı azaltılmıştır. Bu sayede, robotun kapsama alanı genişletilmiş, dönüş sayısı minimize edilmiş ve operasyon süresi kısaltılarak verimlilik artırılmıştır.

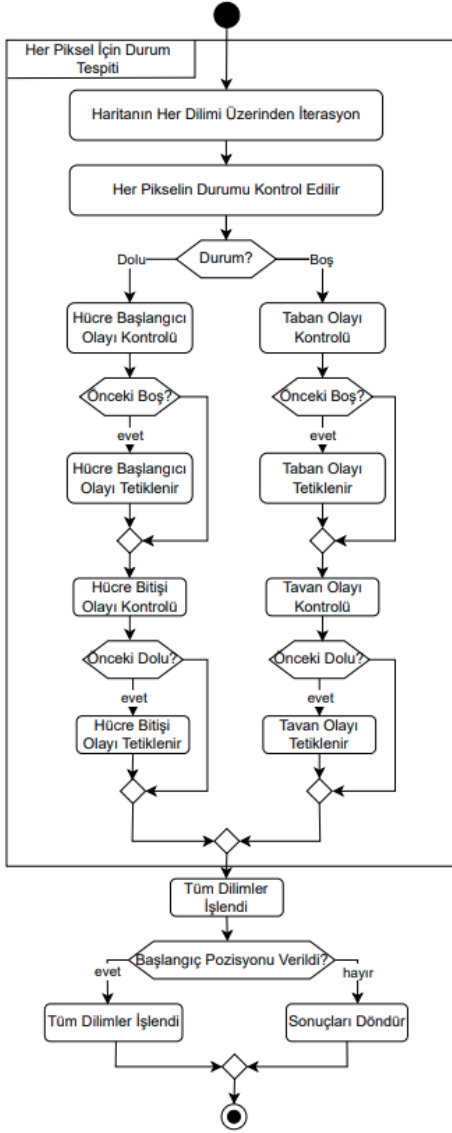
3. Bulgular

Önerilen algoritma, global maliyet haritası, hücresel dekompozisyon ve boustrophedon kullanılarak ROS2 ortamında uygulanmıştır. Algoritmanın etkinliğini göstermek için karmaşık bir fabrika haritası üzerinde testler gerçekleştirilmiştir. Karmaşık harita üzerinde poligon ile sınırlar Şekil 5'te gösterildiği gibi kırmızı renkte belirlenmiştir. Harita üzerinde seçilen 4 noktadan oluşan bir poligon, robotun hareket alanının sınırlarını belirlemek için kullanılmıştır. Bu işlem sonucunda, endüstriyel süpürge robotunun takip etmesi gereken yol, verilen poligon içerisinde oluşturulur. Yol, poligonun en alt noktasından başlayarak hareket eder.

Bu çalışmada, klasik boustrophedon ve önerilen boustrophedon algoritmasında üretilen yol noktalarının takibi için Nav 2 kullanılmıştır. Her yol noktaları arasında engellerden kaçınabilecek şekilde yol planlamasını takip eder. Bu sayede, poligonun tüm alanını taranmış olmalıdır.

Bu çalışmada ilk olarak, klasik boustrophedon algoritması kullanılarak üretilen yollar incelenmiştir. Bu yollar, algoritmanın engelleri etkin bir şekilde yönetme

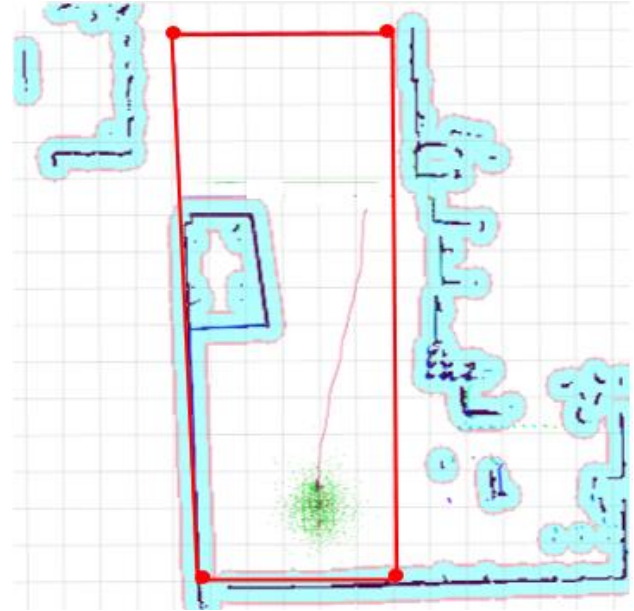
konusunda sınırlamalarını göstermektedir. Klasik boustrophedon algoritması, robotun ayak izi temel alındığından, engellere yaklaşması istendiği durumda haritada ve güvenlik marjlarında ekstra optimizasyonlar gerektirmektedir. Engellere yaklaşmaması istendiği durumda ise kaplama verimliliğini düşürmektedir. Bu durum, özellikle engellerin yoğun olduğu alanlarda daha belirgin hale gelmekte ve algoritmanın kapsama oranını olumsuz etkilemektedir.



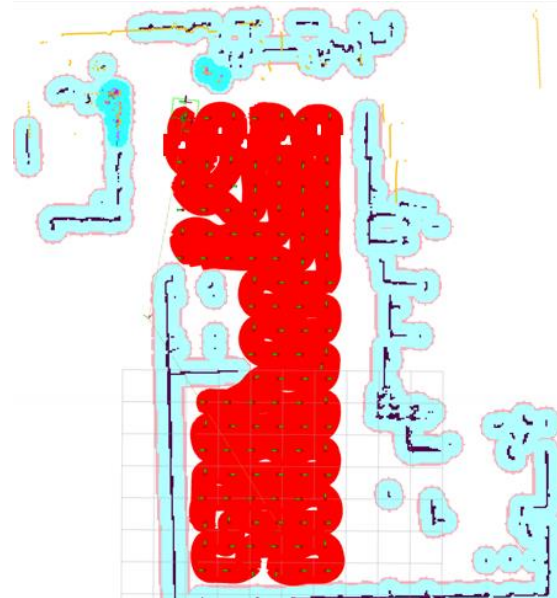
Şekil 4. Hüresel Dekompozisyon Algoritması

Robot, ilk olarak klasik boustrophedon algoritması tarafından belirlenen yol noktalarını sırasıyla takip edecek şekilde bir test gerçekleştirmiştir. Bu teste ait görsel Şekil 6'te sunulmuştur. Klasik boustrophedon algoritmasının ürettiği yol noktaları, yeşil noktalar ve oklar ile gösterilmiştir. Robotun Nav 2 kullanarak her bir yol noktası arasında engellerden kaçınarak izlediği rota kırmızı renkle gösterilmiştir. Kırmızı çizgi, robotun izlediği yolu temsil ederken, aynı zamanda robotun temizlik yaptığı alanları da ifade etmektedir. Robotun ayak izi

nedeniyle bu çizgi, temizlik yapılmış bölgelerle örtüşmektedir. Ancak, robotun dönüş yaptığı noktalarda küçük boşluklar oluştuğu gözlemlenmiştir. Bu boşluklar, robotun dönüş manevralarının alanı eksiksiz bir şekilde kaplamasına engel olmuştur. Klasik boustrophedon algoritmasının bu dezavantajı, endüstriyel robot süpürge gibi büyük robotlar için dar geçişler ve karmaşık alanlara yol planladığından temizlik verimliliğini düşürmektedir.



Şekil 5. Poligon Seçimi

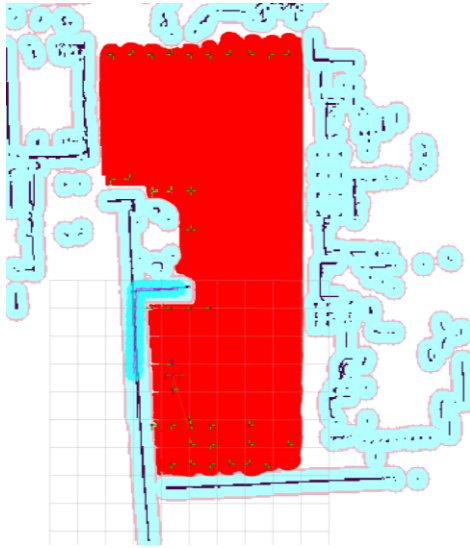


Şekil 6. Klasik Boustrophedon Yol İşaretleri ve Robotun Geçtiği Yerler

ROS2 içerisinde Nav 2 global planlayıcıda engellerin şişirme yarıçapı değiştirilebilir bir parametre olarak yer almaktadır. Bu parametre, fabrikanın içindeki robotun makinelere ne kadar yakın geçeceğini belirleyerek yol planlamasını optimize eder. Parametrenin artırılması, dar yolların oluşmasına neden olabilir. Ancak, robotun

boyutlarıyla uyumsuz olan ve geçişine olanak vermeyen dar yollar güzergâh planlamasında tercih edilmemektedir. Bu durum, algoritmamızın klasik boustrophedon algoritmasından farklı olarak özelleştirilmiş bir yapıya sahip olmasını sağlamaktadır.

Önerilen algoritma tarafından belirlenen yol noktaları sırasıyla takip eder (Şekil 7). Robot bir sonraki yol noktası(waypoint) için Nav 2 kullanılarak, her yol noktaları arasında engellerden kaçınabilecek şekilde yol planlamasını takip eder. Bu sayede, poligonun tüm alanını taramış olmaktadır. Klasik boustrophedon algoritması, engellerin etrafından güvenli geçişi sağlamak amacıyla daha fazla sayıda yol noktası üretmektedir. Bu durum, robotun gereksiz dönüşler yapmasına ve operasyon süresinin uzamasına neden olmaktadır. Ancak, önerilen yaklaşımda, global maliyet haritası kullanılarak engellere yaklaşılmayacağı garanti altına alınmıştır. Bu sayede, yol noktası sayısında belirgin bir azalma elde edilmiştir. Yol noktalarının azalması, robotun daha uzun ve kesintisiz hareket edebilmesini sağlamış, dönüş sayısını minimize ederek operasyon süresini önemli ölçüde kısaltmıştır. Böylece, robotun kapsama alanı genişletilmiş ve genel verimlilik artırılmıştır. Bu iyileştirmeler, robotun engellere olan mesafesini optimize ederken, aynı zamanda hareket kabiliyetini de artırarak görevlerin daha hızlı tamamlanmasına katkıda bulunmuştur.



Şekil 7. Önerilen Algoritma Yol İşaretleri ve Robotun Geçtiği Yerler

3.1. Kapsama Verimliliği

Kapsama verimliliği, algoritmanın performansını değerlendirmek için dönüş miktarı, seyahat süresi ve kapsama yüzdesi metrikleri kullanılarak ölçülmüştür. Dönüş miktarı, robotun yön değiştirme sayısı, radyan cinsinden ölçülmüş ve toplamda tüm odayı dolaşırken yaptığı dönüşler toplanmıştır. Seyahat süresi, yol

uzunluğu ve robotun dönüş süresi kullanılarak hesaplanmıştır. Robotun düz bir yolda ilerleme hızı 0,3 m/s, dönme hızı ise 0,52 rad/s olarak belirlenmiştir. Son olarak, kaplama yüzdesi, robotun kapsadığı alanın, geçilebilir alanların toplamına oranı olarak hesaplanmış ve algoritmanın verimliliğini ve etkinliğini değerlendirmek için kullanılmıştır. Robotun kat ettiği yolun ne kadarının zemini gerçekten kapsadığı yüzdelik olarak hesaplanmıştır. Yani, algoritmanın verilen bir alanı ne kadar verimli kapladığını ölçen bir metriktir. Hesaplama süresi her bir algoritmanın bir oda için örtme yolu planını hesaplaması için geçen süre kaydedilmiştir. Bu hesaplama yöntemleri Bormann ve arkadaşlarının (Bormann et al., 2018) çalışmasında ortaya konan yöntemle benzer şekilde geliştirilmiştir.

Önerilen algoritmanın performans metrikleri, çeşitli araştırmalarla da desteklenmiştir. Örneğin, Xing ve arkadaşlarının (2023) çalışmasında, takviyeli öğrenmeye dayalı bir tam kapsama yol planlama algoritmasının, insansız yüzey araçlarında kapsama verimliliğini artırma potansiyeline sahip olduğu belirtilmiştir. Benzer şekilde, Zeng ve arkadaşlarının (2023) TMSTC* algoritması, çoklu robotların dönüş miktarını azaltarak kapsama görevlerini daha hızlı tamamlamasına olanak tanıyan etkili bir çözüm sunmaktadır (Kleiner et al., 2017).

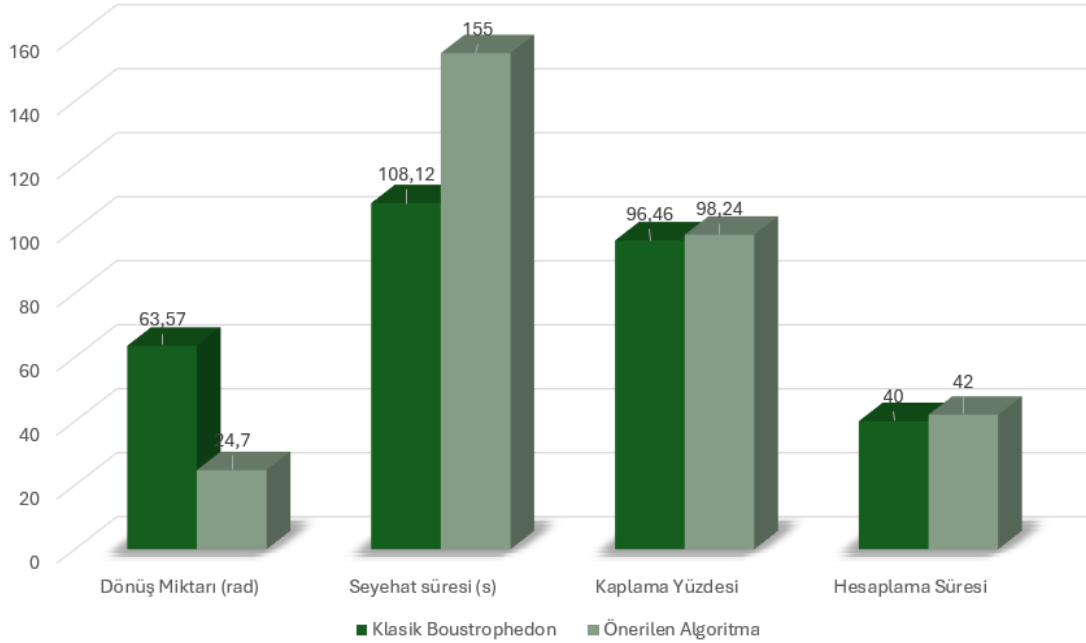
Bir başka çalışmada, Şelek ve arkadaşlarının (2022) düzgün tam kapsama yol planlama algoritması, algoritmanın etkinliğini artırmak için hız profili optimizasyonu yaparak robotun yörünge izleme ile algoritma performansını artırmıştır (Şelek et al., 2022).

4. Sonuçlar ve Tartışma

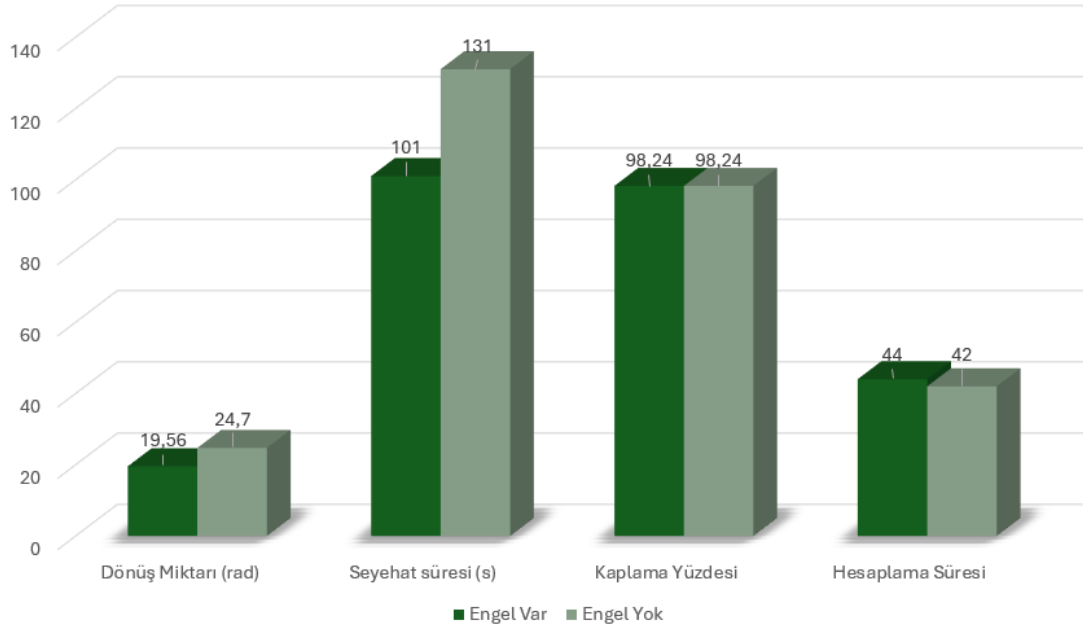
Karşılaştırmalı olarak, klasik boustrophedon algoritması kullanılarak üretilen yollar, engellere yaklaşım ve kaplama verimliliği açısından daha düşük performans göstermiştir. Klasik algoritma, özellikle engelli ortamlarda, robotun ayak izine dayalı olmasından dolayı engellere yeterince yaklaşmamış ve bu da kaplama verimliliğini önemli ölçüde düşürmüştür. Test sonuçları Şekil 8'de grafik olarak gösterilmiştir. Grafikte, klasik boustrophedon algoritması ile önerilen algoritmanın dört farklı performans metriği üzerinden karşılaştırıldığı görülmektedir. Dönüş miktarı açısından klasik algoritma 63.57 rad dönüş yaparken, önerilen algoritma bu değeri 24.7 rad ile önemli ölçüde azaltmıştır, bu da daha verimli bir yol planlaması sağladığını göstermektedir. Seyahat süresi açısından klasik algoritmada 155 saniye ölçülürken, önerilen algoritmada bu süre 108,12 saniyeye çıkmıştır, bu da önerilen algoritmanın dönüş miktarı az olacak şekilde yol planladığından kaynaklanmaktadır. Bu nedenle daha fazla zaman aldığını ortaya koymaktadır. Kaplama

yüzdesi açısından bakıldığında, klasik algoritma %96.45 alan kapsamı sunarken, önerilen algoritma %98.24 ile daha yüksek bir kapsama sağlamıştır. Hesaplama süresi açısından ise klasik algoritma 40 saniyede hesaplama yaparken, önerilen algoritma bu süreyi 42 saniye ile biraz daha uzatmıştır. Sonuç olarak, önerilen algoritma dönüş miktarını, seyahat süresini ve kapsama yüzdesini önemli

ölçüde iyileştirmiştir. Genel performansta ciddi bir iyileşme sağlamıştır. Bu sonuçlar, önerilen algoritmanın klasik boustrophedon algoritmasına kıyasla engellerle dolu karmaşık ortamlarda daha iyi performans gösterdiğini ve daha yüksek kaplama verimliliği sağladığını ortaya koymaktadır.



Şekil 8. Klasik Boustrophedon ile Önerilen Algoritma Karşılaştırılması



Şekil 9. Önerilen Algoritma Performans Metrikleri: Engellerin Etkisi

Bu çalışmada, önerilen algoritmanın fabrika ortamında endüstriyel süpürge robot tarafından engel bulunan ve engel bulunmayan alanlarda kapsam yol planlaması yaparken gösterdiği performans değerlendirilmiştir. Önerilen algoritmanın engelli ve engelsiz ortamda performans metriklerine göre sonuçları Şekil 9'da gösterilmiştir. Algoritmanın engelli ortamda hesaplama

süresi 44 saniye olarak ölçülmüştür. Robotun engelli ortamda daha az yol almasından kaynaklı olarak, takip süresi 101 saniye olarak kaydedilmiştir. Robotun yaptığı toplam dönüş miktarı, radyan cinsinden 19,56 olarak hesaplanmıştır; bu da yol planlamasında yapılan dönüşlerin sıklığını ve yolun manevra gereksinimini gösterir. Bu dönüş miktarı, algoritmanın engeller ve dar

alanlar karşısında yolunu nasıl ayarladığının bir göstergesidir. Kaplama yüzdesi olarak ölçülen %98.24, robotun tarama işlemi sırasında eriştiği alanın, toplam geçilebilir alan içindeki oranını göstermektedir. Bu yüksek kaplama oranı, algoritmanın verimli bir şekilde çalıştığını ve minimum boşluk bırakarak alanın büyük bir kısmını kapladığını belirtir.

Bormann vd. (2018) çalışmasında belirtildiği gibi, çoğu kapsama algoritması engelli ve engelsiz ortamlarda farklı performans gösterir. Ancak, bu çalışmada geliştirilen algoritma hem engelli hem de engelsiz ortamlarda %98.24 gibi yüksek bir kaplama yüzdesi ile istikrarlı performans sergilemiştir. Bu sonuç, önerilen algoritmanın engel algılama ve yönetme kabiliyetinin, engellerin yoğun olduğu karmaşık ortamlarda bile alanın büyük bir kısmını kaplayacak şekilde etkili bir şekilde çalıştığını göstermektedir.

Bu yüksek kaplama oranı, algoritmanın verimli bir şekilde çalıştığını ve minimum boşluk bırakarak alanın büyük bir kısmını kapladığını belirtir. Önerilen algoritmanın, Bormann ve arkadaşlarının çalışmasında karşılaşılan sorunları aşarak, engel varlığının kaplama verimliliğini düşürmediğini ve hatta engeller arasında verimli bir yol planlama stratejisi geliştirerek performansını koruduğunu kanıtlamaktadır.

Bu sonuçlar, önerilen algoritmanın, fabrika gibi karmaşık ortamlarda kararlı kapsama yüzdeliği sağlayacağını göstermektedir. Buna ek olarak, endüstriyel ortamlarda yüksek kapsama verimliliği ile temizlik görevini başarıyla yerine getirebileceğini göstermektedir. Algoritmanın etkinliği ve engelleri yönetme yeteneği, endüstriyel temizlik robotlarının daha geniş kullanım alanlarında başarıyla çalışmasını sağlayacak potansiyeli ortaya koymaktadır.

Etik Standartlar Bildirgesi

Yazarlar tüm etik standartlara uyduklarını beyan ederler.

Yazarlık Katkı Beyanı

Bu çalışmanın planlanması, veri toplama, deneysel çalışmaların gerçekleştirilmesi ve makalenin yazım süreci Eylül Özer tarafından yürütülmüştür. Burak Inner, çalışmanın genel metodolojisi, sonuçların yorumlanması ve makalenin son halinin değerlendirilmesi ve düzeltilmesi süreçlerinde katkı sağlamıştır. Her iki yazar da çalışmanın tüm aşamalarında iş birliği içinde aktif rol oynamışlardır.

Çıkar Çatışması Beyanı

Yazarların bu makalenin içeriğiyle ilgili olarak beyan edecekleri hiçbir çıkar çatışması yoktur.

Verilerin Kullanılabilirliği

Bu çalışma sırasında oluşturulan veya analiz edilen tüm veriler, yayınlanan bu makaleye dahil edilmiştir.

Teşekkür

Robotun temini ve test edilmesi süreçlerinde sağladıkları imkanlar ve değerli katkıları nedeniyle Birfen Elektrik A.Ş.'ye teşekkür ederiz.

5. Kaynaklar

- An, V., Qu, Z., Crosby, F., Roberts, R., & An, V. (2020). A Triangulation-Based Coverage Path Planning. *IEEE Transactions on Automation Science and Engineering*, 15(4), 1653-1662. <https://doi.org/10.1109/TASE.2018.2799927>
- Bähnemann, R., Lawrance, N., Chung, J. J., Pantic, M., Siegart, R., & Nieto, J. (2021). Revisiting Boustrophedon Coverage Path Planning as a Generalized Traveling Salesman Problem. In J. M. R. Sivalingam, J. A. Movellan, & S. Ozawa (Eds.), *Field and Service Robotics* (pp. 237-252). Springer. https://doi.org/10.1007/978-981-15-9460-1_20
- Beşkirli, M. and Tefek, M. (2019). Parçacık sürü optimizasyon algoritması kullanılarak optimum robot yolu planlama. *European Journal of Science and Technology*, 201-213. <https://doi.org/10.31590/ejosat.637832>
- Bobkov, D., Kiechle, M., Hilsenbeck, S., & Steinbach, E. (2017). Room Segmentation in 3D Point Clouds Using Anisotropic Potential Fields. *2017 IEEE International Conference on Computational Intelligence and Computing Research (ICIC)*, 1-6. <https://doi.org/10.1109/ICIC.2017.8524392>
- Bormann, R., Jordan, F., Hampp, J., & Hagele, M. (2018). Indoor Coverage Path Planning: Survey, Implementation, Analysis. *2018 IEEE International Conference on Robotics and Automation (ICRA)*, 1718-1725. <https://doi.org/10.1109/ICRA.2018.8460566>
- Cai, Z., Li, S., Gan, Y., Zhang, R., & Zhang, Q. (2022). Research on Complete Coverage Path Planning Algorithms Based on A* Algorithms. *Expert Systems with Applications*, 207, 117738. <https://doi.org/10.1016/j.eswa.2022.117738>
- Carvalho, J. P., & Aguiar, A. P. (2023). A Reinforcement Learning Based Online Coverage Path Planning Algorithm. *IEEE Transactions on Automation Science and Engineering*, 20(3), 1459-1471. <https://doi.org/10.1109/TASE.2023.3272003>
- Chen, X., Tucker, T. M., Kurfess, T. R., & Vuduc, R. (2019). Adaptive Deep Path: Efficient Coverage of a Known Environment Under Various Configurations. *IEEE Robotics and Automation Letters*, 5(2), 1816-1823. <https://doi.org/10.1109/LRA.2020.2966891>
- Choi, Y.-H., Lee, T.-K., Baek, S.-H., & Oh, S.-Y. (2009). Online Complete Coverage Path Planning for Mobile Robots Based on Linked Spiral Paths Using Constrained Inverse Distance Transform. *Journal of Intelligent & Robotic Systems*, 56(4), 539-555. <https://doi.org/10.1007/s10846-009-9310-2>
- Chowdhury, J. C., & Prabhakar, P. (2023). Optimal Multi-Robot Coverage Path Planning for Agricultural Fields

- using Motion Dynamics. *IEEE Access*, 11, 76679-76689.
<https://doi.org/10.1109/ACCESS.2023.3289267>
- Dakulović, M., Horvatić, S., & Petrović, I. (2011). Complete Coverage D* Algorithm for Path Planning of a Floor-Cleaning Mobile Robot. *IFAC Proceedings Volumes*, 44(1), 11939-11944.
<https://doi.org/10.3182/20110828-6-IT1002.03306>
- Dönmez, E. and Kocamaz, A. (2019). Çoklu hedeflerin çoklu robotlara paylaştırılması için bir yük dengeleme sistemi. *Bitlis Eren Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi*, 8(2), 533-548.
<https://doi.org/10.17798/bitlisfen.467757>
- Esfahani, M. A., Wang, H., Wu, K., & Yuan, S. (2020). Unsupervised Scene Categorization, Path Segmentation. *IEEE Transactions on Intelligent Transportation Systems*, 22(12), 7601-7613.
<https://doi.org/10.1109/TITS.2020.3034683>
- Gajjar, S., Bhadani, J., Dutta, P., & Rastogi, N. (2017). Complete Coverage Path Planning Algorithm for Known 2D Environment. 2017 IEEE International Conference on Computational Intelligence and Computing Research (ICIC), 1-5.
<https://doi.org/10.1109/ICIC.2017.8524392>
- Gezer, A. (2024). Parçalı hücreli genetik algoritma ile insansız hava aracı performansına dayalı yol planlama. *Gazi Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Dergisi*. 40 (1), 135 - 154
<https://doi.org/10.17341/gazimmfd.1156817>
- Guo, S., Wang, T., Huang, Y., & You, D. (2022). Path planning algorithm for sweeping robot full traversal cleaning area. *IEEE Access*, 10, 119273-119283.
<https://doi.org/10.1109/ACCESS.2022.3221437>
- Kleiner, A., Baravalle, R., Kolling, A., Pilotti, P., & Munich, M. (2017). A Solution to Room-by-Room Coverage for Autonomous Cleaning Robots. 2017 IEEE/RSJ International Conference on Intelligent Robots and Systems (IROS), 1-8.
<https://doi.org/10.1109/IROS.2017.8206429>
- Liu, Z., & Zhou, W. (2023). Energy-Efficient Algorithms for Path Coverage in Sensor Networks. *Sensors*, 23(11), 5026.
<https://doi.org/10.3390/s23115026>
- Mahajan, A., & Rock, S. (2020). Completeness Seeking Probabilistic Coverage Estimation using Uncertain State Estimates. *IEEE Transactions on Robotics*, 37(2), 427-442.
<https://doi.org/10.1109/TRO.2020.3043199>
- Nama, L. H., Huang, L., Li, X. J., & Xu, J. F. (2016). An Approach for Coverage Path Planning for UAVs. 2016 IEEE International Conference on Robotics and Automation (ICRA), 3208-3213.
<https://doi.org/10.1109/ICRA.2016.7496385>
- Özdemir, D. and Karaman, S. (2017). Investigating interactions between students with mild mental retardation and humanoid robot in terms of feedback types. *Ted Eğitim ve Bilim*. 42, 191, 109-138
<https://doi.org/10.15390/eb.2017.6948>
- Pérez-González, A., Benítez-Montoya, N., Jaramillo-Duque, Á., & Cano-Quintero, J. B. (2021). Coverage Path Planning with Semantic Segmentation for UAV in PV Plants. *International Journal of Advanced Computer Science and Applications*, 12(11), 287-296.
<https://doi.org/10.14569/IJACSA.2021.0121136>
- Rodrigues, R. T., & Aguiar, A. P. (2018). A Coverage Planner for AUVs Using B-splines. *OCEANS 2018 MTS/IEEE Charleston*, 1-8.
<https://doi.org/10.1109/OCEANS.2018.8729760>
- Ranjitha, T. R., & Guruprasad, K. R. (2016). Pseudo Spanning Tree-based Complete and Competitive Robot Coverage Using Virtual Nodes. *Procedia Computer Science*, 89, 292-299.
<https://doi.org/10.1016/j.procs.2016.06.052>
- Šelek, A., Seder, M., Brezak, M., & Petrović, I. (2022). Smooth Complete Coverage Trajectory Planning Algorithm for a Nonholonomic Robot. *Sensors*, 22(23), 9269.
<https://doi.org/10.3390/s22239269>
- Thiayagarajan, K., & Balaji, C. G. (2012). Traversal Algorithm for Complete Coverage. *Journal of Computer Science*, 8(12), 2032-2041.
<https://doi.org/10.3844/jcssp.2012.2032.2041>
- Xing, B.; Wang, X.; Yang, L.; Liu, Z.; Wu, Q. (2023). An Algorithm of Complete Coverage Path Planning for Unmanned Surface Vehicle Based on Reinforcement Learning. *Journal of Marine Science and Engineering*, 11(3), 645.
<https://doi.org/10.3390/jmse11030645>
- Zeng, B., Tang, J., Lam, T. L., & Wen, J. (2023). TMSTC*: A Path Planning Algorithm for Minimizing Turns in Multi-Robot Coverage. *IEEE Robotics and Automation Letters*, 8(9), 4819-4826.
<https://doi.org/10.1109/LRA.2023.3290366>

Üyelik Fonksiyonları Sayısının ve Türünün Tahminler Üzerindeki Etkisinin Araştırılması: Elektrik Üretim Endeksi Tahmini Örneği

*Makale Bilgisi / Article Info

Alındı/Received: 05.09.2024

Kabul/Accepted: 01.11.2024

Yayımlandı/Published: xx.xx.xxxx

Investigating the Impact of the Number and Type of Membership Functions on Forecasting: A Case Study of Electricity Generation Index Prediction

Abdurrahman ÖZCAN¹ , Halil Nusret BULUŞ^{2*} 

¹ Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi, Afşin MYO, Bilgisayar Programcılığı Bölümü, Kahramanmaraş, Türkiye

² Tekirdağ Namık Kemal Üniversitesi, Çorlu Mühendislik Fakültesi, Bilgisayar Mühendisliği Bölümü, Tekirdağ, Türkiye



© Afyon Kocatepe Üniversitesi

© 2025 The Authors | Creative Commons Attribution-Noncommercial 4.0 (CC BY-NC) International License

Öz

Sanayi üretim endeksi, bir ülkedeki sanayi sektörünün durumunu göstermektedir. Sanayi sektörü gayrisafi yurt içi hasılanın belirlenmesinde önemli bir öncüdür. Sanayi üretimi ülke temelinde ekonomiyi doğrudan etkilemektedir. Sanayi üretim endeksinin gelecekteki hareketlerini önceden tahmin edebilmek, büyüme göstergelerinden biri olduğundan dolayı önem arz etmektedir. Yapılmış olan bu çalışmada sanayi üretim endeksi bileşenlerinden olan elektrik üretim endeksinin tahmin edilmesi için önceki yıllardaki veriler kullanılarak bulanık mantık yöntemleri arasında yer alan Uyarlamalı Ağ Tabanlı Bulanık Çıkarım Sistemi (ANFIS) modelleri üretilmiştir. ANFIS modelleri için çeşitlendirme üyelik fonksiyonu ve üyelik fonksiyon sayısını değiştirilerek elde edilmiştir. ANFIS’de yapılan tahminler bu modeller üzerinde gerçekleştirilmiştir. ANFIS modelleri incelendiğinde zaman, maden ve imalat üretim endeksleri girdilerinden oluşan sistemin sadece zaman veya sadece imalat-maden üretim endekslerine dayalı tahmin yapan sistemden daha iyi sonuç verdiği de görülmüştür.

Anahtar Kelimeler: Tahmin, Üyelik fonksiyonları, Bulanık mantık, Model, Elektrik üretim endeksi.

Abstract

The industrial production index reflects the state of the industrial sector in a country. The industrial sector is a significant precursor in determining the gross domestic product. Industrial production directly affects the economy on a national level. Predicting the future movements of the industrial production index is crucial as it is one of the growth indicators. In this study, Adaptive Network-Based Fuzzy Inference System (ANFIS) models, which are among the fuzzy logic methods, were developed to forecast the electricity production index, a component of the industrial production index, using data from previous years. The ANFIS models were obtained by varying the membership function types and the number of membership functions. Predictions in ANFIS were made based on these models. Upon examining the ANFIS models, it was found that the system consisting of inputs such as time, mining, and manufacturing production indices provided better results than the system that relied solely on time or only on manufacturing and mining production indices.

Keywords: Prediction, Membership functions, Fuzzy logic, Model, Electricity production index.

1. Giriş

Türkiye İstatistik Kurumu (TÜİK) sanayi üretim endeksini aylık olarak açıklamaktadır. Bu endeks sanayi sektöründe gerçekleşen gelişmelerin ve ülkenin ekonomi politikalarındaki etkilerin hesaplanmasında kullanılmaktadır. Endeks değerleri hesaplanırken birçok sektör verileri değerlendirmeye alınmaktadır. Bu sektörler arasında madencilik ve taş ocakçılığı, imalat sanayi ile elektrik, gaz, buhar ve iklimlendirme üretimi ve dağıtım sektörleri yer almaktadır. Sanayi üretim endeksi hiçbir etkiden arındırılmamış olarak, takvim etkilerinden arındırılmış ve hem takvim hem de mevsimsel etkilerden

arındırılmış olarak 3 farklı şekilde aylık olarak açıklanır. Hiçbir etkiden arındırılmamış verilerden, haftasonu tatilleri, bayram ve resmi tatil gibi tatil günlerinin çıkarılması ile takvim etkisinden arındırılmış endeks değerleri hesaplanır. Buna ilave olarak hava koşulları, bakım aralıkları, elektrik kesintileri, grevler gibi etkilerin de eklenmesiyle hem takvim etkisinden hem de mevsimsel etkilerden arındırılmış endeks değerleri bulunur. Arındırılmamış ve takvim etkisinden arındırılmış endeks değerleri bir önceki senenin aynı ayı ile olan değişimi kıyaslanarak açıklanmaktadır. Mevsimsel etkilerden arındırılmış veriler değerlendirilirken bir önceki

aya göre olan değişimleri göz önüne alınmaktadır. Ekonomik analizlerin önemli bir parçası da sanayi üretim endekslerinin tahminini içermektedir (Pekçağlayan 2021). Ekonomide meydana gelen gelişmelerin ve uygulanan ekonomik politikaların, kısa dönemde olumlu veya olumsuz etkilerinin ölçülebilmesi için aylık olarak hesaplanan bir endekstir. NACE Rev.2 sınıflamasına göre Sanayi Üretim Endeksi (SÜE), madencilik ve taş ocakçılığı, imalat sanayisi ile elektrik, gaz, buhar ve iklimlendirme üretimi ve dağıtım sektörlerini kapsamaktadır.

SÜE bileşenlerinden olan elektrik, gaz, buhar ve iklimlendirme üretimi bileşeni bu çalışmada kısaca Elektrik Üretim Endeksi olarak adlandırılmıştır. Çalışmanın temelinde de ülke genelinde oluşan elektrik üretim endeksi değerlerinin geleceğe yönelik tahminlerinin gerçekleştirilmesi amacıyla uygun modeller oluşturmak yatmaktadır. Bu amaçla çalışmada 1986 – 2022 yılları elektrik üretim endeksi verileri ile üyelik fonksiyonlarının sayılarının ve tiplerinin farklı olarak seçilmesiyle elde edilen ANFIS modellerinin eğitimi gerçekleştirilerek, 2023 yılına ait verilerin tahminleri gerçekleştirilmeye çalışılmıştır.

1.1 Literatür özeti

Sanayi üretim endeksi; sanayi sektörünün durumunu, üretim faaliyetlerindeki artış ya da azalışın yıllar itibarıyla karşılaştırmalı olarak izlenmesini sağlayan bir gösterge olup Türkiye İstatistik Kurumu (TÜİK) tarafından aylık olarak yayınlanmaktadır (Koç vd. 2016). Warnakula vd. Sri Lanka'nın Sanayi Üretim Endeksi Tahmini isimli makalesinde 2016 yılından 2023 yılına kadar olan 93 veri kullanarak zaman serilerinden olan ARIMA modeli ve derin öğrenme tekniklerinden olan RNN (Recurrent Neural Network) modeli kullanılarak sanayi üretim endeksi tahmini yapmışlardır. Sonuç olarak zaman serisi modelinin RNN modelinden daha iyi tahmin yaptığı görülmüştür (Warnakula vd. 2024). Hatice Öncel Çekim, Türkiye'de Sanayi Üretim Endeksinin Zaman Serisi Yöntemi ile İncelenmesi adlı makalesinde TÜİK'den aldığı 2005-2017 yılları arasındaki aylık sanayi üretim endeksi verilerini zaman serisine uygulamıştır. Bu çalışmada endekse uygun zaman serisi modelini bulmayı ve 2018 yılındaki sanayi üretim endeksi tahminini yapmayı amaçlamıştır. (Öncel Çekim 2018). Mahmut Günay, Faktör Modeller ile Türkiye'deki Sanayi Üretimi ve Enflasyonun Tahmini isimli makalesinde yapay zeka tekniklerini kullanmadan DI ve DI_AR_Lag adında tahmin eşitliklerini kullanarak Türkiye'deki enflasyon ve sanayi üretim tahmini yapmıştır (Günay 2018).

Mehrabadi vd. İran'daki sanayi üretim tahminini YSA (Yapay Sinir Ağları) ve Adaptive Neuro Fuzzy Interference

System - ANFIS (Adaptif Sinirsel Bulanık Çıkarım Sistemi) kullanarak yapmaya çalışmışlardır. Bu çalışmada, YSA ve ANFIS metodlarının doğruluğu karşılaştırılmıştır. 1988-2018 yılları arasında girdi olarak; işgücü, sermaye stoku, beşeri sermaye, ticari açıklık, likidite ve sanayi sektörüne kredi finansmanı ve çıktı olarak da sanayi üretimi verilip 2019 ve 2020 yıllarındaki sanayi üretimini tahmin etmişlerdir (Mehrabadi vd. 2020). Kedar Potdar ve Rishab Kinnerkar, yapay sinir ağını kullanarak Hindistan için sanayi üretim endeksi tahmini yapmışlardır. Hindistan sanayi üretim endeksi tahmini yapmak için YSA'nın girdileri 2004-2005 mali yılından 2013-2014 mali yılına kadar ki Gayri Safi Yurt içi Hasıla (GSYH), Tüketici Fiyat Endeksi (TÜFE), Toptan Eşya Fiyat Endeksi (TEFE) ve sekiz temel sektör endeksi verileri kullanılmıştır (Potdar ve Kinnerkar 2017). Jan Acedański, Polonya'daki sanayi üretiminin tahmini – farklı yöntemlerin karşılaştırılması isimli makalesinde Polonya'daki sanayi üretim endeksi tahmininde birkaç tahmin metodunun doğruluğunu karşılaştırmıştır. (Acedański 2013). Bodo vd. Euro Bölgesindeki Sanayi Üretim Tahmini isimli makalesinde Almanya, Fransa, İspanya ve İtalya olmak üzere bu dört Avrupa ülkesi için ARIMA ve VAR (Vector Autoregressive) modellerini kullanarak sanayi üretim endeksi tahmini yapmışlardır (Bodo vd. 2000).

Abdulkadir Bilgin, Türkiye'deki İş Kazası Verilerinin Yapay Sinir Ağları ile Modellenmesi isimli yüksek lisans tez çalışmasında 2001 - 2020 yılları arasında SGK tarafından yayınlanan iş kazaları istatistiklerini kullanarak yapay sinir ağları ile 2021 – 2030 yılları arasındaki iş kazaları için tahmin yapmıştır. Yapılan tahminlerde yapay sinir ağlarının gerçek değerlere yakın değerler ürettiği görülmüştür. Sonuç olarak gelecek 10 yılda iş kazalarının artacağı tahmin edilmiştir (Bilgin 2023).

Zhu vd. çalışmasında Sincan'daki aylık elektrik üretiminin Ocak 2001'den Ağustos 2020'ye kadar olan tarihsel verilerinin özelliklerine göre, aylık elektrik enerjisi üretimi tahmininin oluşturulmasında uygun ve yaygın olarak kullanılan SARIMA (Mevsimsel otoregresif entegre hareketli ortalama modeli) yöntemi ve Holt-winter yöntemi kullanmıştır. Ağustos 2021'den Ağustos 2022'ye kadar aylık elektrik enerjisi üretimini tahmin edilmiştir (Zhu vd. 2022). Wen ve Yuan, Çin'de 1999'dan 2018'e kadar olan panel verilerine dayanarak, parçacık sürüsü optimizasyonunun iki kat iyileştirilmesi yoluyla Çin sakinlerinin gelecekteki elektrik tüketimini tahmin etmek için yeni bir hibrit tahmin modeli tasarladı (Wen ve Yuan 2020). Ghimire vd. elektrik talebinin tahmin edilmesi için Yapay Sinir Ağları (YSA), Kodlayıcı-Kod Çözücü Tabanlı Uzun Kısa Süreli Bellek (EDLSTM) ve Uyarlanabilir Gürültü ile Geliştirilmiş Tam Topluluk Deneysel Mod Ayırımı

(ICMD) birleştirilerek hibrit bir çoklu algoritma çerçevesi geliştirilmiştir (Ghimire vd. 2023). Reddy vd. güç kullanımını tahmin etmek için makine öğrenimi tabanlı bir yöntem sunmuşlardır. Çalışmada, güç kullanımını tahmin etmek için doğrusal regresyon, K En Yakın Komşular, XGBOOST, rastgele orman ve yapay sinir ağları (YSA) dahil olmak üzere bir dizi makine öğrenme tekniğini araştırmışlardır. Modellerin performansını değerlendirmek için Ortalama Mutlak Hata (MAE), Ortalama Karekök Hata (RMSE) ve Belirleme Katsayısı (R²) dahil olmak üzere çeşitli değerlendirme ölçütleri kullanılmıştır (Reddy vd. 2023).

2. Materyal ve Metot

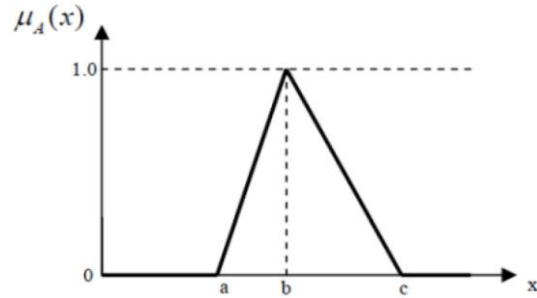
Bulanık mantık alanında ilk ciddi adım California Berkeley Üniversitesinden Prof. Dr. Lotfi Asker Zadeh'in 1965 tarihli "Fuzzy Sets (Bulanık Kümeler)" adlı makalesinde ortaya atılmıştır (Zadeh 1965). Zadeh bu çalışmada belirsizliği Klasik Mantıktan farklı olarak sınırları keskinlik içermeyen kümelerle farklı üyeliklere ait olunabileceğini belirterek Bulanık Mantığın temellerini atmıştır (Beşirik 2016). Bulanık mantığın avantajları arasında basit ve kolay anlaşılabilir olması, karmaşık problemlere cevap verebilmesi ve çeşitli alanlardaki belirsizlik problemlerini çözebilmesi ve eksik tanımlanmış problemler için çözüm getirebilmesi gösterilebilirken (Uzun Özşahin vd. 2020, Karabulut 2024), dezavantajları arasında sistemin doğrulaması için kapsamlı testlerin gerekmesi, makine öğrenmesine oranla kapasite probleminin olması, kendi başlarına öğrenme yeteneklerinin olmaması, üyelik fonksiyonlarının seçiminde belirli bir metotun olmaması gösterilebilir (Uzun Özşahin vd. 2020, Karabulut 2024). Üyelik fonksiyonları, girdi uzayındaki her noktanın 0 ile 1 arasında bir üyelik değerine nasıl eşlendiğini tanımlayan eğrilerdir. Her bir girdinin büyüklüğünün grafiksel bir gösterimidir (Levent 2022). Giriş değerlerinin davranışına bağlı olarak üçgen, yamuk, gauss, sigmoid ve çan gibi tek boyutlu üyelik fonksiyonları kullanılabilir. Üçgen ve yamuk üyelik fonksiyonları doğrusal biçime sahiptir ve tasarımı ve gösterimi basittir. Gauss ve sigmoid gibi üyelik fonksiyonlarının tasarımı daha karmaşıktır (Oğuz Erenler 2023). Bazı üyelik fonksiyonları;

Üçgen Üyelik Fonksiyonu (Trimf):

Bir üçgenin nasıl üç koordinatı varsa üçgen üyelik fonksiyonunun da üç parametresi vardır (Oğuz Erenler 2023). Şekil 1 üçgen üyelik fonksiyonuna ait grafiksel gösterimi içermektedir. Bu parametreler;

- a = başlangıç noktası,
- c = bitiş noktası,
- b = tepe noktasıdır.

"a" ve "c" noktasında üyelik derecesi $\mu_A(x) = 0$, "b" noktasında ise $\mu_B(x) = 1$ 'dir (Beşirik 2016).



Şekil 1. Üçgen üyelik fonksiyonu (Beşirik 2016)

$$\mu_A(x) = \mu_A(x; a, b, c, d) = \begin{cases} \frac{x-a}{b-a}, & \text{eğer } a \leq x \leq b \\ \frac{(c-x)}{c-b}, & \text{eğer } b \leq x \leq c \\ 0, & \text{eğer } x > c \text{ veya } x < a \end{cases} \quad (1)$$

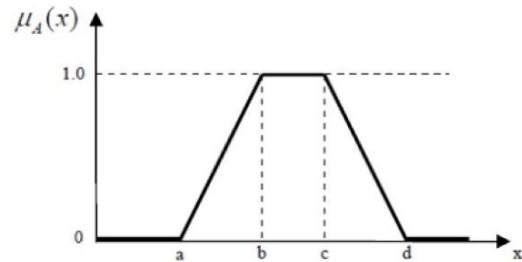
Yamuk Üyelik Fonksiyonu (Trapmf):

Bu üyelik fonksiyonunda %0'dan başlar %100'e ulaşır ve daha sonra yine %0'a düşer. Bu fonksiyonda, üçgen üyelik fonksiyonunda olduğu gibi üç parametre yerine dört parametre (a, b, c, d) vardır (Oğuz Erenler 2023). Şekil 2 yamuk üyelik fonksiyonuna ait grafiksel gösterimi içermektedir.

Bu parametreler;

- a = başlangıç noktası,
- b = tepe noktası başlangıcı,
- c = tepe noktası bitişi,
- d = bitiş noktasıdır.

"a" ve "d" noktasında üyelik derecesi $\mu_A(x) = 0$, "b" ve "c" noktasında ise $\mu_B(x) = 1$ 'dir (Beşirik 2016).



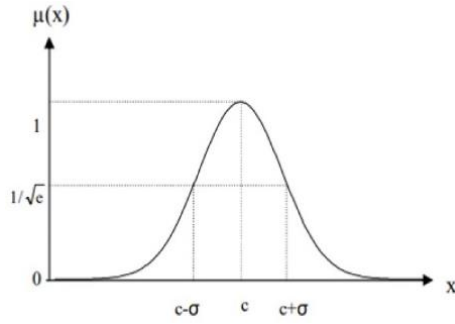
Şekil 2. Yamuk üyelik fonksiyonu (Beşirik 2016)

$$\mu_A(x) = \mu_A(x; a, b, c, d) = \begin{cases} \frac{x-a}{b-a}, & \text{eğer } a \leq x \leq b \\ 1, & \text{eğer } b \leq x \leq c \\ \frac{(d-x)}{d-c}, & \text{eğer } c < x \leq d \\ 0, & \text{eğer } x > d \text{ veya } x < a \end{cases} \quad (2)$$

Gaussian Üyelik Fonksiyonu (Gaussmf):

Gaussian üyelik fonksiyonu, orjinden uzaklığı ve eğri genişliğini ifade eden iki parametre kullanmaktadır. Şekil 3 Gaussian üyelik fonksiyonuna ait grafiksel gösterimi içermektedir. Bu parametreler;

- c = merkez,
- σ = genişliktir (Karabulut 2024).



Şekil 3. Gaussian üyelik fonksiyonu (Beşirik 2016)

$$\mu(x; c, \sigma) = e^{-\frac{1}{2}\left(\frac{x-c}{\sigma}\right)^2} \quad (3)$$

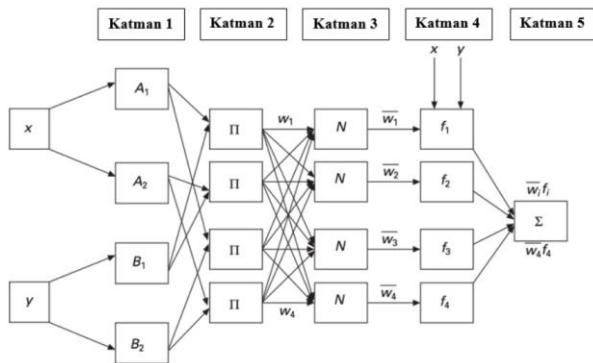
2.1 Bulanık yapay sinir ağı

ANFIS, 1993 yılında Jang tarafından geliştirilen bulanık mantık ve yapay sinir ağlarının bir araya gelmesiyle oluşturulan hibrit bir yapay zeka yöntemidir. ANFIS, hem yapay sinir ağlarını hem de bulanık mantığı birbiriyle uyumlu olarak kullanabilmesinden dolayı her iki yöntemin güçlü yönlerini kullanabilmektedir (Beşirik 2016).

ANFIS kelimesi Adaptive Neuro-Fuzzy Inference System'in baş harflerinden oluşmaktadır ve Uyarlanabilir Ağ Tabanlı Bulanık Çıkarım Sistemi anlamına gelmektedir. Kısaca Bulanık Yapay Sinir Ağı denilmektedir. Bulanık sinir ağları, bulanık mantık ve yapay sinir ağları metodlarının avantajlı yönlerini kullanan ve son yıllarda farklı alanlarda uygulanan bir yapay zeka tekniğidir (Demirci 2020).

2.2 Bulanık yapay sinir ağı sistemi: ANFIS mimarisi

Şekil 4'te iki giriş (x ve y) ve bir çıkışın olduğu beş katmana sahip ANFIS mimarisi gösterilmektedir.



Şekil 4. ANFIS mimarisi (Oğuz Erenler 2023)

Katman 1 (Bulanıklaştırma Katmanı): İlk katmanda bulanıklaştırma işlemi gerçekleştirilmektedir. Bu işlem için girdiler üyelik fonksiyonları kullanılmaktadır. Üyelik fonksiyonlarının seçilmesi için bir formül sunulmamakla beraber genellikle tecrübeye dayalı ya da deneme yanılma yöntemlerini içeren yollar kullanılmaktadır (Şencan ve Şencan Şahin 2022).

Katman 2 (Kural Katmanı): Bu katmanda kurallar yer almaktadır. Bu kuralların çıktısını elde etmek için ilk

katmandan gelen üyelik derecelerinin çarpımı elde edilmelidir (Demirci 2020).

Katman 3 (Normalleştirme Katmanı): N ile ifade edilen sabit düğümler bu katmanda yer almaktadır. Her sabit düğüm i. kuralın tetikleme ağırlığının tüm kuralların tetikleme ağırlıkları toplamına oranıdır. Normalize tetikleme ağırlıkları adı verilen çıktılar elde edilir (Kaynar vd. 2010).

Katman 4 (Durulaştırma Katmanı): Bulanıklaşan değerlerin tekrar keskin hale getirildiği ve her bir düğümün model çıktısı üzerindeki katkısı bu katmanda belirlenir (Turan vd. 2022).

Katman 5 (Toplam Katmanı): Tek düğümlü bir katmandır. Önceki katman düğümlerinin çıkış değerleri toplanır ve sistemin çıkış değeri bulunur (Demirci 2020).

2.3 Modeller için performans (hata) ölçütleri

Gerçek değerler ile modelden elde edilen değerler arasındaki fark hata olarak hata olarak kabul edilir. Hangi model de bu hata değeri düşük ise o model seçilmelidir. Kurulan bir model de hatanın belirlenmesinde kullanılacak doğruluk ölçütleri aşağıdaki gibidir (Sönmez Çakır 2018).

n: veri sayısı,

Yt : Gerçek değer,

Fort: Gerçek verilerin ortalaması,

Ft : Modelden elde edilen çıktı değeri olmak üzere;

Ortalama Mutlak Yüzde Hata - MAPE

$$MAPE = \frac{1}{n} \sum_{t=1}^n \left| \frac{Y_t - F_t}{Y_t} \right| * 100 \quad (4)$$

Kök Ortalama Kare Hata - RMSE

$$RMSE = \sqrt{\frac{1}{n} \sum_{t=1}^n (Y_t - F_t)^2} \quad (5)$$

Determinasyon Katsayısı - R²

$$R^2 = 1 - \frac{\sum_{t=1}^n (Y_t - F_t)^2}{\sum_{t=1}^n (Y_t - Fort)^2} \quad (6)$$

Ortalama Mutlak Hata - MAE

$$MAE = \frac{\sum_{t=1}^n |F_t - Y_t|}{n} \quad (7)$$

3. Bulgular

Bu çalışmada 1986-2023 yılları arasındaki aylık üretim endeksleri verileri üzerinde çalışılmıştır. Kullanılan ANFIS metodunda parametrelerin değiştirilmesiyle farklı modeller üretilmiştir. Tahminler yapılırken üç farklı girdi seti kullanılarak ayrı ayrı denemeler yapılmıştır. Kullanılan ilk girdi veri seti sadece yıl ve ay girdilerinden oluşarak sanayi üretim endeksinin bir bileşeni olan elektrik üretim endeksinin tahmini yapılmaya çalışılmıştır. İkinci girdi veri setinde girdi olarak senelik ve aylık maden ve imalat üretim endeksleri kullanılarak elektrik üretim endeksi

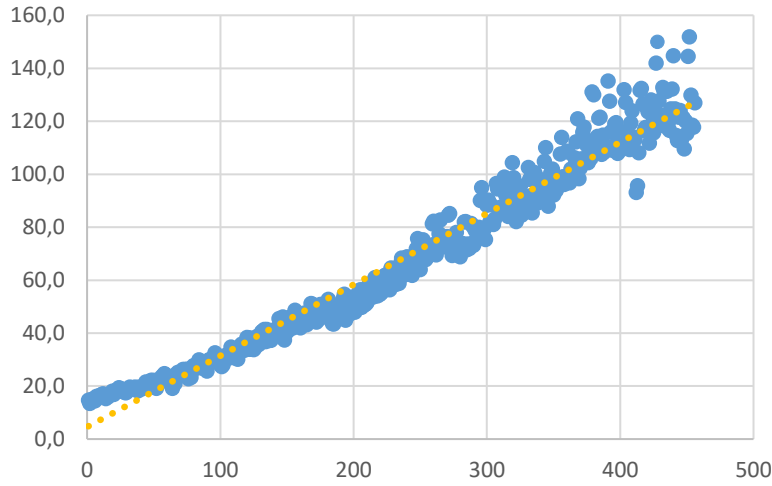
tahmini yapılmaya çalışılmıştır. Üçüncü girdi veri seti ise ilk iki girdi veri setlerinin birleştirilmesi ile oluşturularak aynı tahminler gerçekleştirilmiştir. Çizelge 1’de kullanılan veri setinden bir örnek yer almaktadır.

Model karşılaştırmalarının yapılabilmesi için oluşturulan modellerde 1986-2022 arasındaki veriler modellerin eğitimi için kullanılmış ve 2023 yılının verilerinin tahmin

edilmesine çalışılmıştır. Modellerin oluşturulması için kullanılan verilerin dağılımları ve eğilimleri Şekil 5’te verilmiştir. ANFIS’te farklı modelleri elde edebilmek için farklı üyelik fonksiyonları ve farklı üyelik fonksiyon sayıları kullanılmıştır. Sadece yıl ve ay veri girdisi ile ve 3 üyelik fonksiyonu sayısı ile elde edilen elektrik üretim endeksi tahminlerine örnek olarak 2023 yılına ait veriler Çizelge 2’de verilmiştir.

Çizelge 1. Örnek veri seti (1986 yılına ait veriler)

Yıl	Ay	Maden ¹	İmalat ²	Elektrik ³
1986	1	45,9	24,0	14,7
1986	2	40,5	21,4	13,4
1986	3	47,2	24,4	14,8
1986	4	44,2	22,9	14,4
1986	5	46,6	23,8	15,3
1986	6	46,6	23,4	14,3
1986	7	51,0	24,8	16,1
1986	8	47,5	24,4	15,7
1986	9	54,3	26,2	16,2
1986	10	56,4	30,0	16,5
1986	11	54,4	28,8	16,3
1986	12	53,4	28,4	17,1



Şekil 5. Model oluşturmada kullanılan veriler ve eğilim çizgisi

Çizelge 2. 2023 yılı verileri ile ay ve yıl girdisine sahip 3’lü üyelik fonksiyonlarına ait elektrik üretim endeksi tahminleri

Yıl	Ay	Elektrik	Trimf	Trapmf	Gbellmf	Gaussmf	Gauss2mf	Pimf	Dsigmf	Psigmf
2023	1	124,0298	131,853225	114,278119	117,526378	121,15592	119,790144	119,710027	126,150560	123,053598
2023	2	112,8441	127,697858	114,2781185	117,5273328	121,1559192	119,7901435	119,7100272	126,2072981	123,0536113
2023	3	121,286	124,9163963	114,6331918	117,5302238	121,1559192	119,7901435	119,7100272	126,9729497	123,0538733
2023	4	109,5195	122,924115	117,8842914	117,5422154	121,1559194	119,7901435	119,7100272	130,9827427	123,0589012
2023	5	119,9644	121,4268728	120,1846887	117,6235056	121,1579335	119,7902981	119,7100272	133,3578399	123,1566647
2023	6	115,3273	125,1522994	122,1803672	118,8385177	122,6108021	132,9993742	120,0688498	133,6030696	125,2825262
2023	7	144,4758	147,354147	133,6175464	137,1574646	141,5414256	135,8146543	139,2749332	133,6079385	143,7104921
2023	8	151,7835	148,9509158	133,6175464	140,2507395	144,8546897	138,3567974	141,6386425	133,431794	146,6321726
2023	9	129,8558	129,0783023	121,2385874	122,2418043	126,0545208	125,2410991	123,6712341	131,6118268	128,2859539
2023	10	118,4964	128,9330625	118,9715359	118,3017596	121,1766784	122,8579585	122,5880641	128,3071635	126,1098311
2023	11	117,6961	128,9330625	118,9715359	119,2700114	122,8456478	122,902253	122,5880641	127,6754253	126,03621
2023	12	126,9108	128,9330625	118,9715359	127,2354195	130,8764461	122,9067663	122,5880641	127,6289821	126,0326886

Çizelge 2, 3 üyelik fonksiyonu sayısına sahip ANFIS mimarisinde, üyelik fonksiyonlarının değiştirilerek oluşturulan modellerin tahmin sonucunu vermektedir. Çizelgenin ilk iki sütunu yıl ve ay girdi değerlerini, üçüncü sütun olan Elektrik sütunu ise TÜİK verileri içinde yer alan 2023 yılında Elektrik Üretim Endeksini göstermektedir. Aynı girdiler ile 4 ve 5 üyelik fonksiyonlu modeller geliştirilmiş ve 2023 yılının tahminleri gerçekleştirilmiştir. Farklı üyelik fonksiyonu türleri ile elde edilmiş 2023 yılına ait tahmin sonuçlarının varyans analizi yapılmış ve sonuçlar Şekil 6'da verilmiştir. Bu sonuçlara göre p-skoru 1,93 ve f-skoru 0,075 olarak hesaplanmıştır. Buradan yola çıkarak yıl ve ay girdileri ile elektrik üretim endeksi tahmininde farklı üyelik fonksiyonlarının kullanımı, 3 üyelik fonksiyonlu sistemde anlamlı bir farklılık göstermemektedir.

Analysis of Variance

Source	DF	Adj SS	Adj MS	F-Value	P-Value
Factor	7	298,7	42,67	1,93	0,075
Error	88	1949,9	22,16		
Total	95	2248,6			

Şekil 6. 2023 yılına ait üyelik fonksiyonları varyans analizi sonuçları

Elde edilen tahmin değerlerinin RMSE, MAPE, R² ve MAE değerleri hesaplanmıştır. Bu hesaplamalar sırasıyla 3 fonksiyonlu model için Çizelge 3'te, 4 fonksiyonlu model için Çizelge 4'te ve 5 fonksiyonlu model için Çizelge 5'te verilmiştir. Çizelgelerde aynı zamanda 1986-2022 yılları arasında yer alan eğitim verilerinin değerleri de "Eğitim" satırında gösterilmiştir. Çizelgelerde yer alan "Test" satırı ise 2023 yılının değerlerini ifade etmektedir.

Çizelge 3. 3 üyelik fonksiyonu ve ay-yıl girdi seti ile yapılmış tahminlerin değerlendirme değerleri

		Trimf	Trapmf	Gbellmf	Gaussmf	Gauss2mf	Pimf	Dsigmf	Psigmf
Eğitim	RMSE	3,749800	4,542259	3,595549	3,675309	4,410544	3,887526	5,394863	3,985280
	MAPE	4,413544	5,493387	4,081637	4,330323	4,829241	4,072549	5,749865	4,410291
	R ²	0,988609	0,983286	0,989527	0,989058	0,984242	0,987757	0,976423	0,987134
	MAE	2,654063	3,245085	2,465727	2,606654	3,050847	2,654675	3,781635	2,809169
Test	RMSE	8,314475	8,393637	5,828523	5,684318	8,291680	5,931921	12,395577	6,823988
	MAPE	5,737290	5,186856	3,757975	3,917551	5,442247	4,213037	8,594946	4,523613
	R ²	0,998486	0,998458	0,999256	0,999293	0,998495	0,999230	0,996636	0,998980
	MAE	6,765332	6,717316	4,781280	4,740756	6,756039	5,232048	10,482267	5,329881
Tümü	RMSE	3,938299	4,684357	3,671751	3,742022	4,555243	3,954888	5,690524	4,085332
	MAPE	4,448379	5,485320	4,073120	4,319460	4,845373	4,076246	5,824735	4,413273
	R ²	0,988049	0,983093	0,989612	0,989211	0,984012	0,987948	0,975049	0,987140
	MAE	2,762254	3,336459	2,526663	2,662815	3,148352	2,722500	3,957967	2,875503

Çizelge 4. 4 üyelik fonksiyonu ve ay-yıl girdi seti ile yapılmış tahminlerin değerlendirme değerleri

		Trimf	Trapmf	Gbellmf	Gaussmf	Gauss2mf	Pimf	Dsigmf	Psigmf
Eğitim	RMSE	3,706576	4,198035	3,066494	3,175884	3,534690	4,057962	4,058282	3,659640
	MAPE	3,896317	4,464339	3,322029	3,662885	3,577941	3,983334	4,381322	4,004869
	R ²	0,988871	0,985724	0,992383	0,991829	0,989879	0,986660	0,986658	0,989151
	MAE	2,559310	2,861362	2,086533	2,153108	2,384211	2,755015	2,862496	2,580158
Test	RMSE	7,355512	7,979178	5,300025	5,206482	5,444879	7,148938	6,415070	5,737144
	MAPE	4,821564	4,390220	3,718389	3,730287	3,821541	4,767123	4,311933	4,088551
	R ²	0,998815	0,998606	0,999385	0,999407	0,999351	0,998881	0,999099	0,999279
	MAE	5,685741	5,794782	4,586771	4,583897	4,776355	6,046751	5,445000	5,036062
Tümü	RMSE	3,847199	4,339951	3,145655	3,245638	3,597975	4,168770	4,137538	3,729168
	MAPE	3,920665	4,462389	3,332460	3,664659	3,584351	4,003960	4,379496	4,007071
	R ²	0,988596	0,985487	0,992376	0,9918834	0,990025	0,986610	0,986810	0,989285
	MAE	2,641585	2,938557	2,152328	2,2170761	2,447162	2,841640	2,930457	2,644787

Çizelge 5. 5 üyelik fonksiyonu ve ay-yıl girdi seti ile yapılmış tahminlerin değerlendirme değerleri

		Trimf	Trapmf	Gbellmf	Gaussmf	Gauss2mf	Pimf	Dsigmf	Psigmf
Eğitim	RMSE	3,129631	3,940099	2,543205	3,168912	2,523159	3,828275	3,054391	3,054391
	MAPE	3,195708	3,968636	2,611736	3,322507	2,513763	3,658369	3,340570	3,340570
	R²	0,992066	0,987424	0,994761	0,991865	0,994843	0,988128	0,992443	0,992443
	MAE	2,088459	2,557053	1,671085	2,120670	1,624604	2,435323	2,136103	2,136103
Test	RMSE	5,848368	9,102907	5,444676	5,142471	5,727476	10,114051	5,998766	5,998766
	MAPE	3,903447	5,772992	4,024685	3,705415	4,151735	6,717840	4,299241	4,299241
	R²	0,999251	0,998186	0,999351	0,999421	0,999282	0,997760	0,999212	0,999212
	MAE	4,654807	7,302281	4,836871	4,564197	4,984490	8,195392	5,225356	5,225356
Tümü	RMSE	3,230624	4,158899	2,660414	3,236304	2,657454	4,118491	3,167140	3,167140
	MAPE	3,214333	4,016119	2,648919	3,332583	2,556867	3,738881	3,365798	3,365798
	R²	0,991958	0,986673	0,994547	0,991930	0,994559	0,986931	0,992271	0,992271
	MAE	2,155995	2,681928	1,754395	2,184973	1,713022	2,586904	2,217400	2,217400

1986 – 2022 yılları arası yıl, ay ve elektrik üretim endeksi eğitim seti kullanılarak oluşturulan 5 üyelik fonksiyon sayısına sahip ANFIS modellerinden, en iyi ve en kötü RMSE, MAPE, R² ve MAE değerlerine sahip iki üyelik fonksiyonu modeli, Destek Vektör Regresyon (SVR) ve Uzun Kısa Süreli Bellek (LSTM) karşılaştırması yapılmıştır. SVR ve LSTM modelleri için kullanılan eğitim seti ANFIS ile birebir aynıdır. Bu iki modelin ürettiği 2023 yılı elektrik üretim endeksi tahmin değerleri Çizelge 6’da verilmiştir. Elde edilen bu tahmin değerleri ile SVR, LSTM ve iki ANFIS modelinin RMSE, MAPE, R² ve MAE değerleri hesaplanarak Çizelge 7’de sunulmuştur. Çizelge 7’de sunulan iki ANFIS modeli, 5 üyelik fonksiyon sayısına sahip ve üyelik fonksiyonu olarak Gaussmf ile Pimf kullanan

modellerdir. Bu modellerin, Çizelge 5’e bakıldığında en iyi ve en kötü RMSE, MAPE, R² ve MAE değerlerine sahip modeller olduğu görülmektedir.

Elektrik üretim endeksinin zamana bağlı olarak tahmin edilmesi işlemi yanında Sanayi Üretim Endeksinin diğer bileşenlerinden olan Madencilik ve Taş Ocakçılığı Endeksi ile İmalat Sanayi Endeksinin etkisinin de araştırılmasına yol açmıştır. ANFIS modelinde yer alan yıl ve ay girdilerinin yerine bu iki endeks girdi olarak verilmiş ve hesaplamalar yapılmıştır. 3 üyelik fonksiyonlu model için hesaplamalar Çizelge 8’de yer alırken, Çizelge 9 ve Çizelge 10 sırasıyla 4 üyelik fonksiyonlu ve 5 üyelik fonksiyonlu modeller için hesaplamaları içermektedir.

Çizelge 6. SVR ve LSTM modellerinin aylara göre 2023 yılı elektrik üretim endeksi tahmin değerleri

Tarih	Gerçek Değer	SVR	LSTM
01.01.2023	124,0298	130,6385	127,1636
01.02.2023	112,8441	130,9213	127,3877
01.03.2023	121,286	131,1766	127,6124
01.04.2023	109,5195	131,459	127,8336
01.05.2023	119,9644	131,7321	128,0565
01.06.2023	115,3273	132,014	128,2788
01.07.2023	144,4758	132,2866	128,5022
01.08.2023	151,7835	132,568	128,7251
01.09.2023	129,8558	132,8492	128,949
01.10.2023	118,4964	133,1211	129,3974
01.11.2023	117,6961	133,4018	129,3974
01.12.2023	126,9108	133,6733	129,6223

Çizelge 7. 5 üyelik fonksiyonuna sahip ANFIS modelleri ile diğer yöntemlerin test veri kümesi tahminlerinin karşılaştırması

		SVR	LSTM	Gaussmf	Pimf
Test	RMSE	14,14097168	12,51920238	5,142471	10,114051
	MAPE	10,68584174	8,629422027	3,705415	6,717840
	R²	0,946506	0,958073	0,992926	0,972635
	MAE	13,038453	10,717854	4,564197	8,195392

Çizelge 8. 3 üyelik fonksiyonu ve maden – imalat üretim endeksi girdi seti ile yapılmış tahminlerin değerlendirme değerleri

		Trimf	Trapmf	Gbellmf	Gaussmf	Gauss2mf	Pimf	Dsigmf	Psigmf
Eğitim	RMSE	7,839868	7,734709	7,481694	7,576339	7,539752	7,637344	7,875689	7,837034
	MAPE	11,714300	11,797702	11,107322	11,594165	10,982826	11,612640	12,173841	12,093635
	R ²	0,950210	0,951537	0,954655	0,953501	0,953949	0,952749	0,949754	0,950246
	MAE	6,130892	6,092763	5,762129	5,950843	5,836250	5,981343	6,246722	6,195543
Test	RMSE	11,459554	13,447712	21,837918	12,141486	15,364224	13,920942	11,252630	10,864914
	MAPE	6,905165	8,544828	14,607061	6,877475	9,110112	8,606011	6,874939	6,707254
	R ²	0,997125	0,996041	0,989559	0,996772	0,994832	0,995757	0,997228	0,997415
	MAE	8,910015	10,899167	17,801791	9,102705	11,673637	11,075765	8,927124	8,653425
Tümü	RMSE	7,956248	7,937905	8,188562	7,731088	7,846270	7,867265	7,982879	7,931538
	MAPE	11,587744	11,712100	11,199420	11,470042	10,933544	11,533518	12,034396	11,951888
	R ²	0,951225	0,9514501	0,9483356	0,953947	0,952565	0,952310	0,950898	0,951528
	MAE	6,204027	6,2192469	6,0789622	6,033787	5,989865	6,115406	6,317259	6,260224

Çizelge 9. 4 üyelik fonksiyonu ve maden – imalat üretim endeksi girdi seti ile yapılmış tahminlerin değerlendirme değerleri

		Trimf	Trapmf	Gbellmf	Gaussmf	Gauss2mf	Pimf	Dsigmf	Psigmf
Eğitim	RMSE	7,541774	7,576262	7,379714	7,355514	7,276480	7,264665	7,607007	7,600673
	MAPE	11,335458	11,329328	10,877727	11,045849	10,810291	10,829604	11,293945	11,150053
	R ²	0,953924	0,953502	0,955883	0,956172	0,957109	0,957248	0,953124	0,953202
	MAE	5,835700	5,861285	5,700358	5,686873	5,606171	5,580830	5,934505	5,910213
Test	RMSE	11,530505	12,114691	21,638212	14,984336	13,639064	11,442770	11,697137	11,682097
	MAPE	6,821891	7,361885	13,141917	9,788772	8,934311	7,154168	6,067473	6,085907
	R ²	0,997089	0,996787	0,989749	0,995084	0,995927	0,997133	0,997004	0,997012
	MAE	8,842989	9,473421	16,342328	12,247002	11,296615	9,201351	8,057014	8,052645
Tümü	RMSE	7,673351	7,729908	8,083835	7,654313	7,513267	7,404880	7,742374	7,735717
	MAPE	11,216680	11,224922	10,937311	11,012768	10,760923	10,732882	11,156406	11,016786
	R ²	0,954632	0,953961	0,949649	0,954857	0,956506	0,957751	0,953812	0,953892
	MAE	5,914839	5,956341	5,980409	5,859508	5,755920	5,676106	5,990360	5,966592

Çizelge 10. 5 üyelik fonksiyonu ve maden – imalat üretim endeksi girdi seti ile yapılmış tahminlerin değerlendirme değerleri

		Trimf	Trapmf	Gbellmf	Gaussmf	Gauss2mf	Pimf	Dsigmf	Psigmf
Eğitim	RMSE	7,457427	7,531320	7,175063	7,247506	7,014888	7,334528	7,600782	7,602104
	MAPE	11,276357	11,334036	10,801394	10,928332	10,692316	11,070504	11,852322	11,870206
	R ²	0,954949	0,954052	0,958296	0,957450	0,960137	0,956422	0,953200	0,953184
	MAE	5,798880	5,871092	5,572982	5,609634	5,424817	5,674086	5,967179	5,972395
Test	RMSE	29,416902	31,131952	122,574021	59,479553	34,322841	35,764550	32,983251	33,798637
	MAPE	15,411066	12,840071	49,900209	30,865355	21,134704	16,121718	20,590760	21,125257
	R ²	0,981054	0,978780	0,671056	0,922543	0,974208	0,971995	0,976182	0,974989
	MAE	19,190622	16,345198	60,461957	37,392414	26,010048	20,120151	24,906796	25,548306
Tümü	RMSE	8,770529	8,985174	21,107000	12,010184	8,883423	9,275788	9,213055	9,291552
	MAPE	11,385165	11,373668	11,830310	11,452991	10,967116	11,203430	12,082281	12,113760
	R ²	0,940731	0,937794	0,656735	0,888859	0,939195	0,933705	0,934599	0,933480
	MAE	6,151294	6,146726	7,017429	6,446022	5,966534	6,054246	6,465590	6,487551

Her iki ayrı girdi veri kümesi birleştirilerek yeni bir ANFIS modeli tasarlanmıştır. Bu yeni model 4 girdiye ve 1 çıktıya sahiptir. Girdi değerleri Yıl, Ay, İmalat Üretim Endeksi ve Maden üretim Endeksi iken, çıktı olarak tahmin edilen değer ise Elektrik Üretim Endeksi olması planlanmıştır.

Bu durumda elde edilen RMSE, MAPE, R² ve MAE değerleri 3 üyelik fonksiyonlu model için Çizelge 11, 4 üyelik fonksiyonlu model için Çizelge 12 ve 5 üyelik fonksiyonlu model için Çizelge 13'te sırasıyla verilmiştir.

Çizelge 11. 3 üyelik fonksiyonu ve ay, yıl, maden, imalat üretim endeksi girdi seti ile yapılmış tahminlerin değerlendirme değerleri

		Trimf	Trapmf	Gbellmf	Gaussmf	Gauss2mf	Pimf	Dsigmf	Psigmf
Eğitim	RMSE	3,761010	3,798270	2,941753	3,163296	3,445834	3,222574	4,250600	4,250497
	MAPE	3,881277	4,099610	3,452334	3,499424	3,933014	3,713558	4,626812	4,626584
	R ²	0,988541	0,988313	0,992990	0,991894	0,990381	0,991587	0,985364	0,985365
	MAE	2,549538	2,538812	2,089141	2,228334	2,365841	2,214278	2,963940	2,963842
Test	RMSE	17,678769	12,262961	14,279737	26,538661	12,007000	4,674710	9,157121	9,157570
	MAPE	8,691066	7,887691	10,499751	16,167206	6,942663	3,138705	5,497195	5,497029
	R ²	0,993157	0,996708	0,995536	0,984580	0,996844	0,999522	0,998164	0,998164
	MAE	10,611349	10,175141	12,708268	19,261551	9,140607	3,767530	7,130895	7,130756
Tümü	RMSE	4,690167	4,243179	3,713792	5,317644	3,918571	3,269063	4,449584	4,449512
	MAPE	4,007850	4,199297	3,637793	3,832787	4,012215	3,698430	4,649717	4,649491
	R ²	0,983051	0,986127	0,989373	0,978212	0,988169	0,991766	0,984745	0,984745
	MAE	2,761691	2,739768	2,368592	2,676576	2,544124	2,255153	3,073596	3,073498

Çizelge 12. 4 üyelik fonksiyonu ve ay, yıl, maden, imalat üretim endeksi girdi seti ile yapılmış tahminlerin değerlendirme değerleri

		Trimf	Trapmf	Gbellmf	Gaussmf	Gauss2mf	Pimf	Dsigmf	Psigmf
Eğitim	RMSE	2,369041	3,354783	1,287818	1,424923	1,456987	2,833103	3,005973	2,979370
	MAPE	2,788315	3,475879	1,629375	1,865063	1,924816	2,869244	3,874825	3,852735
	R ²	0,995454	0,990883	0,998657	0,998355	0,998280	0,993498	0,992680	0,992809
	MAE	1,656614	2,224536	0,900849	1,029359	1,006231	1,876676	2,184870	2,170134
Test	RMSE	30,200482	34,593613	17,426644	27,652731	38,679909	36,581584	17,461293	16,488911
	MAPE	17,489669	13,487074	11,673645	16,219773	20,786833	22,651421	11,663722	10,470842
	R ²	0,980031	0,973799	0,993351	0,983258	0,967244	0,970701	0,993325	0,994047
	MAE	20,747506	16,825605	14,545959	19,206071	24,058826	27,942998	14,491898	13,034110
Tümü	RMSE	5,428304	6,515441	3,099455	4,701060	6,437308	6,559830	4,101425	3,974657
	MAPE	3,175193	3,739331	1,893698	2,242818	2,421185	3,389827	4,079796	4,026896
	R ²	0,977296	0,967291	0,992598	0,982972	0,968071	0,966844	0,987039	0,987828
	MAE	2,159006	2,608774	1,259931	1,507694	1,612878	2,562632	2,508739	2,456028

Çizelge 13. 5 üyelik fonksiyonu ve ay, yıl, maden, imalat üretim endeksi girdi seti ile yapılmış tahminlerin değerlendirme değerleri

		Trimf	Trapmf	Gbellmf	Gaussmf	Gauss2mf	Pimf	Dsigmf	Psigmf
Eğitim	RMSE	0,976764	3,040935	0,472458	0,896411	0,983133	2,437081	1,962523	1,505761
	MAPE	1,326818	3,629668	0,775278	1,209499	1,322184	2,485996	2,635969	2,079639
	R ²	0,999227	0,992509	0,999819	0,999349	0,999217	0,995189	0,996880	0,998163
	MAE	0,658714	1,977245	0,342309	0,587037	0,672459	1,512414	1,339577	1,017866
Test	RMSE	18,907151	16,090821	14,146398	58,086542	26,341862	28,268595	46,072261	49,065773
	MAPE	11,249247	8,323467	9,302332	29,414480	14,131176	12,298262	26,715572	28,323091
	R ²	0,992173	0,994331	0,995619	0,926129	0,984808	0,982504	0,953527	0,947291
	MAE	13,244885	10,078338	11,028518	34,782266	16,984096	15,431493	31,805853	33,294927
Tümü	RMSE	3,215018	3,977119	2,341724	9,464307	4,381949	5,178066	7,720715	8,097012
	MAPE	1,587935	3,753189	0,999674	1,951735	1,659263	2,744214	3,269643	2,770256
	R ²	0,992036	0,987813	0,995775	0,930983	0,985205	0,979341	0,954071	0,949484
	MAE	0,989929	2,190432	0,623525	1,486912	1,101713	1,878706	2,141321	1,867262

Bunlara ilave olarak ANFIS modellerinde de hata oranları hesaplanmış ve Çizelge 14'te verilmiştir. Üyelik fonksiyonları ve üyelik fonksiyon sayıları değiştirilerek elde edilen ANFIS modellerinde büyük çoğunlukla Gbellmf kullanılan ve 5 üyelik fonksiyonu içeren modelin hata oranlarının daha düşük olduğu görülmüştür. Modellerin

oluşturulması ve tahminleri gerçekleştirilmesi için kullanılan 1986 – 2022 arası verilerin doğrulaması için Kaydırmalı (Rolling) Çapraz Doğrulama yöntemi kullanılmıştır. Bu yöntem zaman serileri için kullanılan etkin bir yöntemdir. Bu yöntemde öncelikle veriler parçalara ayrılmaktadır. Ayrılan ilk parça ile modelin

eğitimi gerçekleştirilerek ikinci parçanın tahmin edilmesi işlemi gerçekleştirilir. Bu çalışmada ilk olarak 1986 – 2018 yılı verileri eğitim için kullanılarak 2019 yılı elektrik üretim endeksi değerleri tahmin edilmiştir. Sonraki adımda 2019 verileri de eğitim setine eklenerek 2020 verileri tahmini

gerçekleştirilmiş, bu döngü tüm veriler işlenene kadar devam etmiştir. Verilerin doğrulanması için 3 üyelik fonksiyonu sayısına sahip Gbellmf üyelik fonksiyonlu model seçilmiştir. Girdi verisi olarak yıl ve ayın olduğu modeller üzerindeki doğrulama gerçekleştirilmiştir.

Çizelge 14. ANFIS modelleri hata değerleri

	Ü.F. Sayısı	Trimf	Trapmf	Gbellmf	Gaussmf	Gauss2mf	Pimf	Dsigmf	Psigmf
Ay-Yıl	ANFIS(3 3)	3,7501	4,5445	3,5964	3,6758	4,4102	3,8883	5,394	3,9857
	ANFIS(4 4)	3,7065	4,1975	3,0663	3,1764	3,5351	4,0571	4,0578	3,6597
	ANFIS(5 5)	3,1298	3,9392	2,543	3,1694	2,5235	3,8275	3,0535	2,9431
MadımEI	ANFIS(3 3)	7,8387	7,7334	7,4806	7,5756	7,5385	7,6364	7,8745	7,836
	ANFIS(4 4)	7,5409	7,5757	7,3782	7,3544	7,2757	7,264	7,6061	7,5998
	ANFIS(5 5)	7,4565	7,5306	7,1743	7,2466	7,0134	7,3337	7,5999	7,6012
Tümü	ANFIS(3 3 3 3)	3,7589	3,7975	2,941	3,1623	3,4465	3,2241	4,2498	4,2497
	ANFIS(4 4 4 4)	2,3675	3,3532	1,2882	1,4256	1,4574	2,8313	3,0043	2,9776
	ANFIS(5 5 5 5)	0,97801	3,0396	0,47226	0,89675	0,98267	2,4354	1,962	1,5059

Çizelge 15. ANFIS modelleri hata değerleri

		2019	2020	2021	2022	2023
Eğitim	RMSE	3,1891	2,8643	3,6056	3,4703	3,5955
	MAPE	4,4165	4,0126	4,2413	4,0920	4,0816
	R ²	0,9892	0,9919	0,9879	0,9897	0,9895
	MAE	2,3902	2,1497	2,5203	2,3948	2,4657
Test	RMSE	6,7031	10,2402	13,5460	7,0174	5,8285
	MAPE	4,6346	7,9763	9,5348	4,4198	3,7580
	R ²	0,9986	0,9969	0,9951	0,9988	0,9993
	MAE	5,4712	9,0994	12,3387	5,5541	4,7813
Tümü	RMSE	3,3456	3,3115	4,2115	3,6123	3,6718
	MAPE	4,4229	4,1258	4,3883	4,1008	4,0731
	R ²	0,9889	0,9898	0,9848	0,9894	0,9896
	MAE	2,4808	2,3483	2,7931	2,4801	2,5267

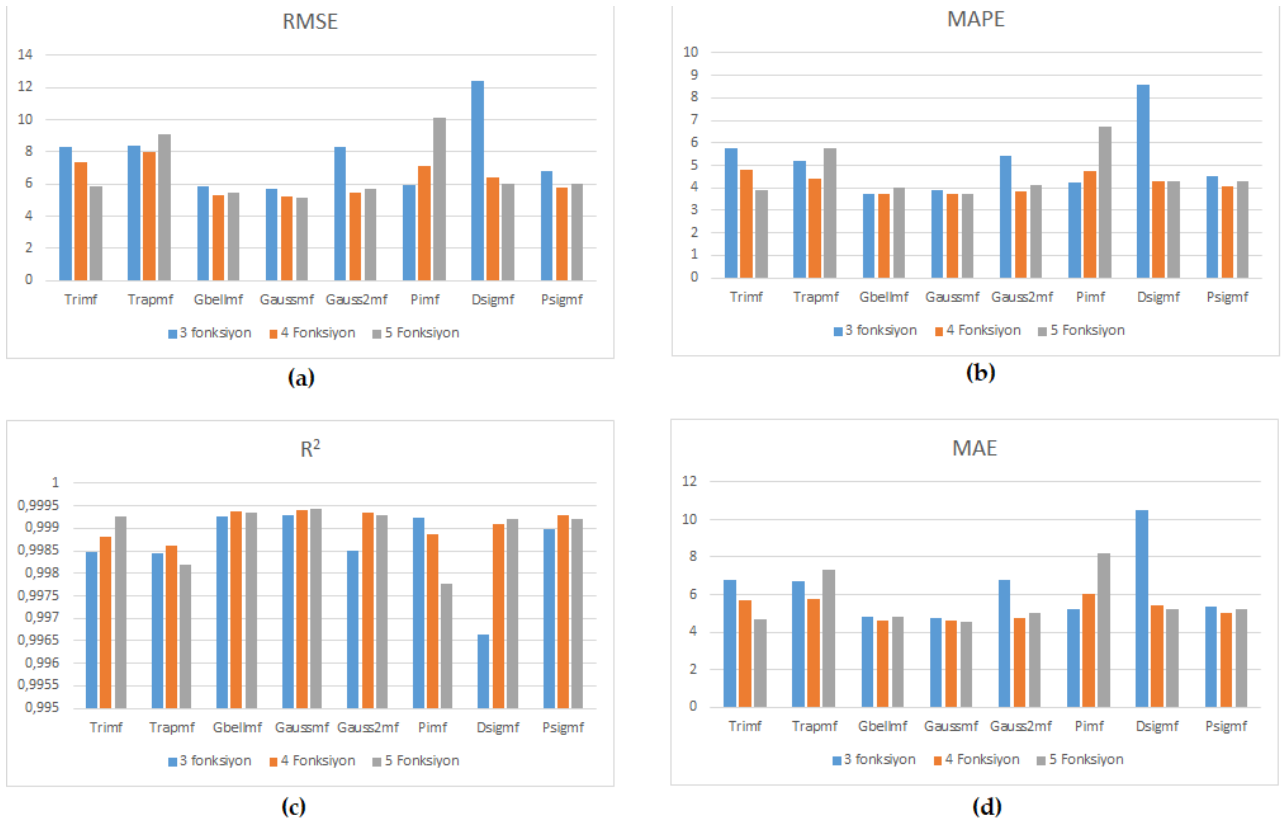
Çapraz doğrulama sonucunda elde edilen RMSE, MAPE, R² ve MAE değerleri Çizelge 15'te verilmiştir. Bu çizelgede Eğitim satırı tüm eğitim verileri üzerinde son beş yıl için yapılan çapraz doğrulama sonuçlarının yakınlığını göstermektedir. Değerler arasındaki farkların oldukça düşük olduğu gözükmektedir.

4. Sonuçlar ve Tartışma

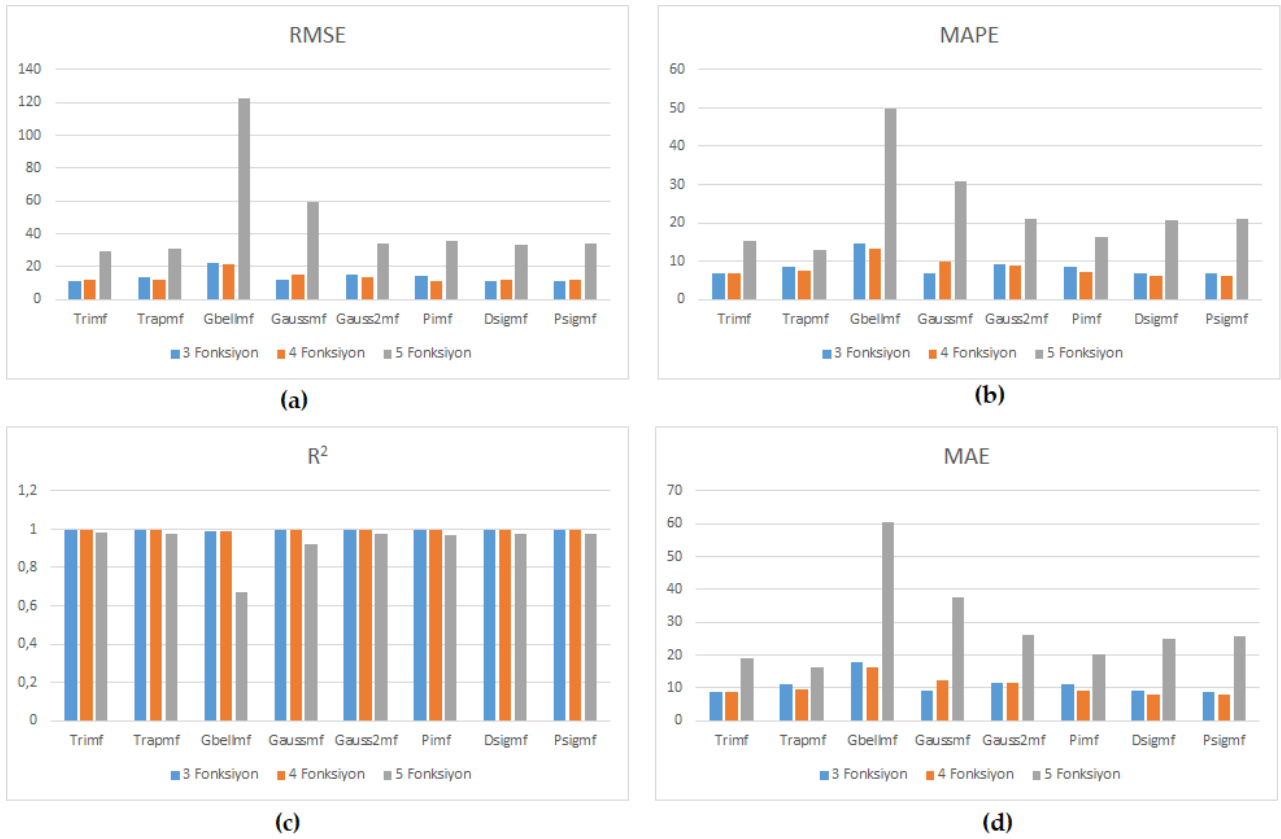
Günümüz teknolojilerinde yapay zekanın birçok kullanım alanı mevcuttur. Sistemlerin modelini oluşturarak davranışlarını tahmin etmek de bu alanlardan biridir. Yapılmış olan bu çalışmada bir yıla ait elektrik üretim endeksinin tahmin edilmesi için önceki yıllardaki veriler kullanılarak bulanık mantık modelleri üretilmiştir. ANFIS modelleri için de çeşitlendirme üyelik fonksiyonu ve üyelik fonksiyon sayısını değiştirerek elde edilmiştir. ANFIS'de yapılan tahminler bu modeller üzerinde gerçekleştirilmiştir. Modellerin eğitilmesi için 1986-2022 yılları arasındaki imalat, maden ve elektrik üretim endeksi değerleri kullanılarak 2023 yılının elektrik üretim endeksi tahminleri yapılmış ve gerçek verilerle olan yakınlığı incelenmiştir. Bu tahminler yapılırken öncelikle ay ve yıl verileri girdi olarak alınarak 2023 yılının değerleri elde edilmeye çalışılmıştır. Buna ilave olarak zamana bağlı

olarak değişen imalat ve maden üretim endeksinin elektrik üretim endeksi üzerindeki etkisinin araştırılması için, girdi kümesine bu iki değeri de ekleyerek tahmin çalışması da yapılmıştır. Ayrıca girdi kümesinden zaman ögesini çıkararak, elektrik üretim endeksinin imalat ve maden üretim endeksleri değerleri ile ilişkilendirebilmek için ANFIS modelleri üretilmiştir. ANFIS modeli göz önüne alındığında sadece imalat ve maden üretim endeksinin dayalı elektrik üretim endeksinin tahmini, elektrik üretim endeksinin zamana bağlı tahmininde daha kötü sonuç vermiştir. Bunun yanında bu iki girdi değerinin zaman girdisine ilave edilerek oluşturulan veri seti üzerinde yapılan tahminde iyileştirici bir etkisi göze çarpmaktadır.

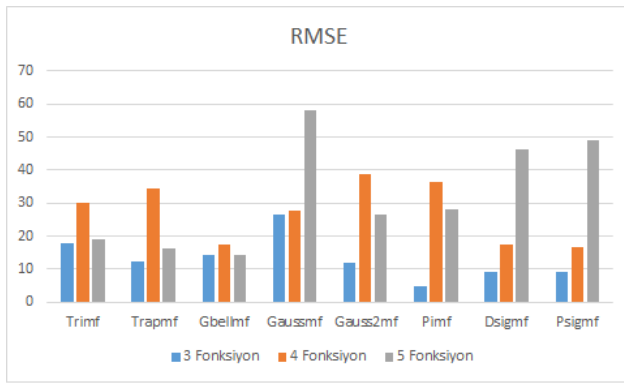
NFIS modelleri sonuçları değerlendirme ölçütleri 4 teknikle belirlenmiştir. Şekil 7'de bu 4 yöntem için sırasıyla 3, 4 ve 5 üyelik fonksiyonuna sahip, farklı üyelik fonksiyonu kullanan modellerin sadece ay-yıl girdi değerlerine göre elektrik üretim endeksi tahminlerine ait değerlendirmeler yer almaktadır. Şekil incelendiğinde Gauss2mf ve Dsigmf üyelik fonksiyonlarının 3 üyelik fonksiyonlu modelde, Pimf üyelik fonksiyonunun ise 5 üyelik fonksiyonlu modelde elde edilen sonuçlarının diğer modellerden oldukça farklılık gösterdiği anlaşılmaktadır.



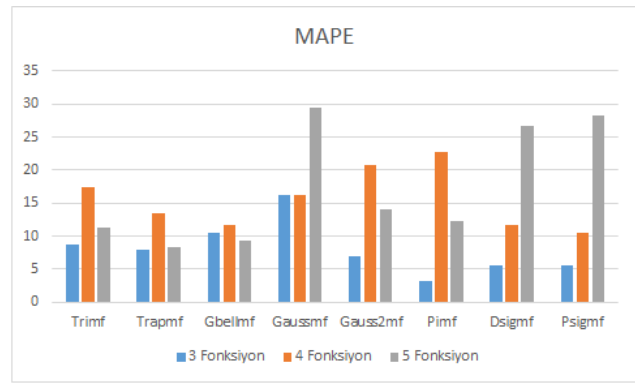
Şekil 7. Değişen üyelik fonksiyonu ve ay - yıl girdi setine sahip modellerin test sonuçlarının karşılaştırılması



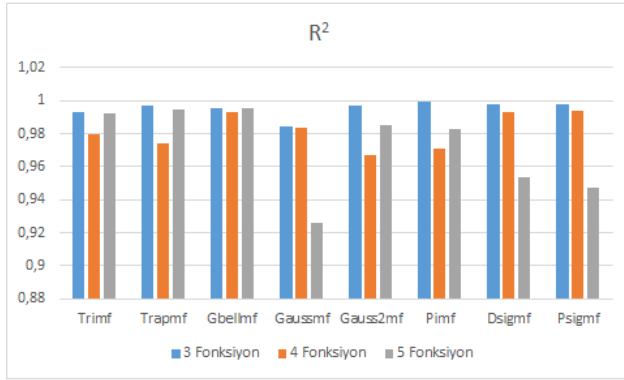
Şekil 8. Değişen üyelik fonksiyonu ve maden - imalat üretim endeksi girdi setine sahip modellerin test sonuçlarının karşılaştırılması



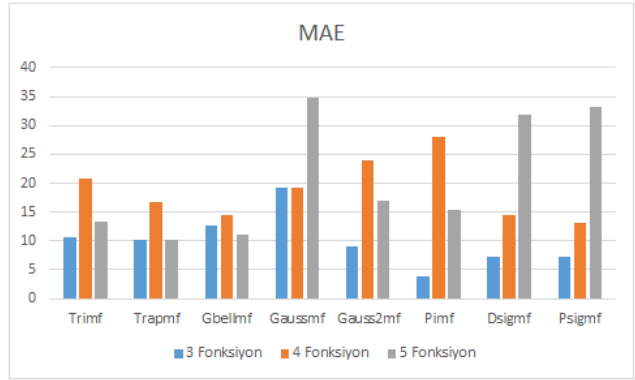
(a)



(b)



(c)



(d)

Şekil 9. Değişen üyelik fonksiyonu ve ay – yıl - maden – imalat üretim endeksi girdi setine sahip modellerin test sonuçlarının karşılaştırılması

Şekil 8, girdi seti olarak Maden ve İmalat Üretim Endeksleri kullanan ve değişken üyelik fonksiyonu sayısına sahip modellerin performans çıktılarını göstermektedir. Şekilden anlaşıldığı üzere, bu girdi seti için 5 fonksiyon kullanmak tahminlerin performansını kötü yönde etkilemektedir.

Ay – yıl ve maden – imalat girdi setlerinin birleştirilerek tahminlerin performansları artırılmak istenmiş ve bu şekilde değişen fonksiyon sayıları ile üyelik fonksiyonları için modeller oluşturulmuştur. Şekil 9 incelendiğinde sadece yıl ve ay girdilerine sahip olan modellerin, diğer iki girdi setine oranla daha verimli tahminler yaptıkları anlaşılmaktadır. Ayrıca şekiller incelendiğinde üyelik fonksiyonu sayısının artırılmasının performansa beklenen iyileştirme etkisini yapmadığı, aksine bazı değerlerde farkların açılmasına sebep olduğu da görülmektedir. Üyelik fonksiyonlarının tahminlere olan etkileri çapraz doğrulama işlemleri sırasında da yapılmıştır. Son 5 yıla ait tahminler ve değerlendirme kriterleri hesaplanarak Çizelge 15'te sunulmuştur. Çizelge incelendiğinde son 5 yıla ait tahminlerde belirgin bir farklılık göze çarpmamaktadır. Buna dayanarak normal şartların süregeldiği yıllar için tahminlerin de benzer şekilde tutarlı ve gerçek değerlere yakın olacağı öngörüsü oluşabilecektir.

Elektrik üretim endeksinin tahmin edilmesi, elektrik şebekesinin işletimi ve yönetimi, sanayi ve imalat

sektörlerinin planlamaları açısından için çok önemlidir. Güvenilir tahminler yapabilmek için, model girdilerinin bir tahmin modeline dahil edilmeden önce tahmine yönelik özellikler açısından analiz edilmesi gerekir. Bu çalışmada güvenilir bir model oluşturmak için ANFIS parametrelerinin tahminler üzerine etkileri incelenmiş, aynı zamanda ANFIS yönteminin diğer yöntemlerle karşılaştırmasına da yer verilmiştir.

Etik Standartlar Bildirgesi

Yazarlar tüm etik standartlara uyduklarını beyan ederler. Bu çalışma yazar Öğr. Gör. Abdurrahman ÖZCAN'ın Tekirdağ Namık Kemal Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Bilgisayar Mühendisliği Anabilim Dalı bünyesinde 07.07.2024 tarihinde sunulmuş ve başarılı bulunmuş "YAPAY SİNİR AĞLARI VE BULANIK MANTIK İLE SANAYİ ÜRETİM ENDEKSİ TAHMİNİ" isimli Yüksek Lisans Tezinden üretilmiştir.

Yazarlık Katkı Beyanı

Yazar-1: Kaynaklar, Araştırma, Deney, Yazma – orijinal taslak, Görselleştirme, Doğrulama, Analiz ve yorumlama, Deneyleme, Metodoloji

Yazar-2: Yazma – orijinal taslak, Kavramsallaştırma, Metodoloji/Çalışma, deneysel tasarım, Araştırma, Kaynak sağlama, Yazma/inceleme ve düzenleme, Denetleme/danışmanlık, Proje Yöneticisi

Çıkar Çatışması Beyanı

Yazarların bu makalenin içeriğiyle ilgili olarak beyan edecekleri hiçbir çıkar çatışması yoktur.

Verilerin Kullanılabilirliği

Bu çalışma sırasında oluşturulan veya analiz edilen tüm veriler, <https://www.tuik.gov.tr/> sitesinden alınmıştır.

5. Kaynaklar

- Acedański, J., 2013. Forecasting Industrial Production in Poland – a Comparison of Different Methods. *Ekonometria Econometrics*, 1(39), 40–51.
- Beşirik, B. A., 2016. Bulanık Mantık ve Bulanık Yapay Sinir Ağı Teknikleri Kullanılarak Kripto Para Piyasasında Alım Satım Kararlarının Önceden Tahminlenmesi Üzerine Çalışma, Yüksek Lisans, Dokuz Eylül Üniversitesi Sosyal Bilimler Enstitüsü, İzmir, 118 s.
- Bilgin, A., 2023. Türkiye'deki İş Kazası Verilerinin Yapay Sinir Ağları İle Modellenmesi, Yüksek Lisans, İstanbul Medeniyet Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Enstitüsü, İstanbul, 104 s.
- Bodo, G., Roberto, G.i, Giuseppe, P., 2000. Forecasting industrial production in the Euro area. *Empirical Economics*, 25(4), 541–61. <https://doi.org/10.1007/s001810000032>
- Demirci, E., 2020. Anfis İle Doğalgaz Talep Tahmini; Türkiye Örneği. *International Journal of Social Sciences Academy*, (3), 495-511.
- Ghimire, S., Deo, R.C., Casillas-Pérez, D., Salcedo-Sanz, S., 2023. Efficient daily electricity demand prediction with hybrid deep-learning multi-algorithm approach. *Energy Conversion and Management*, 297, 117707. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2023.117707>
- Günay, M., 2018. Forecasting industrial production and inflation in Turkey with factor models. *Central Bank Review*, 18(4), 149–61. <https://doi.org/10.1016/j.cbrev.2018.11.003>
- Karabulut, M., 2024. Tedarik Zincirlerindeki Kırılma Risklerinin Yapay Zeka Yöntemleriyle Tahminlemesine Yönelik Kızılay İşletmelerinde Bir Uygulama, Doktora, İnönü Üniversitesi Sosyal Bilimler Enstitüsü, Malatya, 262 s.
- Kaynar, O., Zontul, M., Demirkoparan, F., 2010. Ham petrol fiyatlarının ANFIS ile tahmini. *Anadolu Bil Meslek Yüksekokulu Dergisi*, 17, 3–14.
- Koç, E., Kaya, K., Şenel, M.C., 2016. Türkiye'de sanayi sektörü ve temel sanayi göstergeleri – sanayi üretim endeksi. *Mühendis ve Makine*, 57(682), 42-53.
- Levent, M., 2022. Bulanık Mantık ve Yapay Sinir Ağı Yöntemleri ile Kurutma Sürecinin Modellenmesi, Yüksek Lisans, Tekirdağ Namık Kemal Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Tekirdağ, 46 s.
- Mehrabadi, A. K., Omran, V. T., Khatir, M. V., Rasekhi, S., 2020. Forecasting Industrial Production in Iran : A Comparative Study of Artificial Neural Networks and Adaptive Nero-Fuzzy Inference System. *Iranian Journal of Economic Studies*, 8(1), 53–68. <https://doi.org/10.22099/ijes.2018.28706.1438>
- Oğuz Erenler, G., 2023. Rüzgar Gücünün Bulanık Mantık ve Yapay Sinir Ağları ile Tahmin Edilmesi, Yüksek Lisans, Tekirdağ Namık Kemal Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Tekirdağ, 96 s.
- Öncel Çekim, H., 2018. Examination of industry production index in Turkey with time series method. *Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 20(1), 547–54. <https://doi.org/10.25092/baunfbed.423143>
- Pekçağlayan, B., 2021. Türkiye'de Sanayi Üretim Endeksinin Belirleyenleri: ARDL Modeli. *İstanbul Journal of Economics*, 71(2), 435–56. <https://doi.org/10.26650/ISTJECON2021-972114>
- Potdar, K., Kinnerkar, R., 2017. A non-linear autoregressive neural network model for forecasting Indian index of industrial production. TENSYPMP 2017 - IEEE International Symposium on Technologies for Smart Cities. Kochi, Kerala, India. <https://doi.org/10.1109/TENCONSpring.2017.8069973>.
- Reddy, G., Aitha, L., Poojitha, C.H., Shreya, A., Reddy, D., Meghana, G., 2023. Electricity Consumption Prediction Using Machine Learning. E3S Web of Conferences. 391, 01048. <https://doi.org/10.1051/e3sconf/202339101048>.
- Sönmez Çakır, F., 2018. Model Melezleme ile Finansal Zaman Serisi Analizi, Doktora, Gebze Teknik Üniversitesi Sosyal Bilimler Enstitüsü, Gebze, 90 s.
- Şencan, D., Şencan Şahin, A., 2022. Anfis Yöntemi Kullanılarak Türkiye'de Gsyih Tahmini. *Kafkas Üniversitesi İktisadi ve İdari Bilimler Fakültesi Dergisi*, 13(26), 953–71. <https://doi.org/10.36543/kauibfd.2022.039>.
- Turan, T., Turan, G., Köse, U., 2022. Uyarlamalı Ağ Tabanlı Bulanık Mantık Çıkarım Sistemi ve Yapay Sinir Ağları ile Türkiye'deki COVID-19 Vefat Sayısının Tahmin Edilmesi. *Bilişim Teknolojileri Dergisi*, 15(2), 97–105. <https://doi.org/10.17671/gazibtd.910806>.
- Uzun Özşahin, D., Uzun, B., Özşin, İ., Mubarak, T. M., Musa, S. M., 2020. Fuzzy logic in medicine. Biomedical Signal Processing and Artificial Intelligence in Healthcare, Walid Zgallai, 153-182. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-818946-7.00006-8>.
- Warnakula, W. P. J. M., Samarasinghe, D. G. S. P., Hewaarachchi, A. P., 2024. Forecasting the Index of Industrial Production of Sri Lanka. 23rd International Symposium INFOTEH-JAHORINA, INFOTEH 2024 – Proceedings, East Sarajevo, Bosnia and Herzegovina 1–4. <https://doi.org/10.1109/INFOTEH60418.2024.10495928>.
- Wen, L., Yuan, X., 2020. RETRACTED ARTICLE: Forecasting the annual household electricity consumption of Chinese residents using the DPSO-BP prediction model. *Environ Sci Pollut Res* 27, 22014–22032. <https://doi.org/10.1007/s11356-020-08418-8>
- Zadeh, L. A., 1965, Fuzzy Sets, *Information and Control*, 8, 338-353.
- Zhu, X., Song, Z., Sen, G., Tian, M., Zheng, Y., Zhu, B., 2022. Prediction study of electric energy production in important power production base, China. *Sci Rep* 12, 21472. <https://doi.org/10.1038/s41598-022-25885-w>

Analyzing the Impact of EDFA Positioning on Signal Quality in DWDM

DWDM Sistemlerinde EDFA Konumlandırmasının Sinyal Kalitesine Etkisinin Analizi

Talha SARI , Firat Ertac DURAK* 

Kutahya Dumlupınar University, Faculty of Engineering, Dept. of Electrical-Electronics Engineering, Kutahya, Türkiye



Abstract

The positioning of Erbium-Doped Fiber Amplifiers (EDFAs) plays a crucial role in optimizing the performance of Dense Wavelength Division Multiplexing (DWDM) systems, particularly in addressing signal attenuation challenges in long-distance optical transmission. This study investigates the impact of EDFA placement configurations (booster, in-line, and pre-amplifier) on signal quality using OptiSystem software simulations. The research examines systems with 4 to 16 DWDM channels, operating at 10 Gbit/s per channel with 50 GHz spacing, varying total input power between -10 dBm to 5 dBm. Results demonstrate that the booster amplifier configuration performs best, while the pre-amplifier setup exhibits more pronounced degradation. The in-line amplifier configuration shows a balanced performance, effectively restoring signal strength while requiring less pump power than the booster configuration, making it a viable option for optimizing energy efficiency in DWDM systems. A critical performance threshold was identified between 10-12 channels, where all configurations experience significant changes in error performance.

Keywords EDFA positioning, DWDM Systems, Optical Signal Quality, Q-factor, BER

Öz

Erbiyum Katkılı Fiber Yükselteçlerin (EDFA) konumlandırılması, özellikle uzun mesafeli optik iletimde sinyal zayıflaması sorunlarının çözümünde, Yoğun Dalga Boyu Bölmeli Çoklama (DWDM) sistemlerinin performansını optimize etmede kritik bir rol oynamaktadır. Bu çalışma, OptiSystem yazılım simülasyonları kullanarak EDFA yerleşim konfigürasyonlarının (hat başı, içi ve sonu yükseltici) sinyal kalitesi üzerindeki etkisini incelemektedir. Araştırma, kanal başına 10 Gbit/s hızında ve 50 GHz aralıklı, toplam giriş gücünün -10 dBm ile 5 dBm arasında değiştiği 4 ile 16 DWDM kanallı sistemleri değerlendirmektedir. Sonuçlar, yükseltici amplifikatör konfigürasyonunun en iyi performansı sergilediğini, ön yükseltici kurulumunun ise daha belirgin bir performans düşüşü gösterdiğini ortaya koymaktadır. Hat içi yükseltici konfigürasyonu, yükseltici konfigürasyonuna göre daha az pompa gücü gerektirirken sinyal gücünü etkili bir şekilde geri kazandırarak dengeli bir performans sergilemekte ve bu da onu DWDM sistemlerinde enerji verimliliğini optimize etmek için uygun bir seçenek haline getirmektedir. Tüm konfigürasyonların hata performansında önemli değişiklikler gösterdiği 10-12 kanal arasında kritik bir performans eşiği tespit edilmiştir.

Anahtar Kelimeler EDFA konumlandırma, DWDM sistemleri, optik sinyal kalitesi, Q-faktörü, BER

1. Introduction

Erbium-Doped Fiber Amplifiers (EDFAs) have revolutionized optical communication networks, particularly in Dense Wavelength Division Multiplexing (DWDM) systems. These amplifiers address a critical challenge in long-distance optical transmission: signal attenuation. Their ability to simultaneously amplify multiple wavelengths suits them for DWDM systems. The positioning of EDFAs within a DWDM system significantly impacts overall performance and efficiency (Keiser 1999). Three primary configurations are commonly employed: booster amplifiers at the transmitting end, in-line amplifiers along the fiber span, and pre-amplifiers at the receiving end. Booster amplifiers increase the launch power, potentially extending reach but risking nonlinear

effects. In-line amplifiers periodically restore signal strength, enabling longer transmission distances. Pre-amplifiers enhance receiver sensitivity, improving signal detection at the cost of potential noise amplification. The choice and placement of EDFAs thus become critical design considerations, directly affecting key performance metrics such as signal-to-noise ratio, bit error rate, and overall system distance (Attaouia and Malika 2017). Numerous researchers have conducted investigations to elucidate the impact of EDFA positioning within DWDM systems. One notable study examined the effects of channel spacing and pump power on the detected signal characteristics for various EDFA placements. This research aimed to comprehensively understand how these parameters interact with EDFA positioning to

influence overall system performance (Putrina et al. 2019). The research demonstrates that utilizing EDFAs as booster and pre-amplifiers successfully optimizes the network, meeting industry benchmarks for Power Received, Q Factor, Bit Error Rate, and Optical Signal to Noise Ratio (Asyari et al. 2018). This early study by Heens et al. introduced an innovative EDFA configuration utilizing a fiber loop mirror with a variable-ratio coupler, capable of efficiently amplifying both high and low power signals.

This design enables selective double-pass amplification for low power signals and single-pass for high power signals, effectively creating a versatile EDFA suitable for both pre-amplifier and booster applications in optical networks (Heens et al. 1998). Putrina et al. investigated the impact of EDFA positioning on signal quality in WDM transmission systems, comparing booster, in-line, and pre-amplifier configurations. Their study revealed that the in-line amplifier scenario offered the best balance between performance and energy efficiency, requiring significantly less pump power than the booster configuration while producing less amplified spontaneous emission noise than the pre-amplifier setup (Putrina et al. 2017). One of the other studies proposed a method to optimize the placement of hybrid Raman/EDFA amplifiers in mesh optical networks, aiming to minimize both 3R regenerators and hybrid amplifiers (Pedro and Costa 2018). Elkomy et al. investigated the performance of a digital optical communication link with in-line EDFA, focusing on the effects of EDFA parameters such as Erbium ion density and doped fiber length on bit error rate. Their study demonstrated that increasing Erbium ion density and doped fiber length generally improved system performance, with BER decreasing rapidly with ion density up to a certain threshold and linearly with fiber length (Elkomy et al. 2010). Researchers investigated combining EDFA and Raman amplification to tackle the quality issues in optical networks caused by physical limitations in the other literature study. They devised a clever genetic algorithm to determine the best way to upgrade existing systems (Sticca et al. 2023). In the other study, the authors conducted a parametric analysis of pre-amplifier and booster amplifier configurations employing NRZ modulation format to evaluate the BER performance under various conditions (Effendi et al. 2020).

Building upon previous research highlighting the significance of optimizing EDFA parameters and placement, this study investigates the impact of DWDM channel count on EDFA signal quality and its position within the optical link. The research methodology

involves implementing up to 16-channel DWDM systems under varying input conditions to evaluate EDFA performance across various placements. The results indicate that the booster amplifier configuration demonstrates excellent performance, exhibiting good Q-factors and lower Bit Error Rates (BER) compared to other EDFA placements. These findings contribute to optimizing optical amplification strategies in high-capacity fiber optic networks.

2. Simulation Model

OptiSystem software (version 22) was employed to investigate the influence of the EDFA position on the quality of the received signal. This software was chosen for its versatility in simulating various optical link configurations within the transmission layer. A simulation model, depicted in Figure 1, was developed to analyze three distinct EDFA placement scenarios: booster amplifier, pre-amplifier, and in-line amplifier. Across all scenarios, the optical link design was maintained constant to ensure a fair comparison, with only the EDFA position varying. The model simulates a DWDM transmission system. The transmitter in each channel is modulated a 10 Gbit/s transmission speed per channel, Non-Return-to-Zero (NRZ) encoding, and Intensity Modulation On-Off Keying (IM-OOK) modulation format. The transmission frequencies span from 1543.73 nm to 1556.55 nm (192.60 THz to 194.20 THz), utilizing a 100 GHz channel spacing compliant with the ITU-T G.694.1 grid for DWDM. The number of DWDM channels varied from 4 to 16, with the total input power maintained at 0 dBm, ensuring equal power distribution across each channel.

The outputs of the eight transmitters are multiplexed into a single optical signal, which the EDFA then amplifies. The EDFA was configured for forward pumping at 980 nm with a pump power of 100 mW, and this configuration was consistently applied across all three EDFA placement scenarios: booster, in-line, and pre-amplifier and it utilizes the default EDF model provided within OptiSystem. At the receiver end, the signal is demultiplexed into individual channels. Each receiver channel includes an Avalanche Photodiode (APD), a low-pass Bessel filter, and a regenerator. The performance of the EDFA in each configuration is evaluated by analyzing the Bit Error Rate (BER) and the Q-factor using the eye diagram analyzer at the output of each receiver. The BER is calculated by comparing the number of erroneous bits to the total number of transmitted bits. At the same time, the Q-factor is derived from the eye diagram by measuring the separation between the signal levels for logical '1' and '0' and their respective noise levels.

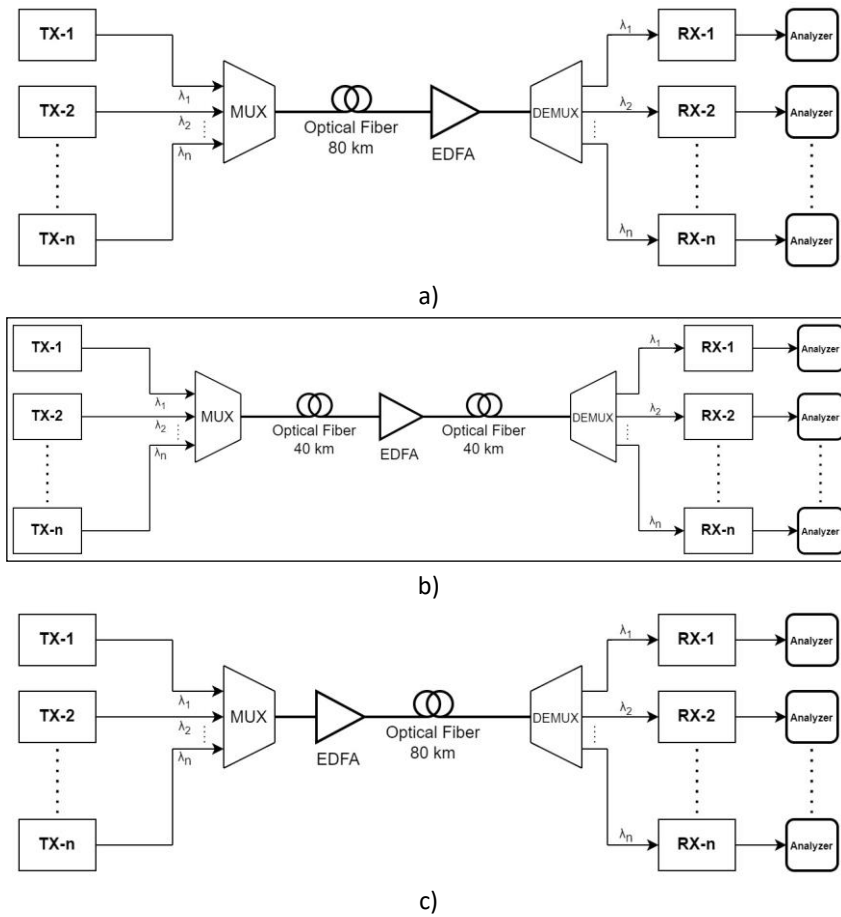


Figure 1. DWDM links with EDFA configurations in booster, in-line, and pre-amplifier setups as Figures 1a, 1b, and 1c, respectively.

3. Results and Discussions

The simulation results depicted in Figure 2 illustrate the relationship between the maximum Q-factor and the number of channels for three distinct amplifier configurations in a WDM system. The investigation with a fixed total input power of 0 dBm demonstrates that the booster amplifier configuration exhibits superior performance across all channel counts, maintaining Q-factors between 5.54 and 4.82. The in-line amplifier shows intermediate performance characteristics, with Q-factors ranging from 5.20 to 4.78, while the pre-amplifier configuration demonstrates the most pronounced degradation, with Q-factors declining from 5.12 to 4.38. A notable observation is the steeper degradation in performance between 4 and 8 channels across all configurations, followed by a more gradual decline beyond eight channels. This behavior suggests that inter-channel effects and ASE noise accumulation at higher channel counts predominantly limit the system's performance. The convergence of Q-factors for the booster and in-line configurations at 16 channels ($\Delta Q \approx 0.04$) indicates that the advantages of the booster configuration become less pronounced in highly multiplexed systems.

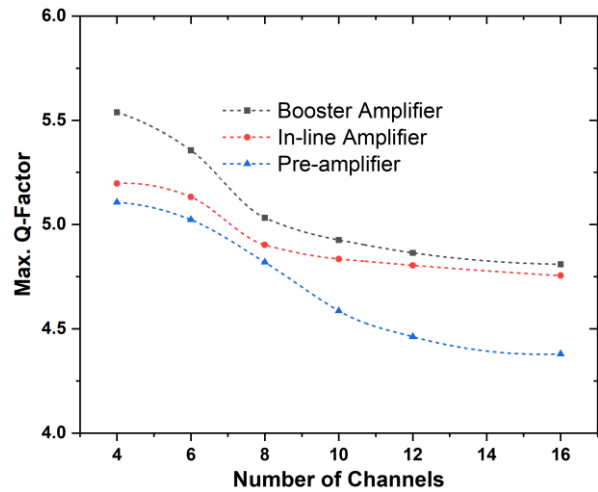


Figure 2. Comparative analysis of maximum Q-factor performance for proposed EDFAs as a function of channel number

The results demonstrate the BER performance characteristics across multiple amplifier configurations in Figure 3, with measurements conducted at a fixed total input power of 0 dBm. The Booster Amplifier configuration exhibits superior performance metrics, achieving a minimum BER of 1×10^{-7} at 4-channel operation, attributed to its optimal positioning for ASE noise management and enhanced OSNR characteristics. A critical threshold manifests between 10-12 channels,

where all configurations experience an inflection point in their error performance, likely due to the onset of interchannel crosstalk and nonlinear effects such as Four Wave Mixing (FWM) and Cross-Phase Modulation (XPM). The pre-amplifier configuration shows increased susceptibility to performance degradation, with BER deteriorating to approximately 1×10^{-4} at 16 channels, suggesting compromised noise figure characteristics at reduced per-channel power levels. Implementing chromatic dispersion compensation modules would mitigate the system's BER degradation while enhancing the transmission performance metrics across all amplifier configurations.

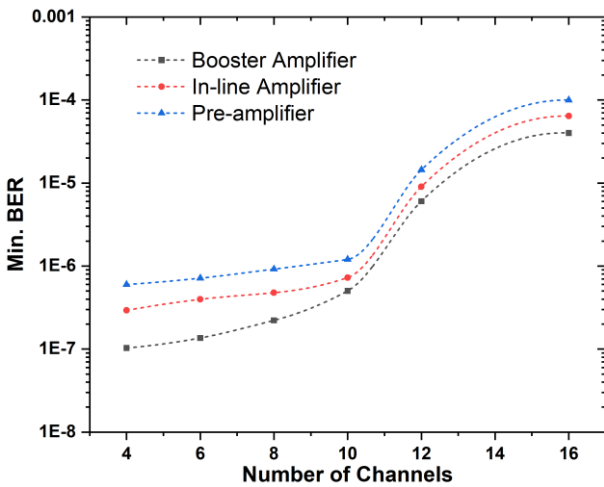


Figure 3. Minimum Bit Error Rate (BER) as a function of the number of channels for three types of EDFA

The spectral analysis of Q-factor performance (Figure 4) across the C-band frequency range (1543.73 nm to 1556.55 nm) reveals distinct behavioral patterns for different amplifier configurations in the 16-channel WDM system. The booster amplifier demonstrates exceptional performance stability, maintaining a Q-factor of approximately 4.8 ± 0.1 across the entire frequency range, with minimal spectral variations. The in-line amplifier exhibits comparable stability with slightly lower Q-factor values, averaging around 4.7 ± 0.1 , and shows a good correlation with the booster amplifier's performance trend, particularly in the higher frequency region (>193.6 THz). In contrast, the pre-amplifier configuration displays more pronounced frequency-dependent variations, with Q-factor fluctuations between 4.2 and 4.5. It demonstrates increased susceptibility to performance degradation, particularly in the lower frequency region. This frequency-dependent behavior can be attributed to the combined effects of gain tilt characteristics and ASE noise accumulation, which become more pronounced in the pre-amplifier configuration due to its position in the transmission link.

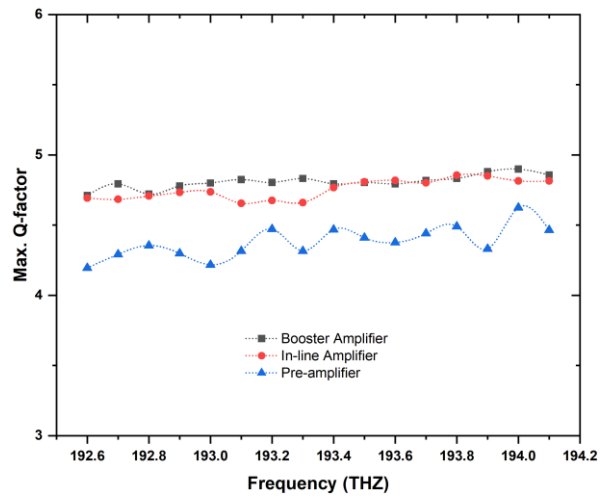


Figure 4. Frequency-Dependent Maximum Q-Factor Analysis for three different EDFA positions while the input signal has 16-channels with 0 dBm total input power.

Investigating a 16-channel WDM system employing an in-line amplifier configuration reveals a distinct correlation between total input power and system performance metrics in Figure 5. The system exhibits two competing phenomena as the aggregate input power varies from -10 dBm to 5 dBm (corresponding to per-channel powers from -22 dBm to -6 dBm). The Q-factor demonstrates a monotonic improvement from 4.85 to 5.0 in the lower power regime (-10 dBm to 0 dBm), followed by saturation characteristics above 0 dBm, suggesting the onset of nonlinear effects such as Self-Phase Modulation (SPM) and XPM. Conversely, the BER measurements show an inverse correlation, deteriorating from approximately 3×10^{-7} to 8×10^{-7} as input power increases. This behavior indicates that higher input powers enhance the system's OSNR, improving Q-factors, worsening nonlinear impairments, and increasing BER. The optimal operating point is around -4 dBm total input power, where a favorable compromise between OSNR enhancement and nonlinear penalties is achieved.

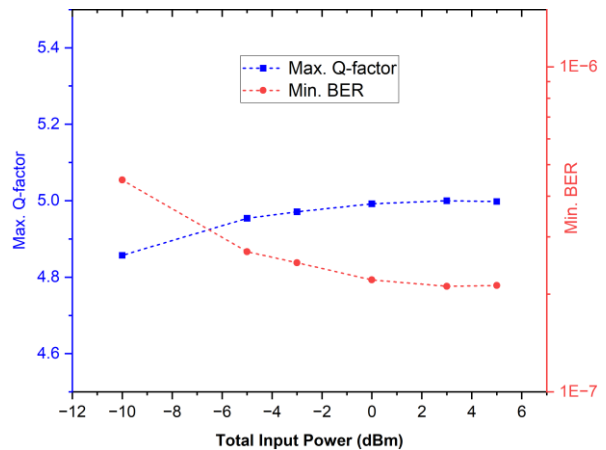


Figure 5. Maximum Q-factor and minimum BER versus total input power for a 16-channel WDM system with In-line amplification.

4. Conclusions

This study highlights the crucial role of EDFA positioning in enhancing signal quality within DWDM systems, particularly under varying channel counts and input power levels. The findings indicate that the booster amplifier configuration consistently outperforms others, achieving higher Q-factors (5.54-4.82) and lower BER values (as low as 1×10^{-7} at four channels). The in-line amplifier offers a balanced approach, while the pre-amplifier is more prone to performance degradation, especially at higher channel counts. A critical performance threshold was observed between 10-12 channels. The optimal operating point for the in-line configuration is around -4 dBm total input power, effectively balancing OSNR enhancement and nonlinear effects. Future work should aim to apply these insights in real-world scenarios, such as metropolitan area networks.

Declaration of Ethical Standards

The authors declare that they comply with all ethical standards.

Credit Authorship Contribution Statement

Author 1: Characterization, methodology and report.

Author 2: Research, characterization, methodology and report.

Declaration of Competing Interest

The authors have no conflicts of interest to declare regarding the content of this article.

Data Availability

All data generated or analyzed during this study are included in this published article.

5. References

- Attaouia, B. and Malika, K., 2017. Performance of EDFA Amplifier Position (Pre-, Post- and In-Line Amplification) for Reach Extendibility of GPON-FTTH. *International Journal of Electronics Mechanical and Mechatronics Engineering*, 7(1), 1327-1334.
- Asyari, R.A.I., Hasbian, I.R.H., and Yuwono, T., 2018. Design of Backbone Fiber Optical Networks with Using EDFA (Erbium Doped Fiber Amplifier) in Sleman District. 2018 Electrical Power, Electronics, Communications, Controls and Informatics Seminar (EECCIS), Batu, Indonesia, pp. 244-249. <https://doi.org/10.1109/EECCIS.2018.8692819>
- Effendi, N.S., Natali, Y., and Apriono, C., 2020. Study of EDFA Placement in 10 Gbps Single-Mode Fiber Link to Support 5G Networks. *FORTEI-International Conference on Electrical Engineering (FORTEI-ICEE)*. Bali, Indonesia. <https://doi.org/10.1109/FORTEI-ICEE50915.2020.9249955>
- Elkomy, A., Aly, M., Ghassemlooy, Z., Ng, W.P., and Abd El Aziz, A., 2010. Performance of digital optical communication link: effect of in-line EDFA parameters. *7th International Symposium on Communication Systems Networks and Digital Signal Processing (CSNDSP)*. s, Northumbria University, United Kingdom.
- Heens, B., Wang, X., Meuleman, L., Ravet, F., and Blondel, M., 1998. Improvement of the EDFA design for both preamplifier and booster applications. *MELECON '98. 9th Mediterranean Electrotechnical Conference. Proceedings*, Tel-Aviv, Israel, vol.2, pp. 1404-1408. <https://doi.org/10.1109/MELCON.1998.699468>
- Keiser, G.E., 1999. A Review of WDM Technology and Applications. *Optical Fiber Technology*, 5(1), 3-39.
- Pedro, J. and Costa, N., 2018. Optimized Hybrid Raman/EDFA Amplifier Placement for DWDM Mesh Networks. *Journal of Lightwave Technology*, 36, 1552-1561. <https://doi.org/10.1109/JLT.2017.2783678>
- Putrina, J., Bobrovs, V., Olonkins, S., 2019. Investigation of EDFA Performance in DWDM Transmission Systems Under Different Operating Conditions. *Latvian Journal of Physics and Technical Sciences*, 56(2), 42-53. <https://doi.org/10.2478/lpts-2019-0012>
- Putrina, J., Olonkins, S., and Bobrovs, V., 2017. Investigation of EDFA positioning impact on the quality of the amplified signal in DWDM transmission systems. *Electronics*, pp. 1-5. <https://doi.org/10.1109/ELECTRONICS.2017.7995230>
- Sticca, G., Ibrahim, M., Musumeci, F., Di Cicco, N., Castoldi, A., Pastorelli, R., and Tornatore, M., 2023. Selective hybrid EDFA/Raman amplifier placement to mitigate lightpath degradation in (C+L) networks. *Journal of Optical Communications and Networking*, 15, C232-C241. <https://doi.org/10.1364/JOCN.481750>

Atık Su Miktarının ARIMA ve Yapay Sinir Ağları ile Tahmini

Estimation of Wastewater Amount with ARIMA and Artificial Neural Networks

Ayşegül YILDIZ , Sermin ELEVLİ , Mehmet Serhat ODABAŞ* 

*Makale Bilgisi / Article Info

Alındı/Received: 27.08.2024

Kabul/Accepted: 16.10.2024

Yayımlandı/Published: xx.xx.xxxx

Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Lisansüstü Enstitüsü, Akıllı sistemler Mühendisliği Anabilim Dalı, Samsun, Türkiye



© Afyon Kocatepe Üniversitesi

© 2025 The Authors | Creative Commons Attribution-Noncommercial 4.0 (CC BY-NC) International License

Öz

Atık su akış tahmini, atık su arıtma tesislerinin doğru ve etkin bir şekilde yönetimi için anahtar rol oynamaktadır. Kontrolsüz şehirleşme, nüfus artışı, iklim değişikliğinden kaynaklı aşırı yağışlar ve altyapı yetersizlikleri gibi nedenlerden kaynaklanan tutarsız veri ve belirsizlikler atık su akış tahminini güçleştirmektedir. Bu kapsamda uzun vadeli eğilimleri kapsayacak etkili tahmin modellerinin kullanılması ihtiyacı belirgin hale gelmiştir. Bu çalışmada Samsun'un Doğu İleri Biyolojik Atık Su Arıtma Tesisi için atık su akış miktarının bir zaman serisi analiz modeli olan Otoregresif Bütünleşik Hareketli Ortalama (ARIMA) ve yapay sinir ağları ile tahmin edilmesi amaçlanmıştır. Bir yıllık süreye karşılık gelen günlük akış miktarı verileri kullanılan çalışmada modellerin performansları Kök Ortalama Kare Hatası (RMSE), Ortalama mutlak hata (MAE) ve Ortalama Mutlak yüzde Hatası (MAPE) değerleri açısından karşılaştırılmıştır. ARIMA (2, 1, 2) modeli daha yüksek doğrulukta performans göstermiştir.

Anahtar Kelimeler: ARIMA; Atıksu, Öngörü; Yapay Sinir Ağları.

Abstract

Wastewater flow estimation plays a key role for the accurate and efficient management of wastewater treatment plants. Inconsistent data and uncertainties arising from uncontrolled urbanization, population increases, excessive rainfall due to climate change and infrastructure deficiencies make wastewater flow forecasting difficult. In this context, the need to use effective forecasting models that will cover long-term trends has become evident. In this study, it is aimed to estimate the amount of wastewater flow for Samsun's East Advanced Biological Wastewater Treatment Plant with ARIMA, a time series analysis model, and artificial neural networks. Daily flow rate data corresponding to a period of one year were used and the performances of the models were compared in terms of Root Mean Square Error (RMSE), Mean Absolute Error (MAE), and Mean Absolute Percentage Error (MAPE) values. ARIMA (2, 1, 2) model showed higher accuracy.

Keywords: ARIMA; Wastewater; Forecasting; Artificial Neural Networks.

1. Giriş

Yaşamın kaynağı olan su insanların temel ihtiyaçları arasındadır. Nüfus artışı ve sanayileşmenin sebep olduğu ve doğanın absorbe edebileceğinin üzerinde gerçekleşen atık su üretimi, insan hayatını olumsuz yönde etkileyen problemlerden biridir. Dolayısıyla suyun kullanımı ve atık su miktarı yönetimi çevre bilinci ve enerji tasarrufu açısından oldukça önemlidir (Lai vd. 2023). Atık suyun etkin politikalarla verimli bir şekilde yeniden kullanılması, sürdürülebilir su yönetimi açısından büyük bir öneme sahiptir. Atık su miktarının tahmini, bu politikaların geliştirilmesi ve uygulanmasında kritik bir rol oynar (Çelik vd. 2022). Atık su, temiz suyun evsel, endüstriyel veya tarımsal kullanımdan sonra çeşitli biyolojik, fiziksel veya kimyasal maddelerle kirlenmesinin sonucudur. Son yıllarda dünya nüfusunun ve beraberinde endüstriyel faaliyetlerin önemli ölçüde artışı, doğal su döngüsüne geri döndürülmeden önce arıtılması gereken atık su miktarında da artışına neden olmuştur. Atık su arıtma

tesislerinde arıtma süreçleri esnasında kirleticileri gidermek, arıtılmış su yasal limitlerine ulaşmak ve enerji tüketimini azaltmak için atık su akış miktarı ve kalite parametrelerinin sürekli olarak izlenme ihtiyacı bulunmaktadır. Nitekim yeterli düzeyde arıtılmamış atık suyun deşarjı, nehirlerin ve akarsuların kendi kendini temizleme sürecini azaltmak gibi olumsuzlukları da beraberinde getirmektedir. Bununla birlikte atık su arıtma sürecinin dinamik ve doğrusal olmayan yapısı, tesislerin işletilmesi ve yönetilmesi konusunda belirsizliklere yol açabilmektedir (S. Al-Dahidi vd. 2024).

Günümüz dünyasında geri dönüşümün hızla artan önemi ve su kıtlığı problemi, atık su arıtma faaliyetlerinin iyileştirilmesine olan ihtiyacı artırmıştır. Atık su arıtma tesislerinde göl, deniz, toprak ve diğer kaynaklara deşarj edilen arıtılmış suların etkin bir şekilde yönetilebilmesi için atık su miktarının doğru tahmin edilmesi gerekmektedir. Bu tesislerde istikrarlı ve sürdürülebilir su kalitesine ulaşılması için atık su miktarı yol gösterici

olmakla kalmaz, aynı zamanda kapasite risklerinin saptanmasına ve mevcut sistemin iyileştirilmesine de yardımcı olabilir. Bu iyileştirmeler tesis işletiminin daha pratik, güvenilir ve ekonomik hale getirilmesini sağlar (Baki ve Aras, 2018). Tasarım parametrelerine uygun çalışılması, kaynakların etkin kullanılması ve uygun çevresel standartlara ulaşılması açısından atık su akış miktarlarının tahmin edilmesi, atık su arıtma tesislerinde önemli bir görev haline gelmiştir. Gelecek dönem atık su tahmini, arıtma süreçlerini optimize etmeye, böylece olası çevresel riskleri azaltmaya ve arıtma verimliliğini arttırmaya katkı sağlayacaktır (Zhang vd. 2019).

Otoregresif Bütünleşik Hareketli Ortalama (ARIMA) modelleri, atık su ile ilgili miktar ve parametre tahminleri için yaygın olarak kullanılan bir teknik olmuştur (Do vd. 2022). Regresyon modellerinin aksine ARIMA modeli, geçmiş veya gecikmeli değerlerini, hata terimleri ile birlikte kullanarak sonuç üretir (Rahman ve Hasan 2017). ARIMA modeli, otopregresif (AR), hareketli ortalama (MA) ve durağanlığa ulaşmak için fark (I) alma işleminin entegrasyonu sonucu oluşan bir zaman serisi formudur. ARIMA doğrusal olarak yapılandırıldığı için, verilerin doğrusal bir model izlediği varsayımına dayanır. Ancak, gerçek dünya verileri sadece doğrusal bir model oluşturamaz. Bu nedenle bazı durumlarda, doğrusal yaklaşımın tahmin performansı zayıf kalabilir (Suhermi vd. 2018).

Yapay Sinir Ağı (YSA), biyolojik sinir sistemlerinin işleyişini taklit eden ve öğrenme, desen tanıma, sınıflandırma gibi görevlerde kullanılan hesaplama modelleridir (Kaya vd. 2023; Palabıyık ve Akkan, 2024). Yapay sinir ağları çok katmanlı algılayıcı bir yapıya sahiptir. Bu çok katmanlı algılayıcı modeli, bir giriş katmanı, bir veya daha fazla gizli katmanı ve bir çıkış katmanı içerir. Her bir katmanda en az bir işlem elemanı bulunur. Bir üst katmandaki her işlem elemanı bir alt katmandaki her işlem elemanı ile bağlantılıdır. Bilgi sadece ileri doğru akar ve giriş katmanında herhangi bir veri işlenmez. Giriş ve çıkış katmanlarında bulunan işlemci elemanı sayısı, uygulanan probleme bağlıdır. Ara katmanlardaki işlemci sayısı ise deneme yanılma yoluyla hesaplanır. Ağ, girdilere karşılık doğru çıktılarını öğrenerek verilerle eğitim yapmış olabilir. Böylece ağırlıklarını ayarlar ve belirli görevleri yerine getirebilir (Ataseven 2013; Işık vd. 2024). YSA çeşitli doğrusal olmayan problemleri modellemek için esnek hesaplama yapılarıdır (Odabas vd. 2017). YSA modellerinin diğer doğrusal olmayan model sınıflarına göre önemli bir üstünlüğü, geniş bir fonksiyon sınıfına yüksek doğrulukla yaklaşabilen evrensel yaklaşımıcı olmalarıdır (Zhang 2003; Palabıyık ve Akkan, 2024). Yapay Sinir Ağları, görüntü tanıma, doğal dil işleme ve genel

regresyon görevleri gibi çeşitli uygulamalarda yaygın olarak kullanılan çok yönlü modellere sahiptir. Farklı veri türlerini işleme esnekliği sayesinde çeşitli girişleri yönetebilirler. Buna karşın, Doğrusal Olmayan Otonom Sinir Ağları (NAR) özellikle zaman serisi tahmini için tasarlanmıştır ve geçmiş gözlemleri kullanarak gelecekteki değerleri tahmin eder. Bu otopregresif yaklaşım, zamansal bağımlılıkları doğal olarak yakaladığı için NAR ağları, verinin sıralamasının kritik olduğu görevlerde son derece etkili hale gelir. Her iki ağ türü de benzer eğitim yöntemlerine dayanmasına rağmen, NAR ağları geçmiş sıralar biçiminde giriş verilerinin dikkatlice hazırlanmasını gerektirir, bu da onların zamana bağlı kalıplara odaklanan özel bir işlevselliğe sahip olduğunu vurgular (Namasudra vd. 2023).

Atık su ile ilgili geleceğe yönelik tahmin çalışmalarında atık su parametreleri ve akış miktarı ele alınmıştır. Örneğin, Baki ve Aras (2018) tarafından yapılan çalışmada, BOİ parametresi değerleri, diğer kirletici parametrelere bağlı olarak tahmin edilmiştir. En iyi tahmin modeli olarak seçilen Çok Değişkenli Uyarlanabilir Regresyon Eğrileri modelinde, en düşük ortalama hata karesi karekökü (RMSE) ve ortalama mutlak hata verileri (MAE) sırasıyla, 47,7378 ve 37,7566 olarak bulunmuştur. Çelik vd. (2022)'ye göre farklı kaynaklara deşarj edilen atık suların tahmini için ARIMA zaman serisi analizini kullanmıştır. Do vd. (2022) tarafından, mevsimsellik içeren atık su akışı zaman serisi için mevsimsel (S) ARIMA modeli kullanılmıştır. SARIMA (1,0,3) (2,1,2)₂₄, ortalama hata karesi karekökü (RMSE = 5,508) ve ortalama mutlak yüzde hata (MAPE = 20,78) performans göstergeleri açısından atık su tahmini için en iyi model olarak bulunmuştur. Zhang vd. (2019) tarafından yapılan çalışmada, atık su akışını tahmin etmek için ARIMA ve çok katmanlı yapay sinir ağı (MLPNN) modeli kullanılmıştır. MLPNN ve ARIMA modeline ait RMSE değerleri sırasıyla 115,85 ve 109,03 olarak bulunmuştur. Lai vd. (2023)'göre, COVID-19 vakalarını atık su ve çevresel değişkenlerden tahmin etmek için bir zaman serisi makine öğrenimi (TSML) yöntemi kullanmıştır. TSML modeli uzun dönem tahminlerinde RMSE (20,95), MAE (15,61) ve MAPE (112,45) değerleri ile ARIMAX (dışsal değişkenli ARIMA)'dan daha iyi performans göstermiştir. Al-Dahibi vd. (2024) tarafından yapılan çalışmada, atık su arıtma tesisinin performansı için tahmin yapılmış ve destek vektör makinesi (SVM), MAE'ye göre 8,8 değeri ile en iyi tahmin performansını vermiştir.

Bu çalışmada Samsun ili nüfusunun yarıya yakınına hizmet veren ve kapladığı yüz ölçümü sebebiyle Karadeniz Bölgesi'nin en büyük arıtma tesisi olma özelliği gösteren Doğu İleri Biyolojik Atık Su Arıtma Tesisi için atık su akış

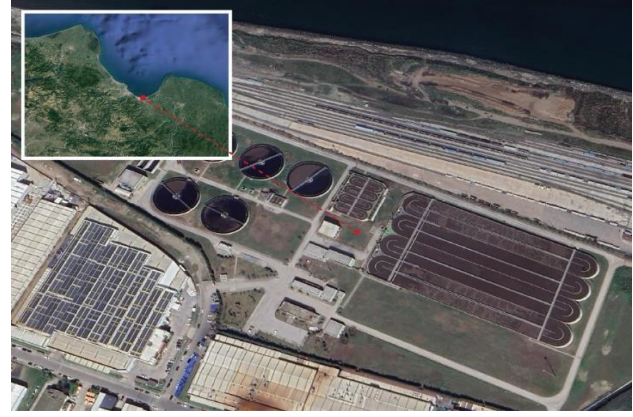
miktarı tahmini yapılması amaçlanmıştır. Bu tahmin için karşılaştırma yapabilmek ve en uygun modeli seçebilmek için bir zaman serisi analiz modeli olan ARIMA modeli ve YSA ile kullanılmıştır. Model performansları MAPE (Ortalama Mutlak Yüzde Hata), RMSE (Ortalama Hata Karesi Karekökü), MAE (Ortalama Mutlak Hata) üzerinden değerlendirilmiştir.

2. Materyal ve Metot

2.1 Çalışma Alanı

Samsun Doğu İleri Biyolojik Atık Su Arıtma Tesisi (SDİBAT), 1 Eylül 2014'te faaliyete geçmiş ve Samsun ili nüfusunun % 44'üne hizmet vermektedir. Tesis, 220 dönümlük bir alanda günlük ortalama 105000 m³ atık suyu arıtarak yaklaşık 2,5 kilometre açık denize deşarj etmektedir (Şekil 1). Başlangıçta 4 ilçe belediyesine hizmet veren tesis, 31 Mart 2014'ten itibaren 13 ilçe belediyesinin eklenmesiyle tüm il sınırına hizmet sunmaktadır. Bu özellikleriyle Karadeniz Bölgesi'nin en büyük atık su arıtma tesisidir. Çevre ve Şehircilik Bakanlığı tarafından hassas bölge

olarak belirlenen Bafra-Ünye sahil bandında üretilen atık sular, yönetmelik gereğince ileri biyolojik yöntemlerle arıtılmaktadır. Otomatik olarak işletilen tesis, arıtılmış suları 23,5 m derinlikte ve 2,45 km mesafede denize deşarj etmektedir. Akış miktarı öngörüsü için SDİBAT'tan elde edilen 2023 yılı günlük atık su giriş debisi (m³) verilerinin özet istatistikleri Çizelge 1'de sunulmuştur.

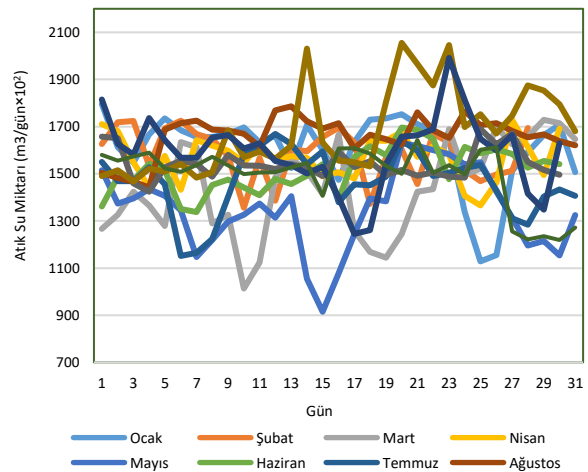


Şekil 1. Samsun doğu ileri biyolojik atık su arıtma tesisi

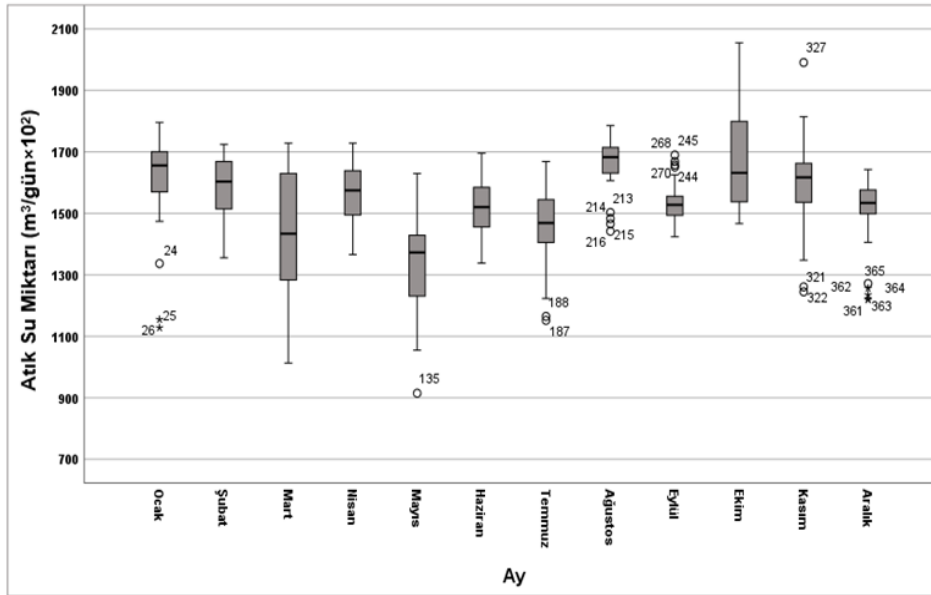
Çizelge 1. 2023 yılı günlük atık su verileri özet istatistikleri

Aylar	Gözlem sayısı	Ortalama	Standart Sapma	Q1	Q2 (medyan)	Q3	Min.	Max.	R
1	31	160703,00	15598,50	154759,00	165648,00	170605,00	112842,00	179580,00	66738,00
2	28	158562,00	10734,32	151334,00	160353,50	166932,50	135613,00	172509,00	36896,00
3	31	144375,00	19897,95	127837,00	143438,00	163380,00	101319,00	172897,00	71578,00
4	30	156975,00	9289,03	149337,75	157511,00	163969,75	136563,00	172862,00	36299,00
5	31	134736,00	17349,75	121873,00	137318,00	143481,00	91461,00	163018,00	71557,00
6	30	151632,00	9432,99	145507,75	152047,50	158525,00	133755,00	169630,00	35875,00
7	31	146395,00	13192,10	140377,00	146904,00	155038,00	115158,00	166894,00	51736,00
8	31	165986,00	8604,18	162409,00	168265,00	171520,00	144211,00	178624,00	34413,00
9	30	154108,00	6389,29	149371,00	152798,00	156172,75	142404,00	168986,00	26582,00
10	31	168337,00	17959,60	153158,00	163229,00	180393,00	146726,00	205526,00	58800,00
11	30	159279,00	15523,15	153499,75	161683,50	166305,50	124528,00	199130,00	74602,00
12	31	149674,00	12344,38	149907,00	153399,00	158049,00	121894,00	164326,00	42432,00

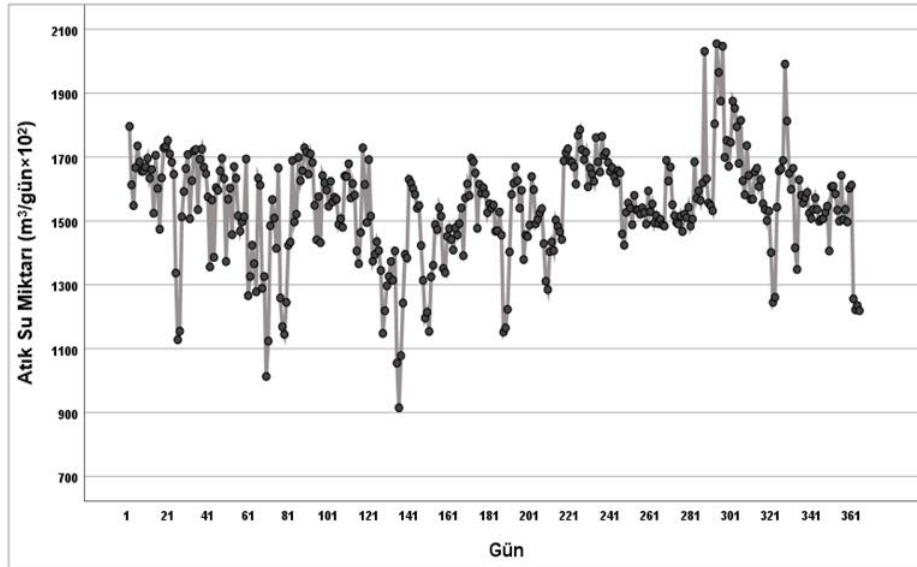
SDİBAT'ın 2023 yılı için günlük atık su giriş debisi (m³) verileri kullanılarak oluşturulan ve aylık bazda değişimlerin seyrini veren grafik Şekil 2'de görülmektedir. Özellikle meteorolojik gelişmelerin etkisiyle akış miktarında bazı aylarda ciddi bir azalma bazı aylarda ise artış göze batmaktadır. Ani değişimler özellikle Ocak, Mart, Mayıs, Temmuz, Ekim ve Kasım aylarında daha belirgin bir şekilde görülmektedir. Atık suyun aylar bazında günlük debilerinin merkezsel konumu ve yayılmasını gözlemlemek için oluşturulan kutu grafiği Şekil 3'de görülmektedir. Bu grafikte verilerin %50'sinin yer aldığı kutu yükseklikleri ve medyan (ortanca) değerleri, aylar bazında debilerin önemli ölçüde değişkenlik içerdiğine işaret etmektedir. Ayrıca Ocak, Mayıs, Temmuz, Ağustos, Eylül, Kasım ve Aralık aylarında aykırı değerler göze çarpmaktadır.



Şekil 2. 2023 yılı Samsun atık su miktarının aylara göre dağılımını gösteren çizgi grafiği



Şekil 2. 2023 yılı Samsun atık su miktarının aylara göre dağılımını gösteren kutu grafiği



Şekil 4. 2023 Yılı Atık Su Miktarı Zaman Serisi

Samsun Doğu İleri Biyolojik Atık Su Arıtma Tesisi 'ne ait 2023 yılı atık su zaman serisi Şekil 4'de görüldüğü gibidir. Ani iniş ve çıkışların olduğu, belirli bir mevsimsellik ve trend içermeyen bu seri durağan değildir.

2.2 Metot

2.2.1. Otopregresif Bütünleşik Hareketli Ortalama (ARIMA)

Belirli bir zaman diliminde toplanan verilerden oluşan zaman serisinin analizinde yaygın olarak kullanılan ARMA (p, q) modeli iki bileşene sahiptir. Otopregresif (AR) bileşen, mevcut zaman serisinin önceki değerlerinin mevcut değeri etkilediği kısımdır. AR(p) modeli, p parametresi kadar önceki değerlere dayanan bir modeldir. Hareketli Ortalama (MA) bileşeni ise mevcut zaman serisindeki hataların geçmiş değerlerinin mevcut değeri etkilediği

kısımdır. MA(q) modeli, q kadar önceki hata terimlerine dayanan bir modeldir. Bütünleşik bir model olan ARIMA modeli ise durağan olmayan zaman serilerini modellemek için zaman serisi analizinde kullanılan genişletilmiş bir modeldir. ARIMA (p, d, q) modeli, ARMA modeline seriyi d kez fark alarak durağan hale getirmeyi ifade eden I(d) teriminin eklenmesiyle elde edilir (Elevli 2020). Bir ARIMA modelinde, bir değişkenin gelecekteki değerinin, birkaç geçmiş gözlemin ve rastgele hataların doğrusal bir fonksiyonu olduğu varsayılır (Zhang 2003). ARIMA modellerinin Eşitlik (1)'de verilen genel matematiksel gösteriminde α sabit değeri, β gözlem değerleri için katsayıları, Y_t t anındaki zaman serisinin değerini, ϕ hata terimlerinin katsayılarını, ϵ hata terimlerini, p otopregresif katsayısını ve q değeri ise hareketli ortalama parametresini göstermektedir (Erden 2023).

$$Y_t = \alpha + \beta_1 Y_{t-1} + \beta_2 Y_{t-2} + \dots + \beta_p Y_{t-p} + \varphi_1 \varepsilon_{t-1} + \varphi_2 \varepsilon_{t-2} + \dots + \varphi_q \varepsilon_{q-1} \quad (1)$$

ARIMA modellerinin tasarlanmasına başlanmadan önce durağanlığın kontrol edilmesi gerekmektedir. ARIMA modelleri bünyesinde bulundurduğu fark alma işlemi sayesinde durağanlaştırma yeteneğine sahip olduğu için, durağan olmayan serilerde de kullanılır.

Box-Jenkins modeli olarak bilinen ARIMA modeli, üç aşamada tamamlanır. Birinci aşamada, mevcut zaman serisinin durağan bir yapıda olup olmadığını anlamak için otokorelasyon (ACF) ve kısmi otokorelasyon (PACF) fonksiyonlarının grafikleri kullanılır. İkinci aşamada, ACF ve PACF grafiklerinden yola çıkarak p, d ve q değerleri belirlenir ve model tahmini yapılır. Seçilen ARIMA modeline en iyi uyumu sağlayan parametreleri belirlemek için çeşitli hesaplama algoritmaları kullanılır. Parametre tahmini yaparken en yaygın kullanılan yöntemler arasında Maksimum Olasılık Tahmini (MLE) ve Doğrusal Olmayan En Küçük Kareler (Non-Linear Least Squares) yer alır. Bu yöntemler, modelin parametrelerinin en uygun değerlerini hesaplamada etkilidir. Üçüncü aşamada ise tahmin edilen modelin durağan tek değişkenli bir sürecin özelliklerine uyup uymadığının test edilmesi, istatistiksel modelin kontrol edilmesi ve tahmin uygulamasının yapılması yer almaktadır. ARIMA'nın model seçiminde farklı (p, d, q) kombinasyonları sonucu elde edilen performans kriterlerinin karşılaştırılması gerekmektedir. Ortalama hata karesi karekökü (RMSE), ortalama yüzde hata (MPE), ortalama mutlak yüzde hata (MAPE), ortalama mutlak hata (MAE), ortalama mutlak ölçekli hata (MASE) ve Bayesian bilgi kriterleri (BIC) olan seçim kriterlerinin minimum değerine göre seçim yapılmalıdır (Rahman ve Hasan 2017).

2.2.2. Yapay Sinir Ağları (YSA)

İnsanın bedeni ve özellikle beyin bölümünün fizyolojik yapısı incelendiğinde sinir hücrelerinin nasıl hareket ettiği ve verileri birbirine nasıl aktardıkları konusu bilimsel araştırmaların konusu olmuştur. İnsandaki bu sinir hücrelerinin yapısı taklit edilmeye çalışılarak makine öğrenmesi adı altında bir alan geliştirilmiştir. Makine öğrenmesi altında ele alınan yapay sinir ağları, beyin bir işlevini yerine getirmek için izlediği yolu modellemek ve onu taklit etmek için tasarlanmıştır (Er Aydın vd. 2022).

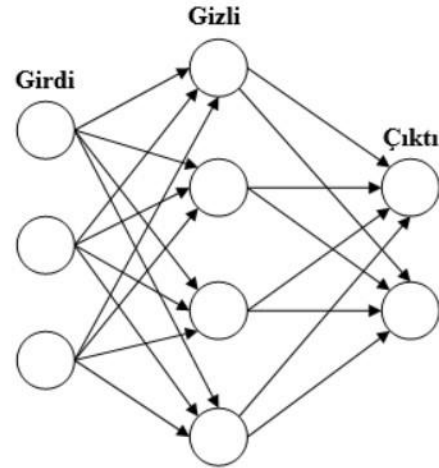
Yapay sinir ağları, geçmiş deneyimlerden bilgi elde ederek tahmin modelleri ve bir çıktı oluşturmak için kullanılan bir makine öğrenmesi tekniğidir (Do vd. 2022). Makine öğrenmesi ve derin öğrenme gibi alanlarda veri örüntülerini öğrenme ve genelleme yetenekleri yaygın olarak kullanılmaktadır. YSA'lar, çok sayıda düğümün (neuron) oluşan katmanlar aracılığıyla veriyi işlemek ve

belirli bir çıktı üretmek için çalışır. Her nöron, bir ağırlık (weight) ve bir aktivasyon fonksiyonu kullanarak girdilerini işler. Aktivasyon fonksiyonları, nöronun aldığı toplam girdiği işleyip çıktı haline getiren matematiksel fonksiyonlardır. Bahsi geçen ağırlık ise mevcut sinir ağının öğrenme kapasitesini temsil eden ve girdi verilerinin nöronlar arasındaki iletimini etkileyen parametrelerdir. Ağırlıklar, öğrenme süreci boyunca ayarlanarak ağın performansı optimize edilir. Şekil 5'de gösterilen ağın içerisindeki katmanların açıklaması aşağıda verilmiştir:

Giriş Katmanı (Input Layer): Ham verinin ağa ilk kez sunulduğu katmandır.

Gizli Katmanlar (Hidden Layers): Girdi verilerini işleyen ve öğrenme sürecinin çoğunun gerçekleştiği katmanlardır. Çeşitli sayıda gizli katman sayısı olabilmektedir.

Çıkış Katmanı (Output Layer): Çıktıların üretildiği katmandır.



Şekil 5. Temel bir yapay sinir ağı modeli ve katmanları

Atık su miktarlarının tahmini için 365 günlük giriş verisi olarak YSA sistemine tanımlanmıştır. Toplamda 365 adet veri alınmıştır. Bu verilerin %70'i 255 veri olarak öğrenme, %30'u ise (108) test ve doğrulamada kullanılmıştır. Analiz için gerekli kod yazımı ve analiz aracı olarak MATLAB 2023a programının Neural Network Time Series aracı ile gerçekleştirilmiş olup gerekli kodlar yazılmıştır. Yapay sinir ağı modelini geliştirmek için, orijinal veri kümesi %70 eğitim, %15 test ve %15 doğrulama olacak şekilde ağın eğitiminde kullanılmıştır. Gizli katman sayısı ise 10 olarak belirlenmiştir. Bu çalışma kapsamında Levenberg-Marquardt (LM) geri yayılım algoritması kullanılmıştır. Levenberg-Marquardt algoritması, genellikle yapay sinir ağlarının eğitimi ve doğrusal olmayan en küçük kareler problemlerinin çözümü için kullanılan bir optimizasyon

algoritması olup hızlı bir şekilde sonuç vermektedir. LM algoritması maksimum komşuluk düşüncesi üzerine temellenmiştir. Bu algoritma, diğer öğrenme algoritmalarının en iyi özelliklerini barındırır (Ataseven 2013). ARIMA ve YSA gibi farklı öngörü modellerinin karşılaştırılmasında tahmin hatasını içeren doğruluk ölçülerinin kullanılması gerekmektedir. En yaygın kullanılan ölçüler arasında yer alan MAPE (Ortalama Mutlak Yüzde Hata), RMSE (Ortalama Hata Karesi Karekökü) ve MAE (Ortalama Mutlak Hata) Eşitlik (2)-(4)'te verilmiştir. Tüm doğruluk ölçüleri geçmiş verilere dayanmakta olup, farklı modeller için bu ölçülerin en düşük olduğu öngörü modelinin seçilmesi gerekmektedir.

$$MAPE = \frac{\sum |(A_t - F_t)/A_t|}{n} \quad (1)$$

$$RMSE = \sqrt{\frac{\sum (A_t - F_t)^2}{n}} \quad (2)$$

$$MAE = \frac{\sum |A_t - F_t|}{n} \quad (3)$$

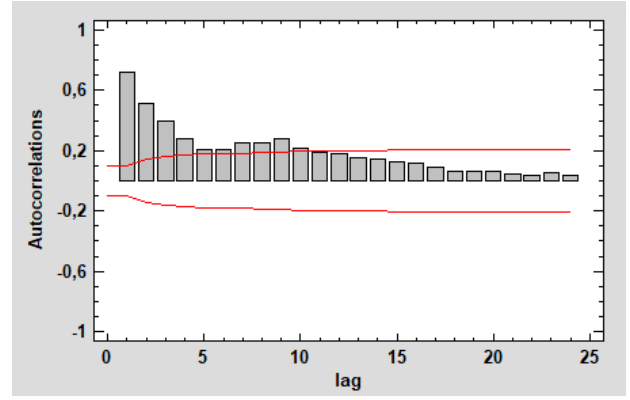
Formüllerde gösterilen, A_t gerçek değeri, F_t tahmin edilen değeri, n ise toplam gözlem sayısını ifade etmektedir.

3. Bulgular

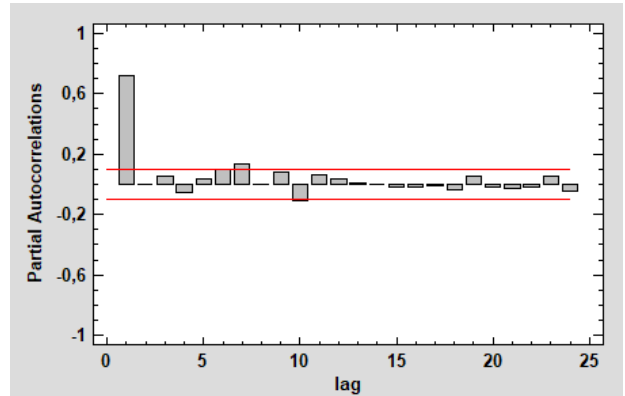
Bu çalışma temel olarak iki aşamadan oluşmaktadır. Birinci aşamada zaman serisi analizi yapılarak Statgraphics 19 yazılımı deneme sürümü ile ARIMA modeli kurulmuştur. İkinci aşamada ise Matlab 2023a yazılımı ile yapay sinir ağı modeli oluşturulmuştur. Böylece doğrusal ve doğrusal olmayan ilişkileri ele almakta kullanılabilen iki farklı yöntemden yararlanılmıştır.

3.1. ARIMA Modelinin Sonuçları

ARIMA modeli oluşturulurken zamana göre art arda elde edilmiş gözlem kümesinin (serinin) durağan olup olmadığının ve model parametrelerinin belirlenmesinde, otokorelasyon ve kısmi otokorelasyon fonksiyonlarının grafiklerinden yararlanılmıştır. Otokorelasyon katsayısı, zaman serisinde farklı zaman aralıklarına (gecikme) sahip değerler arasındaki ilişkinin, kısmi otokorelasyon katsayısı ise zaman serisinin diğer gecikmeli serilerin etkileri ihmal edilerek ilgili gecikmeye ait zaman serisi ile arasındaki ilişkinin katsayısını göstermektedir. Atık su akış verileri için elde edilen otokorelasyon ve kısmi otokorelasyon fonksiyonu grafikleri sırasıyla Şekil 6 ve Şekil 7'de görülmektedir. Kural olarak, 1. gecikmede yüksek bir otokorelasyon ve takip eden birkaç gecikmede yavaş yavaş azalan bir eğilim olması, verilerin durağan olmadığına işaret etmektedir.

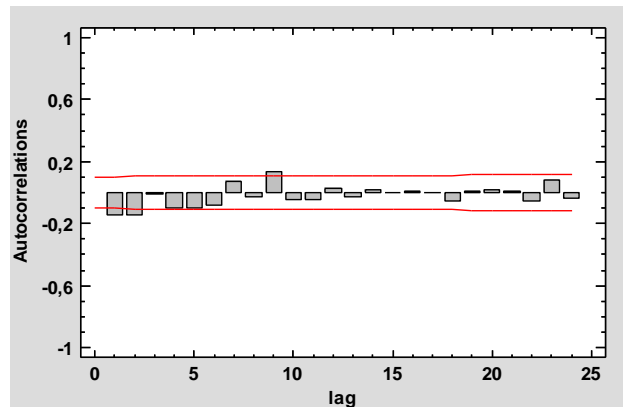


Şekil 6. Otokorelasyon değerleri

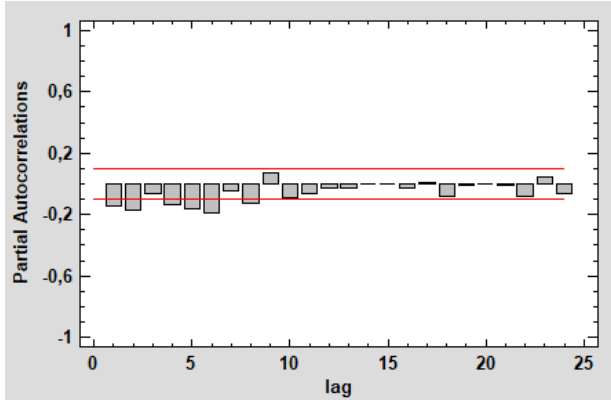


Şekil 3. Kısmi otokorelasyon değerleri

Şekil 6'daki otokorelasyon grafiği serinin durağan olmadığı yönünde yorumlandığından, serinin farkları alınıp ortalama, varyans ve otokorelasyon gibi istatistiksel özelliklerin zaman içerisinde değişmediği durağan bir zaman serisine dönüştürülmüştür. Serinin farkları alındıktan sonra elde edilen otokorelasyon ve kısmi otokorelasyon fonksiyonu grafikleri ise sırasıyla Şekil 8 ve Şekil 9'da verilmektedir. Kısmi otokorelasyon fonksiyonunda ilk 1 ve 2. gecikmelerin sınır dışında kalması, serinin 1. dereceden farkının alınması ile durağan hale gelmesi ve otokorelasyon fonksiyonunda ilk iki gecikmenin sınırın dışında kalması nedeni ile ARIMA (2,1,2) modeli uygun bir model olarak öngörülmüştür.



Şekil 4. Durağan hale getirilmiş zaman serisinin otokorelasyonu



Şekil 5. Durağan hale getirilmiş zaman serisinin kısmi otokorelasyonu

Durağanlığın ve ARIMA derecelerinin grafiksel yoruma dayalı tespiti büyük ölçüde sübjektif kararlara dayandığı için farklı modeller de karşılaştırma amacıyla kullanılmıştır. Karşılaştırılacak model alternatiflerinin belirlenmesinde durağanlık öncesi ve sonrası otokorelasyon ve kısmi otokorelasyon grafiklerine bakılarak sınır dışı kalan gecikme sayıları dikkate alınmıştır. Karşılaştırılan ARIMA modellerine ait hata ölçütleri Çizelge 2’de yer almaktadır.

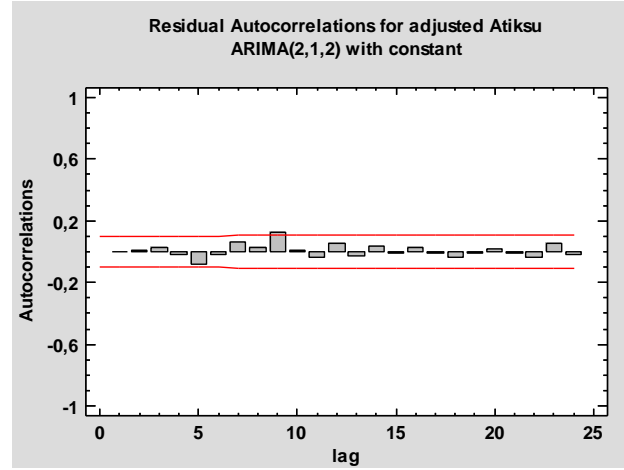
Çizelge 2. Karşılaştırılan ARIMA modellerinin hata ölçütleri

Model	RMSE	MAE	MAPE
ARIMA (1,0,4)	11354,10	8048,50	5,41
ARIMA (1,0,5)	11355,50	8022,87	5,39
ARIMA (6,1,2)	11321,20	8122,96	5,44
ARIMA (6,1,0)	11452,80	8242,94	5,52
ARIMA (2,1,2)	11244,60	7996,35	5,37

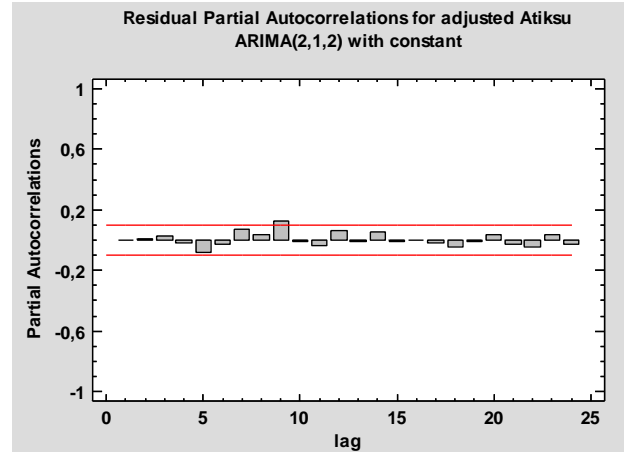
ARIMA modelinin hata ölçütlerini içeren Çizelge 2, beş farklı tahmin modelinin sonuçlarını karşılaştırmaktadır. Hata ölçütlerine bakıldığında, tahmin dönemi boyunca RMSE, MAE ve MAPE değerlerinin en küçük olduğu model ARIMA (2,1,2) modeli en uygun model olarak tespit edilmiştir. Bu modelin hata terimlerine ait otokorelasyon grafiği (ACF) Şekil 10’da ve kısmi otokorelasyon grafiği (PACF) Şekil 11’de gösterilmektedir. Bu grafikler hata terimlerinin rastgele dağılmış olduğunu ve belirgin bir otokorelasyon yapısı göstermediğini ortaya koymaktadır. Bir başka deyişle, ARIMA modelinin veriyi iyi yakaladığını ve atık su miktarının gelecekteki tahminlerinin güvenilir olduğunu göstermektedir.

ARIMA (2,1,2) modelinin tahmin edilen parametreleri ve parametrelerin anlamlılığı Çizelge 3’de verilmiştir. AR (2) ve MA (2) terimleri için P-değerinin 0,05’ten küçük olması istatistiksel açıdan öneme işaret etmektedir.

Seçilen ARIMA modeli ile elde edilen 12 günlük gelecek dönem tahminleri, alt ve üst güven sınırları ile birlikte Çizelge 4’de yer almaktadır.



Şekil 6. ARIMA (2,1,2) modeli otokorelasyon grafiği



Şekil 11. ARIMA (2,1,2) modeli kısmi otokorelasyon grafiği

Çizelge 3. ARIMA modeli özeti

Parametre	Tahmin	Standart Hata	T	P-Değeri
AR(1)	-0,277	0,0495	-5,598	0,0000
AR(2)	0,625	0,0417	15,017	0,0000
MA(1)	-0,032	0,0183	-1,791	0,0741
MA(2)	0,964	0,0039	246,137	0,0000
Mean	-33,407	67,8343	-0,4925	0,6227
Constant	-21,768			

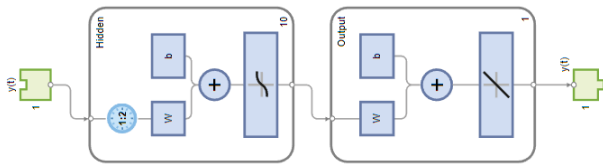
Çizelge 4. ARIMA (2,1,2) modelinin gelecek dönem tahmin değerleri

Dönem	Tahmin	Alt Sınır 95%	Üst Sınır 95%
366	135397	113261	157534
367	139432	111686	167178
368	143417	113670	173163
369	144814	113735	175893
370	146898	115296	178500
371	147173	115086	179260
372	148379	116096	180661
373	148195	115665	180725
374	148978	116342	181614
375	148624	115823	181425
376	149190	116313	182068
377	148790	115781	181800

3.2. Yapay Sinir Ağı Sonuçları

Yapay sinir ağları (YSA), yapay zekâ alanının bir alt dalını oluşturur. İnsan beyninin çalışma prensiplerini örnek alan ve tıpkı gerçek bir sinir hücresi gibi aldığı sinyalleri bir başka sinir hücresine ileten bu yapay sistemler, öğrenme ve hızlı işlem yapabilme yetenekleri sayesinde bilim dünyasında popülerliğini kazanmıştır. Yapay sinir ağları öğrenme yoluyla bilgi ve deneyimlerini arttırmakta ve öğrenilen bilgilerden yararlanarak bir çıktı üretme prensibi ile çalışmaktadır (Öztemel ve Dügenci 2016).

Bu çalışma kapsamında kullanılan veri setine uygun ağ seçeneği NAR Network olduğu için analize, bu seçenek seçilerek devam edilmiştir ve genel gösterimi Tablo 5'te verilmiştir. Model eğitildikten sonra çıkan analiz sonucu özeti Çizelge 5'de, zaman serisi ve tahmin sonuçlarının birlikte olduğu grafik Şekil 12'de yer almaktadır.



Şekil 7. Doğrusal olmayan otoregresif sinir ağı (NAR)

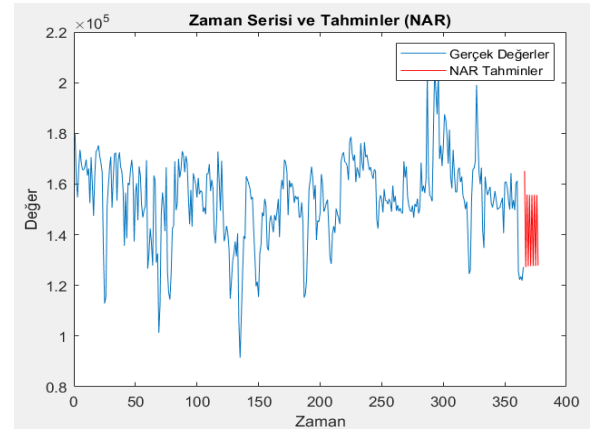
Doğrusal olmayan otoregresif sinir ağı girdi verileri ve gizli katman aracılığıyla doğrusal olmayan bir işlemden geçerek bir çıktı değeri üretir ve sonuçlanır. Bu genel yapı, zaman serisinin gelecek değerlerini tahmin eder. Çalışmamızda NAR (Nonlinear Autoregressive) Network'ün tercih edilmesinin temel nedeni, atık su miktarının tahmin edilmesinde zaman serisinin kendi geçmiş değerlerinin belirleyici olmasıdır. NAR Network, yalnızca geçmiş veri değerleri ile çalışarak dışsal faktörler olmadan tahmin yapabilme yeteneğine sahiptir. Bu özellik, atık su miktarı gibi dışsal etmenlerden sınırlı şekilde etkilenen tek değişkenli zaman serileri için ideal bir seçim olmasını sağlamaktadır.

Ayrıca, NAR Network'ün Levenberg-Marquardt algoritması ile hızlı yakınsama ve yüksek performans gösterme yeteneği, modelin etkinliğini artırmaktadır. MATLAB yazılımının sağladığı entegre araçlar ve kapsamlı dokümantasyon desteği, modelin uygulanabilirliğini ve geliştirme sürecini kolaylaştırmaktadır. NAR Network'ün benzer problemler için sağladığı kanıtlanmış başarılarında, bu modelin çalışmamız için en uygun ağ yapısı olarak seçilmesinde etkili olmuştur. Analizin özetinde hangi tür zaman serisinin eğitildiği, verilerin özellikleri, hangi eğitim algoritmasının kullanıldığı, model performansının hangi ölçütle ölçüldüğü, katman sayısı, test ve eğitim verilerinin nasıl paylaştırıldığı bilgileri yer almaktadır (Çizelge 5).

Çizelge 5. Yapay sinir ağı model özeti

	Veri sayısı	MSE	R ²
Eğitim	255	1.0800 e ⁻⁸	0.62
Doğrulama	54	1.3795 e ⁻⁸	0.51
Test	54	1.5734 e ⁻⁸	0.52

2023 yılı atık su verilerine ait zaman serisi ve yapay sinir ağı modelinin gelecek dönemler için bulduğu tahmin değerlerinin birleştirilmesi ile elde edilen grafik Şekil 13'deki gibidir. Eğitim durumları Levenberg-Marquardt (LM) geri yayılım algoritması kullanılarak oluşturulmuştur (AL-Zubaidi vd. 2019). YSA sonucuna göre tahmin modelinin %55 oranında doğru olduğunu göstermektedir.



Şekil 13. Zaman serisi ve tahmin değerleri

Yapay Sinir Ağı (YSA) modelimizin sonuçlarına göre, tahmin modeli %55 oranında doğru tahminler yapabilmektedir. Bu sonuç, modelin eğitim ve test süreçleri sonrasında elde edilen doğruluk oranını göstermektedir. %55'lik bir doğruluk oranı, modelin zaman serisi verilerindeki eğilimleri ve kalıpları bir miktar yakalayabildiğini ancak daha fazla iyileştirmeye ihtiyaç duyduğunu göstermektedir.

4. Sonuçlar ve Tartışma

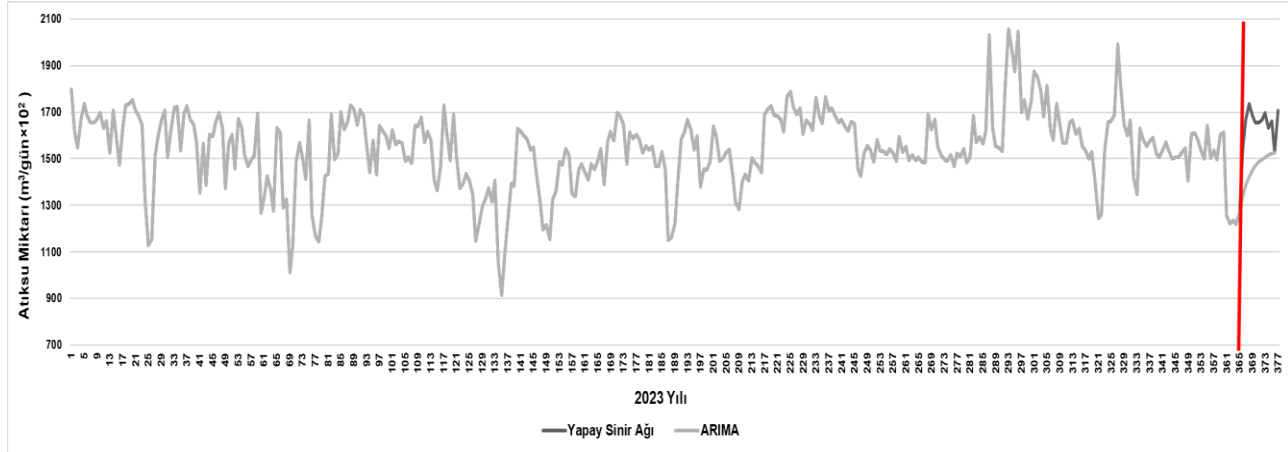
Atık su arıtma tesisleri için arıtılacak atık suyun miktarının tahmin edilmesi kaynak yönetimi ve işletme verimliliği açısından önemlidir. Tesisin kapasitesinin doğru hesaplanması ve gelecek dönemlerdeki yeterliliği için doğru planlanması gerekmektedir. Aksi takdirde tesis kapasitesi yetersiz kalıp arıtılması gereken atık sular arıtılmazsa çevresel kirliliğe sebep olabilir. Bununla birlikte nüfus artışı, sanayileşme gibi faktörler göz önüne alındığında tesis planlanması, kapasite hesabı ve yönetiminde kritik rol oynayan atık su miktarı doğru tahmin edilmelidir. Çalışmada ele alınan konunun atık su tahmini olması, bu elzem hususlar içindir. Bu çalışmada yapay sinir ağı ve ARIMA modelinin kıyaslanması, bir atık su arıtma tesisine ait zaman serisi tahmin çalışması için gerçekleştirilmiştir. Analizler sonucunda ARIMA ve Yapay

sinir ağı modeli RMSE, MAE ve MAPE değerleri açısından Çizelge 6'da olduğu gibi karşılaştırılmıştır. ARIMA modeli ile elde edilen sonuçlar yapay sinir ağlarına kıyasla daha yüksek performans göstermiştir. ARIMA modeli analizi sonucunda, 12 gün için tahmin değerleri sunmuştur.

Yapay sinir ağı ve ARIMA modellerini karşılaştırmak adına yapay sinir ağı ile elde edilen tahmin sonuçlarından ilk 12 gün baz alınmıştır. Şekil 14'te 2023 yılı verisine ilave olarak 365. ve 377. Günler arasında ARIMA ve yapay sinir ağı modeli tahmin değerleri birlikte verilmiştir.

Çizelge 6. ARIMA ve Yapay Sinir Ağları Sonuçları Karşılaştırılması

Model	RMSE	MAE	MAPE
ARIMA(2,1,2)	11244,60	7996,35	5,37
Yapay Sinir Ağı	21856,48	16844,66	11,81



Şekil 14. 365 günlük zaman serisi ve devamında yer alan 12 günlük yapay sinir ağı ve arima modeli tahmin değerleri kıyaslanması

Sonuç olarak, atık su arıtma tesisleri için kritik öneme sahip olan atık su miktarının tahmin edilmesi, yapay sinir ağı (YSA) ve ARIMA modelleri kullanılarak analiz edilmiştir. Çalışmanın amacı, her iki modelin performansını karşılaştırarak, atık su tahmini için en uygun yöntemi belirlemektir. YSA ve ARIMA modelleri, farklı özelliklere ve metodolojik yaklaşımlara sahip olmaları nedeniyle seçilmiştir.

YSA, zaman serisi verilerindeki karmaşık ilişkileri modellemek için kullanılırken, ARIMA modeli, geçmiş verilerin lineer kombinasyonlarını kullanarak gelecekteki değerleri tahmin etme yeteneğine sahip olduğu için kullanılmıştır. ARIMA modelinin atık su miktarının tahmini için daha güvenilir bir seçenek olabileceğini göstermektedir. Çalışmamız, atık su arıtma tesislerinin kapasite planlaması ve yönetimi için daha doğru tahmin modelleri geliştirilmesine yönelik önemli katkılar sağlamaktadır. Gelecekteki çalışmalar, model performansını artırmak amacıyla daha fazla veri kullanarak ve farklı model kombinasyonlarını deneyerek daha kapsamlı analizler yapılabilir. Böylece, çevresel etkilerin azaltılması ve kaynakların verimli kullanılması yönünde önemli adımlar atılabilir.

Etik Standartlar Bildirgesi

Yazarlar tüm etik standartlara uyduklarını beyan ederler.

Yazarlık Katkı Beyanı

Yazar-1: Kaynaklar, Araştırma, Deney, Yazma

Yazar-2: Araştırma, Fikir Sahibi, Biçimsel analiz, Doğrulama

Yazar-3: Deney tasarımı, Görselleştirme, Yazma –orijinal taslak

Çıkar Çatışması Beyanı

Yazarların bu makalenin içeriğiyle ilgili olarak beyan edecekleri hiçbir çıkar çatışması yoktur.

Verilerin Kullanılabilirliği

Bu çalışma sırasında oluşturulan veya analiz edilen tüm veriler, yayınlanan bu makaleye dahil edilmiştir.

5. Kaynaklar

- Al-Dahidi, S., Alrbai, M., Al-Ghussain, L., Alahmer, A. and Hayajneh, H.S., 2024. Data-driven analysis and prediction of wastewater treatment plant performance: Insights and forecasting for sustainable operations. *Bioresource Technology*, **391**, 129937. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2023.129937>
- AL-Zubaidi, E.D.A., Yas, A.H. and Abbas, H.F., 2019. Guess the time of implementation of residential construction projects using neural networks ANN. *Periodicals of Engineering and Natural Sciences*, **7(3)**: 1218-1227, 2019. <https://doi.org/10.21533/pen.v7i3.680>
- Ataseven, B., 2013. Forecasting by using artificial neural networks. *Öneri Dergisi*, **10(39)**, 101-115.

- <https://doi.org/10.14783/od.v10i39.1012000311>
- Baki, O.T. and Aras, E., 2018. Estimation of Bod in wastewater treatment plant with different regression models. *Engineering Sciences*, **13(2)**, 96-105.
- Çelik, N., Coşar, D.N. and Konyalıoğlu, A.K., 2022. Wastewater Forecasting Application by an Integrated Interpolation and Box-Jenkins Modelling Approach in Turkey. *The International Symposium for Production Research*, Springer.
https://doi.org/10.1007/978-3-031-24457-5_10
- Do, P.C., Chow, W.K., Rameezdeen, R. and Gorjian, N., 2022. Wastewater inflow time series forecasting at low temporal resolution using SARIMA model: a case study in South Australia. *Environmental Science and Pollution Research*, **29(47)**, 70984-70999
<https://doi.org/10.1007/s11356-022-20777-y>
- Elevli, S., 2020. The utilisation of special cause control charts in the presence of autocorrelated data. *Sigma Journal of Engineering and Natural Sciences*, **38(2)**, 787-793
- Er Aydın, B., Odabas, M.S., Senyer, N. and Ardali, Y. 2022. Evaluation of Deep Sea discharge systems efficiency in the eastern black sea using artificial neural network: a case study for Trabzon, Turkey. *Brazilian Archives of Biology and Technology*, 65: e22210397
<https://doi.org/10.1590/1678-4324-2022210397>
- Erden, C., 2023. Performance Comparisons of Deep Learning and ARIMA: A Borsa Istanbul Stock Example. *Yönetim ve Ekonomi Dergisi*, **30(3)**, 419-438.
<https://doi.org/10.18657/yonveek.1208807>
- Işık, H.E., Bas, E., Egrioglu, T. and Akkan, A., 2024. A new single multiplicative neuron model artificial neural network based on black hole optimization algorithm: forecasting the amounts of clean water given to metropolis. *Stoch Environ Res Risk Assess.*
<https://doi.org/10.1007/s00477-024-02802-3>
- Kaya, N.S., Pacci, S., Demirağ Turan, İ., Odabas, M.S. and Dengiz, O., 2023. Comparing geographic information systems-based fuzzy-analytic hierarchical process approach and artificial neural network to characterize soil erosion risk indexes. *Rendiconti Lincei. Scienze Fisiche e Naturali*, **34(4)**, 1089-1104.
<https://doi.org/10.1007/s12210-023-01201-0>
- Lai, M.S., Wulff, S., Cao, Y., Robinson, T.J. and Rajapaksha, R., 2023. An interpretable time series machine learning method for varying forecast and nowcast lengths in wastewater-based epidemiology. *MethodsX*, **11**, 102382
<https://doi.org/10.1016/j.mex.2023.102382>
- Namasudra, S., Dhamodharavadhani, S. and Rathipriya, R., 2021. Nonlinear neural network based forecasting model for predicting COVID-19 cases. *Neural Processing Letters*, **55**, 171-191.
<https://doi.org/10.1007/s11063-021-10495-w>
- Odabas, M.S., Senyer, N., Kayhan, G. and Ergun, E., 2017. Estimation of chlorophyll concentration index at leaves using artificial neural networks. *Journal of Circuits, Systems and Computers*, **26(2)**, 1750026.
<https://doi.org/10.1142/S0218126617500268>
- Öztemel, E. and Dügenci, M., 2016. Atıksu arıtma tesis kontrolde yapay sinir ağı ile kirlilik parametre tahmini. *3rd International Symposium on Environment and Morality*, Alanya, Türkiye.
- Palabıyık, S. and Akkan, T., 2024. Evaluation of water quality based on artificial intelligence: performance of multilayer perceptron neural networks and multiple linear regression versus water quality indexes. *Environment, Development and Sustainability*
<https://doi.org/10.1007/s10668-024-05075-6>
- Rahman, A. and Hasan, M.M. 2017. Modeling and forecasting of carbon dioxide emissions in Bangladesh using Autoregressive Integrated Moving Average (ARIMA) models. *Open Journal of Statistics*, **7(4)**, 560-566
<https://doi.org/10.4236/ojs.2017.74038>
- Suhermi, N., Suhartono, D.D. and Prastyo, B.A., 2018. Roll motion prediction using a hybrid deep learning and ARIMA model. *Procedia computer science*, **144**, 251-258
<https://doi.org/10.1016/j.procs.2018.10.526>
- Zhang, G.P., 2003. Time series forecasting using a hybrid ARIMA and neural network model. *Neurocomputing*, **50**, 159-175.
[https://doi.org/10.1016/S0925-2312\(01\)00702-0](https://doi.org/10.1016/S0925-2312(01)00702-0)
- Zhang, Q., Li, Z., Snowling, S., Siam, A. and El-Dakhkhni, W. 2019. Predictive models for wastewater flow forecasting based on time series analysis and artificial neural network. *Water Science and Technology*, **80(2)**, 243-253
<https://doi.org/10.2166/wst.2019.263>

Arazi ve Arsa Düzenlemesi Uygulamalarında Bedele Dönüştürme: Bedelin Tahsili ve Ödenmesi Süreci

*Makale Bilgisi / Article Info

Alındı/Received: 09.08.2024

Kabul/Accepted: 23.11.2024

Yayımlandı/Published: xx.xx.xxxx

Conversion the Development Readjustment Share to Price in Land Readjustment: Process of Collection and Payment of the Price

Bayram UZUN^{1,4}, Volkan YILDIRIM^{1,2,4}, Fatih TERZİ^{3,4*}, Bura Adem ATASOY^{1,4}, Semih UZUN^{3,4}

¹Karadeniz Teknik Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Harita Mühendisliği Bölümü, Trabzon, Türkiye.

²GISLand Bilişim Ticaret Ltd. Şti., Trabzon Teknoloji Geliştirme Bölgesi, Trabzon Teknokent, Trabzon, Türkiye.

³Karadeniz Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Harita Mühendisliği Anabilim Dalı 61080, Trabzon, Türkiye.

⁴Karadeniz Teknik Üniversitesi, Coğrafi Bilgi Sistemleri Ar-Ge Lab., Arazi ve Arsa Düzenlemesi Çalışma Grubu, Trabzon, Türkiye.



© Afyon Kocatepe Üniversitesi

© 2025 The Authors | Creative Commons Attribution-Noncommercial 4.0 (CC BY-NC) International License

Öz

Türk mevzuatında Arazi ve Arsa Düzenlemesi (AAD)'nin yasal dayanağı olan 3194 sayılı İmar Kanunu'nda 2019 yılında önemli değişiklikler yapılmıştır. Yapılan değişikliklerden birisi ise daha önce isteğe bağlı olarak gerçekleştirilen bedele dönüştürme uygulamalarının re'sen yapılabilir hale gelmesidir. Yapılan değişiklikler ile mevzuatta bedele dönüştürmeye ilişkin önemli hükümlere yer verilmiştir. Ancak bedele dönüştürmenin nasıl uygulanacağı ile ilgili belirsizlikler bulunmaktadır. Bu çalışma ile AAD'de hukuki ve fiili imkansızlıklar nedeniyle alınamayan Düzenleme Ortaklık Payı (DOP)'nın bedele dönüştürülmesi uygulamalarında tespit edilen bedele dönüştürme miktarının nasıl değerlendirilmesi gerektiği irdelenmiş ve bedelin tespitine ilişkin yöntem önerisinde bulunulmuştur. Ayrıca tespit edilen bedelin nasıl tahsil edileceği, hak sahiplerine nasıl ödeneceğine ilişkin mevzuatta yer alan hükümler doğrultusunda yöntem geliştirilmiştir. Yönteme ilişkin iş adımları, iş akış diyagramları ile sunulmuştur. Ayrıca bir örnek uygulama alanında önerilen yönteme ilişkin işlemler açıklanmıştır. Örnek uygulama ile uygulayıcıların kullanabileceği klişeler geliştirilmiştir.

Abstract

Significant changes were made to the Zoning Law No. 3194, which is the legal basis of Land Readjustment (LR) in Turkish Legislation, in 2019. One of the changes made is that the conversion the additional development readjustment shares to price, which were previously carried out optionally, can now be carried out ex officio. With the changes made, important provisions regarding the conversion the additional development readjustment shares to price have been included in the legislation. However, there are uncertainties regarding how the conversion to price will be implemented. This study examines how the conversion amount determined in the implementations of converting the Development Readjustment Shares (DRS) into price, which cannot be obtained in the LR, will be evaluated. In addition, a method for determining the price was suggested. In addition, a method has been developed in line with the provisions in the legislation regarding how the determined amount will be collected and how it will be paid to the rightful owners. The work steps related to the method are presented with workflow diagrams. Moreover, the procedures for the proposed method are explained in an example implementation area. Clichés that practitioners can use have been developed with the sample implementation.

Anahtar Kelimeler: Arazi ve Arsa Düzenlemesi (AAD); Düzenleme ortaklık payı; Rusatlı bina; Bedele dönüştürme; Bedelin tahsili ve ödenmesi süreci

Keywords: Land Readjustment (LR); Development readjustment shares; Licensed structure; Conversion to price; Process of collection and payment of the fee

1. Giriş

Artan nüfusun ve sanayileşmenin en önemli sonuçlarından biri olan kentleşme, birçok problemi beraberinde getirmiştir. Bunlardan bazıları barınmaya olan ihtiyaç ve imar faaliyetleridir. Kentleşmenin, imar faaliyetleri açısından doğru yönetilebilmesi ise imar planları ile mümkün olabilmektedir. İmar planlarında hiyerarşi, en üst kademedeki Kalkınma Planlarına göre hazırlanan Mekânsal Strateji Planları ile başlamaktadır. Planlama hiyerarşisinin en alt basamağında ise Uygulama

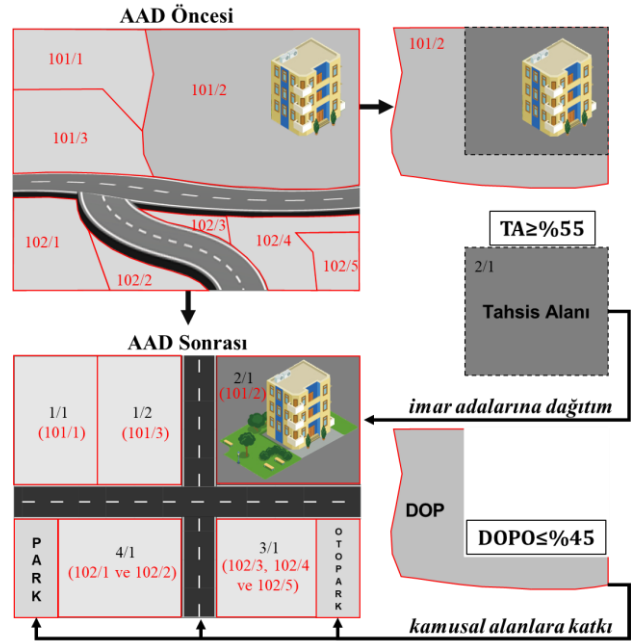
İmar Planları (UİP) yer almaktadır. İmar planlarında en küçük ölçekten en büyük ölçeğe doğru arazi kullanım kararlarına ve nüfusa ilişkin önemli tanımlamalar yapılmaktadır. (T.C. Resmî Gazete, 1985; Danıştay Altıncı Dairesi, E:2002/853, K:2003/3482). UİP'ler, 1/1000 ölçeğinde hazırlanan ve arazi kullanımına parsel ölçeğinde karar veren planlardır. UİP'lerin en belirgin özelliği ise mülkiyeti sınırlandıran ve hukuki el atmaya neden olabilen plan olmasıdır. Mülkiyet dokusu ile imar planları arasındaki ilişki UİP'ler aracılığıyla kurulur (Coruhlu vd.,

2020). Bu ilişkinin kurulabilmesinde kullanılacak araçlar ise imar uygulamaları olarak adlandırılır. İmar uygulamaları yapılmaksızın taşınmazlara imar planlarıyla yapılan müdahaleler hukuki el atma gibi sonuçlara sebep olabilmektedir (Çoruhlu vd., 2019).

Arazi ve Arsa Düzenlemesi (AAD), imar planlarının uygulanmasında kullanılan en etkin yöntemlerden biridir (Uzun, 1992). Yöntem, imar faaliyetleri açısından kullanımı mümkün olmayan mülkiyet dokusunun, imar planları ile uyumlu hale getirilerek kentleşmeye uygun bir şekilde dönüştürülmesini sağlamaktadır (Çoruhlu ve Demir, 2013; Kucukmehmetoglu ve Geymen, 2016; Doebele, 1986). AAD'nin en temel amacı imar planında yer alan hizmet donatılarının, diğer imar uygulama yöntemlerinin aksine, uygulamaya giren kadastral parsellerden eşit katkı ile ve bedelsiz olarak elde edilmesini sağlamaktır. Bu yönüyle yöntem, özellikle kamulaştırma yöntemi için güçlü bir alternatiftir (Baser vd., 2017). AAD uygulamaları, hem taşınmaz sahiplerine hem de kamuya önemli kazanımlar sağlamaktadır (Uzun, 2000). İyi uygulanan bir AAD uygulaması ile kentsel altyapıların tesis edilmesi için gerekli kazanımlar elde edilebilir ve sağlıklı bir kentleşme teşvik edilebilir (Uzun vd., 2022).

Türkiye'de AAD uygulamalarının geçmişi Cumhuriyet öncesine dayanmaktadır. Ancak yöntemin etkin bir şekilde kullanımı, 1985 yılında yürürlüğe giren ve günümüzde de AAD uygulamalarının yasal dayanağı olan 3194 sayılı İmar Kanunu ile başlamıştır (Uzun ve Simsek, 2018). Türkiye'de AAD uygulamaları; Kanun'un 18. maddesi ve Arazi ve Arsa Düzenlemeleri Hakkında Yönetmelik'e istinaden yapılmaktadır (T.C. Resmî Gazete, 1985; T.C. Resmî Gazete, 2020). 2019 yılında 3194 İmar Kanunu'nda 7181 sayılı Tapu Kanunu ve Bazı Kanunlarda Değişiklik Yapılmasına Dair Kanun'la yapılan değişikliklerle kanun koyucu, yerel yönetimlerin imar uygulamaları noktasında takdir yetkisini önemli ölçüde sınırlandırmıştır (T.C. Resmî Gazete, 1985; T.C. Resmî Gazete, 2019). Buna göre; 3194 sayılı İmar Kanunu'nun 15. ve 16. maddelerine göre yapılacak uygulamalara, yani isteğe bağlı uygulamalara AAD'nin teknik, fiili ve hukuki olarak uygulanmadığı durumlarda izin verilebilmektedir (T.C. Resmî Gazete, 1985; T.C. Resmî Gazete, 2020). Böylelikle kamu eliyle yürürlüğe koyulan imar planından kökenlenen nimet ve külfetlerinin planlı alanda yer alan kadastral parsellere adil bir şekilde dağıtılması amaçlanmıştır (Akyol ve Uzun, 1997; Uzun, 1992). Türk AAD sistemi, temel anlamda bir düzenleme bölgesindeki hizmet donatılarının o bölgedeki kadastral parsellerden alanları oranınca kesilerek elde edilmesi, parsellerden geriye kalan alanların ise imar adalarında yapılaşmaya uygun ölçülerle

tahsis edilmesi olarak tanımlanabilir (T.C. Resmî Gazete, 1985; T.C. Resmî Gazete, 2020; Yomralioglu, 2009). Türk AAD sisteminin genel işleyişi Şekil 1 ile sunulmaktadır.



Şekil 1. Türk AAD sisteminin genel işleyişi (Uzun vd., 2024'den türetilmiştir)

2019 yılında 3194 sayılı İmar Kanunu'nda yapılan değişikliklerden bir diğeri ise alınamayan DOP miktarının bedele dönüştürülmesi (çalışmada bu ifade cümlelerin bütünlüğünü korumak amacıyla zaman zaman bedele dönüştürme şeklinde kullanılmıştır) uygulamasıdır. Kanun'da yapılan değişikliklerden önce parsel sahibinin muvafakatine bağlı olarak gerçekleştirilebilen bu uygulama, değişikliklerle birlikte yerel yönetimlerin takdirine bağlı olarak re'sen yapılabilir hale gelmiştir (Uzun vd. 2024).

Alınamayan Düzenleme Ortaklık Payı (DOP) miktarının bedele dönüştürülmesi 3194 sayılı İmar Kanunu'nun 18. maddesinde yer alan "Mevcut yapılar nedeniyle parsellerden DOP alınamadığı hâllerde bu payın miktarı, düzenlemenin gerçekleştirilebilmesi için yapılacak kamulaştırmada kullanılmak üzere bedele dönüştürülebilir." hükmüne istinaden gerçekleştirilmektedir. Görüldüğü üzere, Kanun'da bedele dönüştürmenin temel şartı parsellerin üzerinde korunacak yapı olmasıdır.

2019 yılında 3194 sayılı İmar Kanunu'nun 18. maddesinde yapılan değişikliklerden sonra, 2020 yılında bu maddenin uygulaması için Arazi ve Arsa Düzenlemeleri Hakkında Yönetmelik (AADHY) çıkarılmıştır. AADHY'nin 16. maddesinin 1. fıkrasında bedele dönüştürmenin ön şartı olarak yine parsellerin üzerinde korunacak yapı olması gösterilmiş ve bu yapıların imar planı tarafından da korunması gerektiği belirtilmiştir. AADHY'de doğrudan

bedele dönüştürme yapılmasından ziyade öncelikle düzenleme bölgesinde yer alan Belediye/Valilik veya hazineye ait taşınmazların değerlendirilmesi gerektiği belirtilmiştir. Ancak düzenleme bölgesinde Belediye/Valilik veya hazineye ait taşınmaz bulunmuyorsa ya da bu taşınmazların alanı yapıyı korumak için yeterli değilse; alınamayan DOP miktarının yapıyı korumak için yeterli miktarı bedele dönüştürülebilir.

Kanun'da ve AADHY'de yer alan hükümler incelendiğinde bedele dönüştürme uygulamalarında izlenecek süreç ve dikkat edilecek hususlar, bedele dönüştürme miktarının tespiti, bedelin tespiti, bedelin ödenmesi gibi hususların anlaşılır olmadığı değerlendirilmektedir. Mevzuatta belirtilen hususların gerektirdiği hesaplamalara yönelik üçüncü kişilerin denetimini de olanaklı kılacak klîşe örnekleri de bulunmamaktadır. Bu sebeple Kanun ve AADHY'de alınamayan DOP miktarının bedele dönüştürülmesi işlemi için bir yöntem ihtiyacı duyulmaktadır. Öte yandan literatürde de alınamayan DOP miktarının bedele dönüştürülmesine ilişkin çalışmaların sayısı oldukça azdır. Erdoğan (2005) çalışmasında AAD uygulamalarını yasal dayanakları yönünden irdelemiş ve o dönemki mevzuatta yer alan bedele dönüştürmeye ilişkin hükümlere yer vermiştir. Erdoğan (2005) çalışmasında, DOP kesintisinden sonra kalan alanın bağımsız bir imar parseli oluşturamamasının bedele dönüştürme için bir gerekçe olamayacağını, bedele dönüştürme için sağlıklı gerekçelerin olması gerektiğini vurgulamaktadır. Sarı (2008) çalışmasında alınamayan DOP miktarının bedele dönüştürülmesi uygulamalarının hukuki olarak uygulanabilirliğini irdelemiştir. Uygulamaya ilişkin bir diğer çalışma ise Çepni (2023) tarafından yapılmıştır. Çepni (2023) çalışmasında, İmar Kanunu'nda alınamayan DOP miktarının bedele dönüştürülmesine ilişkin hükümlere yer vermiş, bedele dönüştürme uygulamalarının geçmişini ve örnek bir uygulama üzerinden olası senaryoları irdelemiştir. Çepni (2023) çalışmasında bedele dönüştürme için zorunlu halleri detaylı olarak tanımlanmıştır. Ayrıca Çepni (2023), bir diğer çalışmada, idari yargıda 'kapanan yol fazlalıklarından belediye adına hisse edinilmesi' gerekçesiyle iptal edilmiş imar uygulamalarında, geriye dönüşün mümkün olmaması halinde malikler aleyhine kalan tahsis farkının bedel ile denkleştirilmesini önermektedir. Literatürde alınamayan DOP miktarının bedele dönüştürülmesine ilişkin bir diğer çalışma ise Uzun vd. (2024) tarafından yapılmıştır. Yazarlar çalışmada, alınamayan DOP miktarının belirlenmesine ilişkin yöntem önerisinde bulunmuş, önerdikleri yöntemi örnek bir uygulama ile test etmiş ve bedele dönüştürülecek miktarın hesabına ilişkin klîşe örnekleri sunmuştur.

Bu çalışmada, literatürdeki konuya ilişkin çalışmalardan farklı olarak; alınamayan DOP miktarının bedele dönüştürülmesi için bir yöntem önerisinde bulunulmuştur. Önerilen yöntem, iş akış diyagramları ile desteklenmiştir. Böylelikle mevzuatta anlaşılması güç olan alınamayan DOP miktarının bedele dönüştürülmesi işlemine ilişkin süreçler geliştirilmiştir. Bu çalışma, bedele dönüştürme miktarının tespitinden ziyade, belirlenen bedelle ilgili işlemlere odaklanmaktadır. Çalışmada parsellerden yapılacak olan ilave kesinti miktarının ve bu miktarın bedelinin belirlenmesine ilişkin yöntem önerisinde bulunulmuştur. Ayrıca, örnek bir bedele dönüştürme klîsesi hazırlanarak uygulamaya ilişkin bulgular ile sunulmuştur.

2. Materyal ve Metot

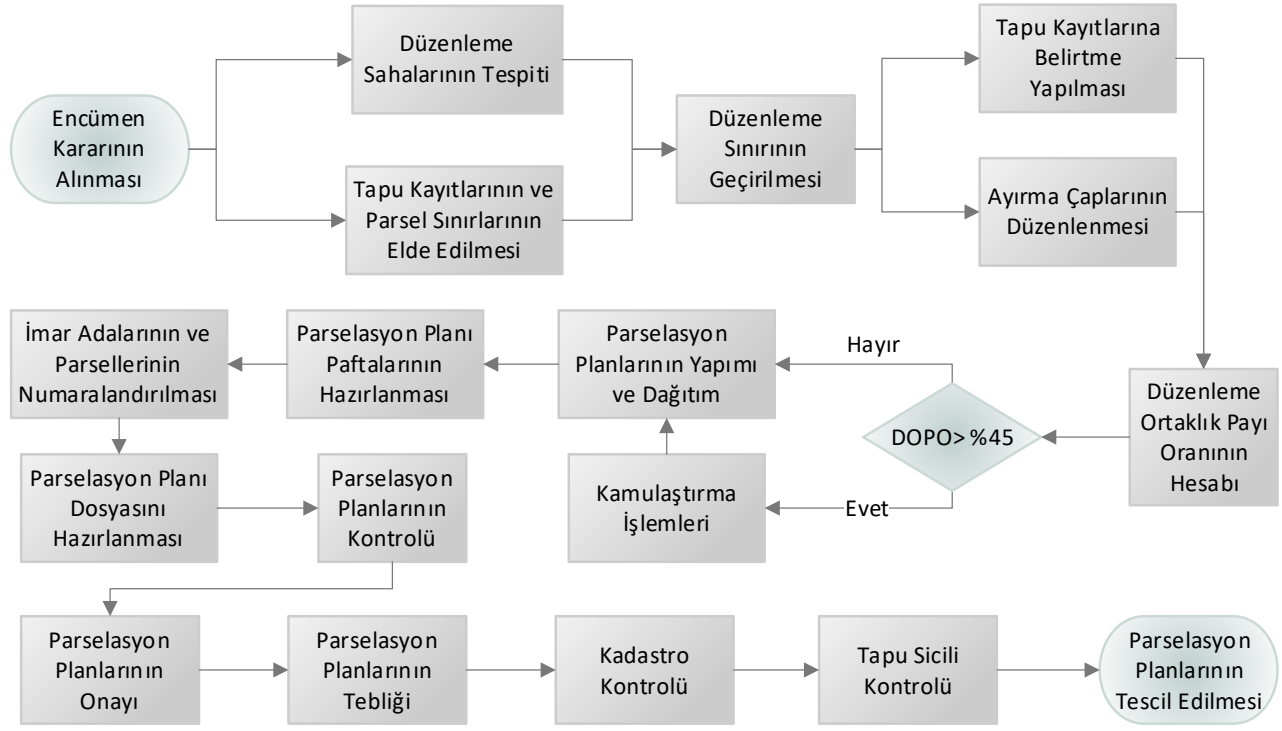
Çalışmanın temel amacı doğrultusunda uygulanan metodoloji şu şekilde özetlenebilir:

- Literatür taramasının yapılması
- Alınamayan DOP miktarının bedele dönüştürülmesine ilişkin mevzuatın irdelenmesi
- Alınamayan DOP miktarının bedele dönüştürülmesine ilişkin yaklaşımların ortaya koyulması
- Uygulamaya ilişkin gerekli matematiksel formüllerin belirlenmesi
- Bedelin tespiti, tahsili ve ödenmesine ilişkin süreçlerin oluşturulması
- Klîşe önerisinin oluşturulması
- Örnek uygulamanın yapılması
- Sonuçların sunulması

2.1. AAD'de Genel İş Akışı

AAD, düzenleme sınırının belirlenmesinden, uygulamanın tesciline kadar uzanan teknik ve hukuki olmak üzere birçok karmaşık süreçten oluşmaktadır. Uygulama düzenleme sınırının belirlenmesinin ardından askı süreciyle başlar ve takyidatlı ve tedavülli tapu kayıtlarının irdelenmesi ve mülkiyet raporunun oluşturulması ile devam eder. Uygulama kadastro ve tapu sicili kontrolünün ardından tescil edilerek sonlandırılır. AAD'deki işlem adımlarına ilişkin genel iş akışı Şekil 2'de yer almaktadır.

AAD'de her bir parselden düzenleme bölgesindeki kamu ve umumi hizmet donatıları için DOP kesilir. Bu payın oranı ise Düzenleme Ortaklık Payı Oranı (DOPO) olarak isimlendirilir. DOPO, parsellerin eski terk miktarları ve oranları dikkate alınarak belirlenir. Bu oranca yapılan terk sonrasında ise parsellerin tahsis alanları belirlenir. Tahsis alanları, yapılacak kesintinin ardından, uygulama sonrası için imar parsellerine yapılacak tahsisin miktarını göstermektedir.



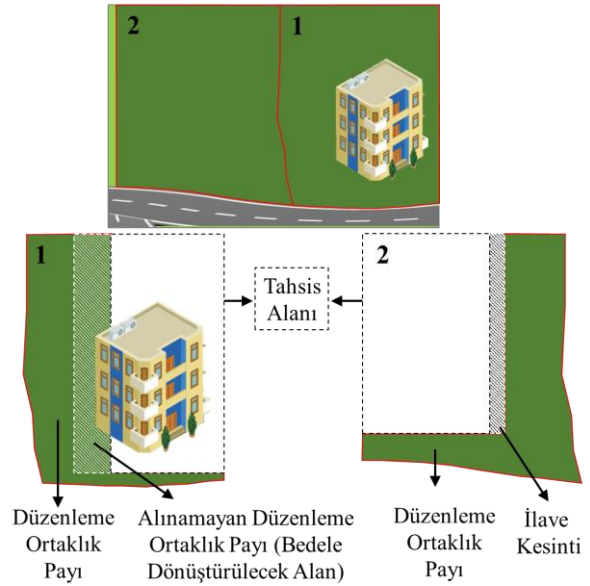
Şekil 2. Türkiye AAD sistemi iş akış süreci (Uzun vd., 2024)

2.2. Bedele Dönüştürme Miktarının ve Parsellerin İlave Kesinti Miktarlarının Tespiti

AAD'de bedele dönüştürme işlemleri, parsellerden yapılacak birincil veya ilave DOP kesintisine ilişkindir (Şekil 3). Bedele dönüştürme işlemlerinin temel gerekçesi ise parsellerin üzerinde bulunan yasalara uygun inşa edilmiş ruhsatlı yapıdır. AAD'de parsellerin oluşum şekli, bedele dönüştürme uygulamaları için önemlidir. Çünkü evvelce DOP kesilmiş olan parseller -ki bunlar AAD ile oluşmuş parseller olarak da nitelenebilir- bedele dönüştürme uygulamalarında farklı bir şekilde değerlendirilmektedir. Buna göre, AAD ile oluşmamış olan ve üzerinde ruhsatlı yapı bulunan parsellerin DOP kesintisinin yapıyı korumak için gerekli miktarı bedele dönüştürülürken, AAD ile oluşmuş ve üzerinde ruhsatlı yapı bulunan parsellerin DOP kesintisinin tamamı doğrudan bedele dönüştürülür. (1), (2), (3), (4), (5), (6), (7) ve (8) numaralı formüller ile parsellerin, oluşum şekline bakılmaksızın, DOP kesintilerine ilişkin bedele dönüştürülecek miktarları (BDA) belirlenebilir. BDA ile belirtilen bu miktar bir parselden alınamayan DOP miktarını yani bedele dönüştürülecek alanın miktarını ifade etmektedir.

AAD uygulamalarında ilk aşamalardan birisi DOPO hesabının gerçekleştirilmesidir. DOPO, (1) numaralı eşitlik kullanılarak hesaplanır. Her bir parselden yapılacak kesintiler (2) numaralı eşitlik kullanılarak hesaplanır. Bu kesinti sonrasında kalan alan tahsis alanı olarak adlandırılır. Tahsis alanı, parsellere uygulama sonrasında tahsis edilecek olan alanın miktarıdır ve (3) numaralı

eşitlik kullanılarak hesaplanır. Bu aşamadan sonra ise parselden yapılabilecek toplam kesinti ve eksik kalan alanın miktarı (4) ve (5) numaralı eşitlikler kullanılarak belirlenir. Uygulamaya giren diğer parsellerden yapılacak ilave kesinti (6) numaralı eşitlik kullanılarak belirlenir.



Şekil 3. Bedele dönüştürme miktarının ve ilave kesinti miktarının şekil üzerinden irdelenmesi

Alınamayan DOP miktarı bedele dönüştürülen parselin dışındaki parsellerin kesin tahsis alanı (7) numaralı eşitlik kullanılarak hesaplanır. Alınamayan DOP miktarı bedele dönüştürülen parselin kesin tahsis alanı ise (8) numaralı eşitlik kullanılarak hesaplanır (Uzun vd., 2024).

$$DOPO = \frac{\sum KPA - \sum IAA}{\sum KPA} \quad (1)$$

$$DOP = KPA \times DOPO \quad (2)$$

$$TA = KPA \times (1 - DOPO) \quad (3)$$

$$YTK = KPA - GA \quad (4)$$

$$EA = DOP - YTK \quad (5)$$

$$IK^* = BDA \times \frac{KPA}{\sum KPA - KPA_{BD}} \quad (6)$$

$$KTA^* = KPA - DOP^* - IK^* \quad (7)$$

$$KTA_{BD} = KPA - YTK \quad (8)$$

Eşitlikte;

- $\sum KPA$, uygulamaya giren kadastral parsellerin düzenlemeye giren alanlarının toplamını,
- KPA , parsellerin düzenlemeye giren (eski terk miktarları ile birlikte) alanını,
- KPA_{BD} , alınamayan DOP miktarı bedele dönüştürülen parselin alanını
- $\sum IAA$, düzenleme bölgesinde yer alan parsellenecek yapı adalarının alanları toplamını
- $DOPO$, parsellerden yapılacak kesintinin oranını,
- TA , parsel uygulamaya sonrasında tahsis edilecek alanı,
- YTK , alınamayan DOP miktarı dönüştürülecek parselden yapılabilecek toplam kesintinin miktarını,
- GA , uygulamaya giren parselin üstündeki yapıyı koruyacak minimum parsel alanını,
- EA , uygulamaya giren parselden yapılamayan kesintinin miktarını (eksik kalan alan miktarını, bu miktar bedele dönüştürme miktarı olan BDA ile aynıdır),
- DOP , parsellerden umumi ve kamu hizmet donatıları için yapılacak toplam kesintinin miktarını,
- DOP^* , uygulamaya giren bir parselden AAD sebebiyle yapılacak kesintinin miktarını,
- IK^* , parsellerden bedele dönüştürme sebebiyle yapılacak ilave kesintinin miktarını,
- BDA , Bedele Dönüştürülecek Alan miktarını (=EA)
- KTA^* , uygulamaya giren bir parselin kesin tahsis alanını,
- KTA_{BD} , alınamayan DOP miktarı dönüştürülen parselin kesin tahsis alanını göstermektedir (* ile işaretlenen değerler alınamayan DOP miktarı bedele dönüştürülen parselin dışındaki parseller için geçerlidir).

2.3. Alınamayan DOP Miktarı Bedele Dönüştürülecek Parsel için Bedelin Tespiti

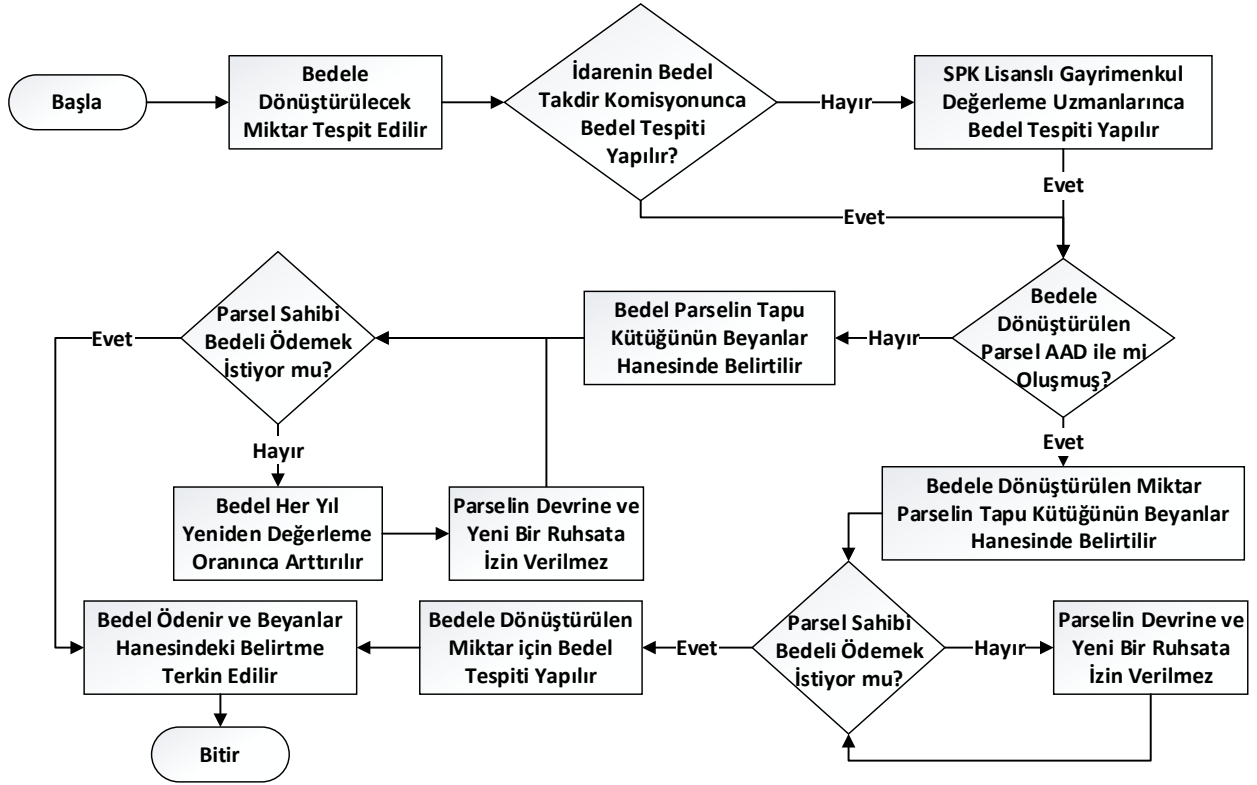
Bedele dönüştürülen miktarın bedelinin tespitine ilişkin esaslar 3194 sayılı İmar Kanunu'nun 18. maddesinin 12. fıkrasında düzenlenmiştir. Buna göre bedel takdiri 2942 sayılı Kamulaştırma Kanunu'nun 11. maddesinde

belirtilen bedel tespiti esasları gözetilerek gerçekleştirilir. İmar Kanunu'nun aynı maddesi ve fıkrasına göre bedel tespiti, ilgili idarenin değer takdir komisyonu tarafından ya da 6.12.2012 tarihli ve 6362 sayılı Sermaye Piyasası Kanunu'na göre lisans almış gayrimenkul değerlendirme uzmanları tarafından gerçekleştirilir. 3194 sayılı İmar Kanunu'na göre bedel tespiti ayrıca raporlandırılmalıdır.

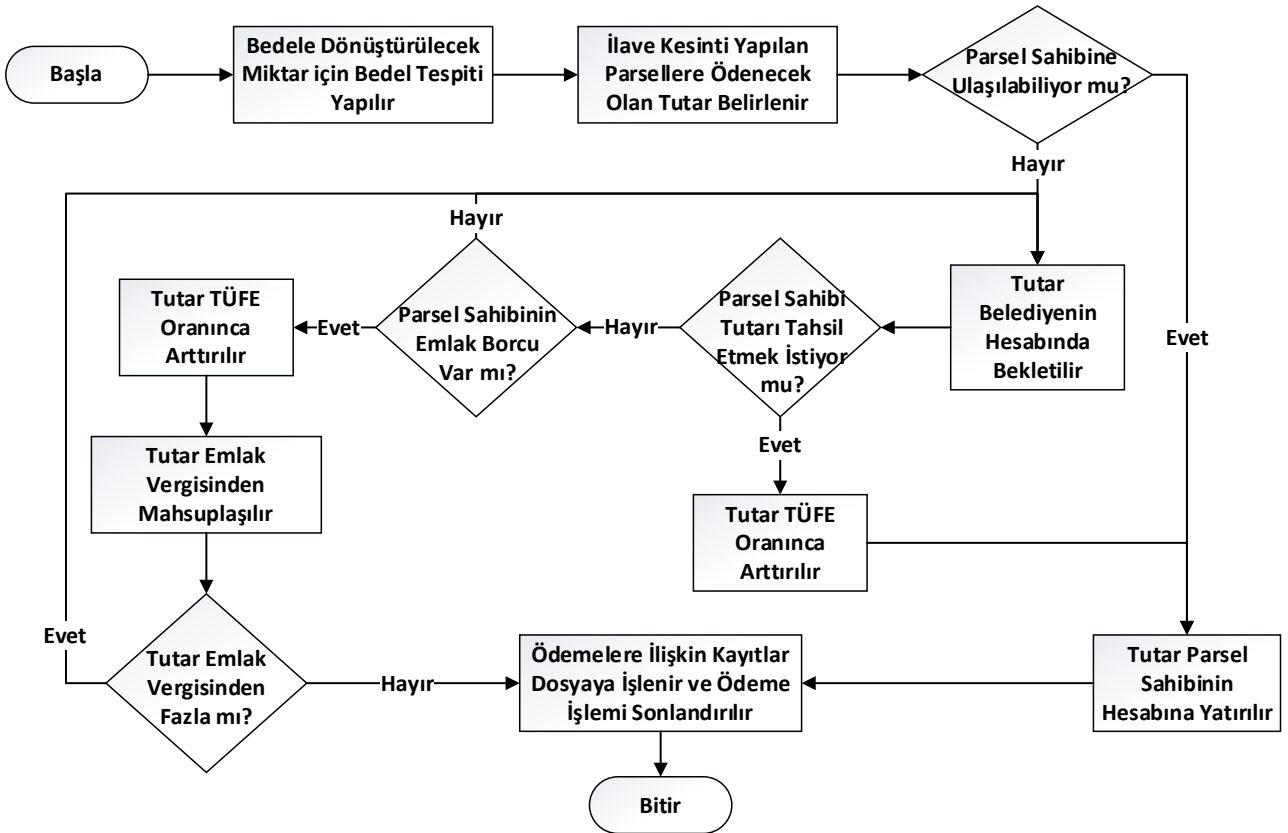
İlgili Kanun'da bedele dönüştürme işlemlerinde bedelin ne zaman belirleneceğine ilişkin bir hüküm yer almamaktadır. Ancak belirtilen ibarelerden bedelin uygulama sırasında belirlenmesi gerektiği ve uygulamanın tescili ile tapu kütüğünün beyanlar hanesinde belirtilmesi gerektiği anlaşılmaktadır. 3194 sayılı İmar Kanunu'nun 18. maddesinin 12. fıkrasına göre; belirlenen bedel, taşınmaz sahibi tarafından yerel yönetime ödeninceye kadar her yıl yeniden değerlendirme oranıyla güncellenir. Yeniden değerlendirme oranı, "her takvim yılı başından geçerli olmak üzere bir önceki yıla ilişkin olarak 4/1/1961 tarihli ve 213 sayılı Vergi Usul Kanununun mükerrer 298 inci maddesi hükümleri uyarınca tespit ve ilan" edilir (T.C. Resmî Gazete, 2020). Kanunda belirtilen durum için; AAD ile oluşmuş parseller, yönetmelikte istisna olarak verilmiştir. AADHY'nin 16. maddesinin 6. fıkrasına göre evvelce DOP kesilmiş parsellerin, üzerinde korunacak yapı olması durumunda ilave DOP kesintileri doğrudan bedele dönüştürülür. Ancak tapu kütüğünün beyanlar hanesine yalnızca ilgili dönüştürme sonucunda belirlenen bedel değil, bedele dönüştürülen miktar da belirtilir. İlgili miktar ise bedelin ödeneceği tarihte kıymet takdir komisyonu veya Sermaye Piyasası Kurulu lisanslı gayrimenkul değerlendirme uzmanları tarafından ayrıca belirlenir (T.C. Resmî Gazete, 2020). İlgili sürece ilişkin iş akışı Şekil 4 ile sunulmaktadır.

2.4. İlave Kesinti Yapılan Parseller için Bedelin Tespiti ve Ödenmesi

AADHY'nin 16. maddesinin 3. fıkrası gereğince bedele dönüştürme işlemleri sonucunda belirlenen miktar düzenleme bölgesindeki diğer parsellerden kesilmektedir. Süregelen uygulamalar dikkate alındığında kesintinin ilgili miktarın diğer parsellere alanları oranınca yansıtılarak yapılması gerektiği anlaşılmaktadır. Yönetmelik'in aynı maddesinin aynı fıkrasına göre bedele dönüştürme işlemi için tespit edilen bedel de ilgili parsellere alanları oranınca dağıtılmaktadır (T.C. Resmî Gazete, 2020). Fakat 3194 sayılı İmar Kanununun 18. maddesinin 11. fıkrasına göre ise ilgili bedel uygulamanın gerçekleştirilmesinde yapılacak kamulaştırma işlemlerinde kullanılır (T.C. Resmî Gazete, 1985). Bu durum, Kanun ve Yönetmelik arasındaki çelişki olarak nitelenebilir. Çalışmada önerilen yöntem, Yönetmelik hükümlerine göre şekillendirilmiştir (Şekil 5).



Şekil 4. Bedele dönüştürme işlemlerinde bedelin tespiti ve tahsiline ilişkin iş akışı



Şekil 5. İlave kesinti yapılan parsellerin hak edişlerinin ödenmesine ilişkin iş akışı

AADHY'nin 16. maddesinin 3. fıkrasına göre ilave kesinti yapılan her bir parselin alacağı için "Bu bedel ilgili parsel sahiplerinin hesabına yatırılır. Ulaşılamayan parsel sahiplerinin alacakları belediye hesabında bekletilir." ibaresi yer almaktadır (T.C. Resmî Gazete, 2020). Buna göre ilgili bedelin hesaplanmasının ardından uygulamanın akabinde parsel sahibinin alacağı tutar, hesabına yatırılır. Her ne kadar bu ödemenin zamanı için Kanun'da ve AADHY'de bir belirtme yapılmamış olsa da belirtilen ibarelerden bunun uygulamayı takiben hemen yapılması gerektiği anlaşılmaktadır.

Belirtilen bu durum ancak parsel sahiplerine ulaşılabilmesi durumunda mümkündür. Parsel sahiplerine ulaşamadığı durumlar için ise AADHY'nin 16. maddesinin 3. fıkrasında yer alan "Ulaşılamayan parsel sahiplerinin alacakları belediye hesabında bekletilir. Bu bedeller parseller için her yıl ödenmesi gereken emlak vergisinden parça parça düşülmek suretiyle bedelin tamamı ödeninceye kadar devam etmek suretiyle mahsuplaşılır. Bu durumda ya da taşınmaz sahibinin çeşitli nedenlerle bu bedeli sonradan tahsil etmesi durumunda alacaklarına TÜFE oranında artış uygulanır." hükmü uygulanır (T.C. Resmî Gazete, 2020). Burada dikkat edilmesi gereken en önemli husus bedelin ileri tarihlere ötelenmesi için kullanılacak parametrenin TÜFE olmasıdır.

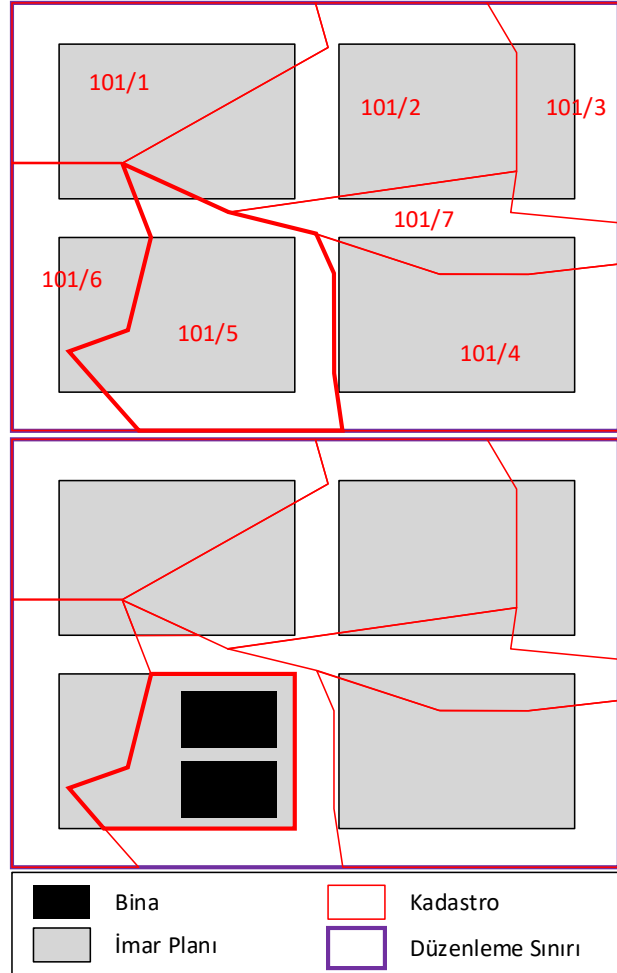
2.5. Örnek Uygulama

Örnek uygulama için yapılan kurguya göre, 101/1, 101/2, 101/3, 101/4, 101/5, 101/6 ve 101/7 olmak üzere 7 adet kadastral parsel oluşturulmuştur. İlgili parsellerin bulunduğu alana 4 adet parsellenecek imar adası yerleştirilmiştir (Şekil 6). Kurguya göre, tapu alanı 2,147.02 m² olan 101/5 numaralı parselin yapı inşa edebilmek amacıyla isteğe bağlı olarak yola ilişkin kısımlarını bedelsiz olarak terk ettiği kabul edilmiştir. Parsel, yaklaşık olarak %30.71 oranında ve 659.32 m² alanı bedelsiz terk ederek inşaat ruhsatı almıştır. Parselin son durumdaki alanı 1,487.71 m²'dir. Daha sonra parsel üzerinde mevzuat hükümlerine ve plan kararlarına uygun şekilde iki adet yapı inşa edilmiş ve bu yapılarda kat mülkiyeti kurulmuştur. Sonrasında idare bu bölgede AAD uygulaması yapmaya karar vermiştir. 101/5 numaralı parselin bulunduğu imar adasının geri kalan kısmının geometrik olarak uygun parseller oluşturmaya müsait olmaması sebebiyle 101/5 numaralı parsel de uygulamaya dâhil edilmiştir.

2.5.1. DOPO ve İlk Tahsis Alanlarının Hesaplanması

Düzenleme bölgesinde yer alan parseller ve bu parsellere ilişkin alanların yer aldığı özet denge cetveli Çizelge 1 ile sunulmaktadır. 101/5 numaralı parselin evvelce isteğe

bağlı uygulama ile terk etmiş olduğu 659.32 m²lik alan DOPO hesabında dikkate alınmıştır. Parselin uygulamaya giren alanı 2,147.02 m² olarak kabul edilmiştir. Uygulamaya giren parsellerin düzenlemeye giren alanlarının toplamı 11,880.83 m² olarak hesaplanmıştır. Düzenleme bölgesindeki parsellenecek yapı adalarının alanları toplamı ise 7,037.60 m²'dir. Belirtilen değerlere göre yapılan hesaplarda DOPO, %40.7651 olarak hesaplanmıştır.



Şekil 6. Örnek uygulama alanı

Hesaplanan DOPO kullanılarak her bir parselden yapılması gereken kesintinin miktarı belirlenmiştir. Buna göre 101/5 numaralı parselden ilave 215.92 m², toplamda ise 875.24 m² kesinti yapılmıştır. Bu işlemin sonunda ilgili parselin tahsis alanı 1,271.79 m² olarak belirlenmiştir.

Yapılan irdelemelerde 1,271.79 m² alanın, ilgili parselin üzerindeki yapıları korumak için yeterli olmadığı anlaşılmıştır (Şekil 7.a). Düzenleme bölgesinde Belediye/Valilik veya hazine taşınmazı olmadığı dikkate alındığında ilgili parselin, yapıları koruyabilmek için başka parsellerle hisselendirilmesi gerekecektir. Bu sebeple yerel yönetimce 101/5 numaralı parselin alınamayan DOP miktarının bedele dönüştürülmesine karar verilmiştir.

Çizelge 1. Örnek uygulamaya ilişkin özet denge cetveli

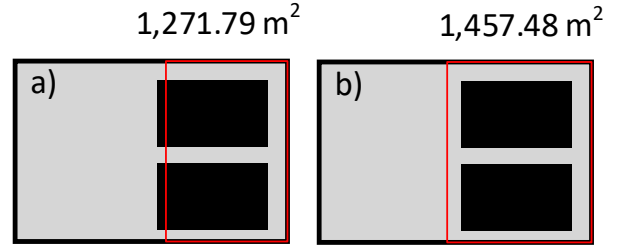
Parsel No	Tapu Alanı (m ²)	Terk Miktarı (m ²)	Terk Oranı	Alanı (m ²)	DOP (m ²)	Tahsis Alanı (m ²)
1	2	3	4	5	6	7
101/1	1,731.09			1,731.09	705.68	1,025.41
101/2	2,405.62			2,405.62	980.65	1,424.97
101/3	1,045.40			1,045.40	426.16	619.24
101/7	1,007.72			1,007.72	410.80	596.92
101/4	2,177.81			2,177.81	887.78	1,290.02
101/5	1,487.71	659.32	0.307084	2,147.02	875.24	1,271.79
101/6	1,366.18			1,366.18	556.92	809.25
Kadastro Parselleri Toplam Alanı:				11,880.83 (m²)		
İmar Adaları Toplam Alanı:				7,037.60 (m²)		
DOPO:				0.407651		

2.5.2. Bedele Dönüştürülecek Miktarın Belirlenmesi

Yapılan değerlendirmeler ışığında öncelikle 101/5 numaralı parselin üzerinde bulunan yapıları koruyabilecek asgari parsel alanı belirlenmiştir. Bunun için dikkat edilmesi gereken en önemli husus parselin çekme mesafeleri, minimum parsel boyutu gibi imar planında belirtilen kurallara uygun olmasıdır. Yapılan irdelemeler sonrasında ilgili yapıları koruyabilecek asgari parsel alanının 1,457.48 m² olduğu belirlenmiştir (Şekil 7.b). Belirlenen bu miktarın, 101/5 numaralı parselin uygulamaya giren alanına (evvelce yapılmış DOP kesintileri ve terkleri hariç) eşit ya da alanından küçük olmasına dikkat edilmelidir. Çünkü bedele dönüştürme işlemi parselin alınamayan DOP miktarına ilişkindir.

101/5 numaralı parselin düzenlemeye giren alanı (evvelce yapılmış DOP kesintileri ve terkleri dâhil) olan 2,147.02 m² ile asgari parsel boyutu olan 1,457.48 m² arasındaki fark ilgili parselden yapılabilecek toplam kesintiyi vermektedir. Bu da 689.54 m²'dir. Parselden yapılabilecek toplam kesinti miktarının belirlenmesi, bedele dönüştürme miktarının hesaplanmasını mümkün kılmaktadır. Parselin eski terki olan 659.32 m² dikkate alındığında, hala 30.22 m²'lik bir kesinti yapılabileceği, geri kalan alanın ise bedele dönüştürüleceği anlaşılmaktadır. Yapılan hesaplarda 101/5 numaralı parselden AAD sebebiyle yapılması gereken toplam kesinti 875.24 m² olarak belirlenmişti. Bu

değer ile yapılabilecek toplam kesinti miktarı arasındaki fark 185.70 m²'dir ve bedele dönüştürme miktarını vermektedir (Çizelge 2).



Şekil 7. Parsele ait tahsis alanının korunacak yapılar yönünden irdelenmesi

2.5.3. Parsellerin İlave Kesinti Miktarlarının ve Kesin Tahsis Alanlarının Hesaplanması

Yapılan hesaplara göre 101/5 numaralı parselin üzerindeki korunacak yapılar nedeniyle 215.92 m²'lik ilave DOP kesintisinin, 30.22 m²'si kesilebilirken 185.70 m²'si bedele dönüştürülmüştür. İlgili bedele dönüştürme miktarı (alınamayan DOP miktarı) ise uygulamaya giren diğer parsellerden alanları oranınca kesilmektedir. Parsellerin uygulamaya giren alanları (evvelce yapılmış DOP kesintileri ve terkleri dâhil) yapılacak DOP kesintisi ve ilave kesintinin toplamı arasındaki fark ise parsellerin tahsis alanlarını vermektedir (Çizelge 2).

Çizelge 2. Bedele dönüştürme miktarlarına ilişkin hesaplamalar

Parsel No	Tapu Alanı (m ²)	Terk Miktarı (m ²)	Terk Oranı	Alanı (m ²)	DOP (m ²)	İlave Kesinti (m ²)	Tahsis Alanı (m ²)	
1	2	3	4	5= 2+3	6=5×DOPO	7	8= 5-6-7	
				KPA	DOP	İK*	KTA	
101/1	1,731.09			1,731.09	705.68	+	33.02	992.38
101/2	2,405.62			2,405.62	980.65	+	45.89	1,379.07
101/3	1,045.40			1,045.40	426.16	+	19.94	599.30
101/7	1,007.72			1,007.72	410.80	+	19.22	577.70
101/4	2,177.81			2,177.81	887.78	+	41.55	1,248.47
101/5	1,487.71	659.32	0.307084	2,147.02	875.24	-	185.70	1,457.48
101/6	1,366.18			1,366.18	556.92	+	26.06	783.19

2.5.4. Bedele Dönüştürme Cetvelinin Hazırlanması

Bedele dönüştürmenin en zor aşamalarından birisi de değerlendirme işlemidir. Kanun ve AADHY hükümlerine göre alınamayan DOP miktarı bedele dönüştürülen parselin bulunduğu konumdan ve rayiç bedel üzerinden bedel tespiti işlemi yapılır. Bedel tespiti yerel idarenin kıymet takdir komisyonu tarafından ya da SPK lisanslı gayrimenkul değerlendirme uzmanları tarafından 2942 sayılı Kamulaştırma Kanunu'nun kamulaştırmaya ilişkin esasları dikkate alınarak gerçekleştirilir. Bu bağlamda 101/5 numaralı parselin tahsis edildiği yerden imar parseli birim değerinin 500 TL/m² olduğu kabul edilmiştir. Parselin dönüştürülen DOP miktarına ilişkin toplam bedel ise 92,847.97 TL'dir (Çizelge 3). 92,847.97 TL'lik bedel, 101/5 numaralı parselin tahsis edildiği imar parselinin tapu kütüğünün beyanlar hanesinde belirtilir. Bu bedel

ödeninceye kadar her yıl yeniden değerlendirme oranınca arttırılır. Beyanlar hanesindeki ibare, bedelin tamamen ödenmesiyle birlikte taşınmaz sahibi ya da ilgili idarenin talebi üzerine terkin edilir. Alınamayan DOP miktarının dönüştürülmesiyle belirlenen 92,847.97 TL'lik bedel, AADHY'ye göre ilave kesinti yapılan parsellere alanları oranınca dağıtılmalıdır. Bu değerler, belirlenen birim değer ilave kesinti miktarları ile çarpılması ile elde edilebilir (Çizelge 3). Alacaklı parsellerin değerleri Çizelge 3 ile sunulan cetvelde gösterilmektedir. Bu tutarlar uygulamanın akabinde ilgili parsel sahiplerine verilmelidir. Ulaşılamayan parsel sahiplerinin alacakları belediye hesabında bekletilmeli, parsel sahipleri alana kadar emlak vergilerinden mahsuplaşmak suretiyle düşülmelidir. İlgili tutara ilişkin yapılacak her tasarruf öncesinde, tutarın TÜFE oranınca arttırılması gerekmektedir.

Çizelge 3. Örnek uygulamaya ilişkin bedele dönüştürme cetveli

Ada Parsel No	Alanı (m ²)	DOP (m ²)	Ek Kesinti (m ²)	Tahsis Alanı (m ²)	Birim Değer (TL/m ²)	Bedel (TL)
1	2	3	4	5	6	8
101/1	1,731.09	705.68	-	33.02	992.38	+ 16,512.35
101/2	2,405.62	980.65	-	45.89	1,379.07	+ 22,946.51
101/3	1,045.40	426.16	-	19.94	599.30	+ 9,971.74
101/7	1,007.72	410.80	-	19.22	577.70	+ 9,612.37
101/4	2,177.81	887.78	-	41.55	1,248.47	+ 20,773.45
101/5	2,147.02	875.24	+	185.70	1,457.48	500 - 92,847.97
101/6	1,366.18	556.92	-	26.06	783.19	+ 13,031.55

3. Bulgular ve Tartışma

Literatürde 3194 sayılı İmar Kanunu'nda yer alan alınamayan DOP miktarının bedele dönüştürülmesine ilişkin çalışmalar oldukça sınırlıdır. Güncel mevzuatı konu alan ilk çalışmalardan biri olma niteliğini taşıyan Çepni (2023) çalışmasında alınamayan DOP miktarı bedele dönüştürülen parseller için bedele dönüştürme miktarının belirlenmesine ilişkin usul ve esaslar örnek uygulamalar üzerinden irdelenmiş ve olası senaryolar ortaya koyulmuştur. Konuyla ilgili güncel çalışmalardan bir diğeri ise Uzun vd., (2024)'tür. Uzun vd., (2024) çalışmasında alınamayan DOP miktarının belirlenmesine ilişkin bir yöntem önerisinde bulunmuştur. Bu çalışma ile literatürde yer alan çalışmalardan farklı olarak, alınamayan DOP miktarının bedele dönüştürülmesine ve bu miktara ilişkin tasarruflara ilişkin usul ve esasları açıklayan süreçler ortaya koyulmuştur.

Alınamayan DOP miktarının bedele dönüştürülmesi uygulamalarında, öncelikle bedele dönüştürülecek miktar (alınamayan DOP miktarı) doğru bir şekilde tespit edilmelidir. Parselden yapılabilecek kesintiler irdelenmeli ve bedele dönüştürülecek miktar buna göre belirlenmelidir. Yapılan örnek uygulamada 101/5

numaralı parselin 215.92 m²'lik ilave DOP'unun 30.22 m²'si kesilebilirken, 185.70 m²'sinin bedele dönüştürüldüğüne dikkat edilmelidir. Bu, parselin üzerinde yer alan korunacak yapıların durumu ile ilgilidir ve kimi zaman alınamayan DOP miktarının tamamının bedele dönüştürülmesi ile de sonuçlanabilir. Ancak bedele dönüştürme işlemi yapmak suretiyle, bir parselin alınamayan DOP miktarından daha fazla alanın bedele dönüştürülmesi Kanun'a ve AADHY'ye aykırıdır. Bedele dönüştürülecek miktarın tespitinden sonraki en önemli aşama ise bedel tespitidir. Kanun'a ve AADHY'ye göre bedel tespit işlemleri ilgili idarenin bedel takdir komisyonu ya da SPK lisanslı gayrimenkul değerlendirme uzmanları tarafından gerçekleştirilebilmektedir. Yapılan değerlendirme işlemi ayrıca raporlandırılmalıdır. Bedel tespitinin hangi parsel için yapılacağı Kanun'da ve AADHY'de açıkça belirtilmemiştir. Bedele dönüştürme işlemleri korunacak yapılar sebebiyle müstakil bir parsel alması gereken parseller için gerçekleştirilmektedir. Temel amaç ise parselin zeminde farklı maliklerle hissedar olmasının önüne geçmektir. Bedele dönüştürmenin olmadığı bir durumda korunacak yapının bulunduğu parsel farklı maliklere ait parseller hisselendirilebilir. Buna göre, bedel tespit işleminin de bedele dönüştürülen

parşel için yapılması; bedelin imar parşel değeri olarak belirlenmesi gerektiği değeriendirilmektedir. Verilen örneğ uygulamada 101/5 numaralı parşel için 185.70 m²'bedele dönüştürme işlemleri yapılmıştır. Parşelin tahsis edildiği imar parşelinin birim rayiç değeri ise 500 TL/m² olarak kabul edilmiştir. Buna göre ilgili parşelin alınamayan DOP miktarına ilişkin bedel 92,847.97 TL olarak hesaplanmıştır.

101/5 numaralı parşel için belirlenen 92,847.97 TL'lik bedel, ilgili parşelin tapu kütüğünün beyanlar hanesine belirtilir. Bu bedel, tamamı ödeninceye kadar her yıl yeniden değeriendirme oranınca arttırılır. Bu bedel ödenmediği sürece ilgili parşelin devri yapılamaz ve parşel için yapı ruhsatı verilemez. Bedelin tamamen ödenmesi halinde; beyanlar hanesindeki ibare taşınmaz sahibi ya da idarenin talebi üzerine terkin edilir. Kanun ve AADHY'ye göre yapılan bu değeriendirmelere göre bedelin ödenmesi noktasında caydırıcı bir önlemin alınmadığı görülmektedir. Çünkü bedele dönüştürme işlemleri parşel üzerindeki ruhsatlı yapıyı korumak için yapılmaktadır. Dolayısıyla parşelin yeniden yapı ruhsatı talep etmesi kısa zaman için olanaklı değildir. Bu noktada caydırıcı olan tek unsurun parşelin devir işlemlerinin kısıtlanması olduğu değeriendirilmektedir.

Bedele dönüştürme uygulamalarında, bedelin tespit edildiği zaman, parşellerin oluşum şekline göre değerişiklik göstermektedir. 3194 sayılı İmar Kanunu'nun 18. maddesine göre bedel tespit işlemleri uygulama ile birlikte gerçekleştirilmelidir. Bedel tespitinden sonra belirlenecek olan bedel ise alınamayan DOP miktarı bedele dönüştürülen parşelin tahsis edildiği imar parşelinin tapu kütüğünün beyanlar hanesinde belirtilir. Ancak AADHY'ye göre, AAD ile oluşmuş parşeller için farklı bir süreç yürütülmektedir. AADHY'ye göre, AAD ile oluşmuş bir parşelin alınamayan DOP miktarının bedele dönüştürülmesinden sonra bedel tespit işlemleri, bedelin ödeneceği zaman belirlenmelidir. Bu durumda ilgili parşelin tahsis edileceği imar parşelinin tapu kütüğünün beyanlar hanesine tespit edilen bedelin yanı sıra, bedele dönüştürülen alan da belirtilmelidir.

AADHY'ye göre ilave kesinti yapılan parşellerin alacakları uygulamanın akabinde hemen verilmelidir. Buna göre, yapılan ilave kesintinin bedelinin ödenebilmesi için bedel tespiti uygulama sırasında yapılmalıdır. Ancak Yönetmelik'te AAD ile oluşmuş parşeller için bedel tespitinin ödemelerin yapılacağı gün yapılması gerektiği belirtilmektedir. Buradan da anlaşılacağı üzere alınamayan DOP miktarı bedele dönüştürülen parşelin AAD ile oluşmuş olması durumunda; bedelin, hem uygulama sırasında (ilave kesinti yapılan parşellerin

alacaklarının belirlenmesi için) hem de ödemelerin alınacağı zaman belirlenmesi gerekmektedir.

101/5 numaralı parşelin alınamayan DOP miktarının dönüştürülmesi suretiyle belirlenen 92,847.97 TL'lik bedel AADHY'ye göre ilave kesinti yapılan parşellere dağıtılmalıdır. AADHY'nin 16. maddesinin 3. fıkrasında yer alan "Bu alanın bedele dönüştürülen toplam alana bölünmesiyle elde edilecek oranın toplam bedelle çarpılması suretiyle, düzenleme sahasındaki diğer parşellerden her birine ödenmesi gereken miktar bulunur." ibaresine göre belirlenen oran 92,847.97 TL'lik bedel ile çarpılarak her bir parşelin alacağı miktar belirlenir. Bu miktar, Çizelge 3'te ek kesinti sütununda yer alan değerielerin, belirlenen 500 TL/m²'lik birim rayiç değeri ile çarpılması ile de elde edilebilir. Örneğin; 101/1 numaralı parşel için hesaplanan alacak miktarı 16,512.35 TL'dir (Çizelge 3). 3194 sayılı İmar Kanunu'na göre ise belirlenen 92,847.97 TL'lik bedel uygulamanın gerçekleştirilmesi için yapılacak kamulaştırmalarda kullanılır.

İlave kesinti yapılan parşellerin alacakları miktarlar bedele dönüştürme cetvelleriyle detaylı olarak gösterilmelidir (Çizelge 3). Bu miktarlar uygulamanın akabinde ilgili parşel sahiplerinin hesaplarına yatırılmalıdır. Bu, ancak parşel sahiplerine ulaşılabilmesiyle mümkündür. Parşel sahiplerine ulaşamayan durumlarda ise ilgili tutar idarenin hesabında bekletilir. İlgili tutarın tamamı ödeninceye ya da taşınmaz sahibi tarafından kalan miktarı tahsil edilinceye kadar her yıl ödenmesi gereken emlak vergisinden düşülür. İlgili tutar, tutara ilişkin tasarruflardan önce TÜFE oranınca arttırılır.

4. Sonuçlar

Çalışmayla, AAD uygulamalarında alınamayan DOP miktarının bedele dönüştürülebilmesi için dikkate alınacak süreçler ortaya koyulmuştur. Önerilen yöntemin bedele dönüştürme miktarının ve bedelin tespit edilmesinde ve uygulama dosyalarında sunulmasında gerekli çıktıları sağladığı değeriendirilmektedir.

AAD'nin başarısı önemli ölçüde etkileyen ve etkilenen tarafların uygulamaya katılımı ile ilgilidir. Bu yüzden uygulamanın şeffaf ve denetime açık bir şekilde gerçekleştirilmesi oldukça önemlidir. AAD'ye ilişkin her adım raporlandırılarak uygulama dosyasında sunulmalıdır. Parşellerin uygulamada görmüş oldukları işlemler detaylı bir şekilde açıklanmalıdır. Bu durum uygulamanın taraflarının; uygulamayı anlayabilmesi, dava süreçlerinde uygulamanın denetlenebilmesi için önemlidir. Bedele dönüştürme işlemleri için de özel klişelerin hazırlanması ve bunların anlaşılabilir bir şekilde

sunulması gerekmektedir. Özet denge cetvellerinin AAD sebebiyle yapılan kesintilerle birlikte, yapılan ilave kesintileri de ayrıca göstermesi, parsellere ilişkin tasarrufların net bir şekilde ortaya koyulması önerilmektedir. Bunun dışında ilgili ilave kesintiler, bunlara ilişkin bedeller; bir bedele dönüştürme cetveli ile uygulama dosyasına koyulmalıdır. İlgili cetvelin ekinde ise bedel tespitine ilişkin raporlar yer almalıdır. Böylelikle bedele dönüştürme işlemleri sorgulanabilir ve dava süreçlerinde denetlenebilir bir niteliğe kavuşabilecektir.

3194 sayılı İmar Kanunu'nda ve AADHY'de yer alan hükümlere göre bedele dönüştürme işlemleri için temel şart parsellerin üzerinde korunacak yapı olmasıdır. Korunacak yapının niteliğinin ise doğru bir şekilde belirlenmesi gerekir. Bu, bedele dönüştürme işleminin yapılması yönünde doğru bir karar verebilmek için oldukça önemlidir. Buna göre ilgili yapı hem yasalara uygun inşa edilmiş ruhsatlı bir yapı olmalı hem de imar planı ile korunmuş olmalıdır.

Kanun'da ve AADHY'de yer alan hükümlere göre bedele dönüştürme işlemleri parsellerin birincil veya ilave DOP kesintileri ile ilgilidir. Eş bir deyişle bedele dönüştürme yöntemi parsellerden DOP alınamayan durumlar için kullanılmalıdır. Bu yöntem kullanılarak söz konusu parsel ilave alan kazandırmak mevzuat hükümlerine aykırıdır. Buna göre parseller düzenlemeye girdiği alandan daha fazla alanla tahsis edilmemelidir.

Mevzuat hükümlerine göre bedele dönüştürme işlemlerinde bedelin tespit zamanına yönelik farklı parsel tipleri için farklı yaklaşımlar söz konusudur. Bu noktada mevzuat evvelce DOP kesintisi yapılmış parselleri diğerlerinden ayrı tutmaktadır. Bu, bedel tespiti açısından idareye ek bir külfet getirmektedir. Çünkü bedele dönüştürmede ilgili bedelin hak sahiplerine ödenebilmesi için uygulamayla birlikte bedel tespitinin gerçekleştirilmesi gerekmektedir. Ancak evvelce DOP kesintisi yapılmış parsellerin bedel tespitinin bedelin ödeneceği zaman, yani uygulamadan uzun zaman geçmiş olsa dahi, yeniden yapılması gerekecektir. Mevzuat hükümleri, bedele dönüştürme sonrasında parsel sahiplerinin alacaklarının ve borçlarının ötelenmesi noktasında da farklı yaklaşımlar ortaya koymaktadır. Buna göre AAD ile oluşmuş parsel sahiplerinin borcunun ödenmesinde bedel, ödeme zamanında belirlenirken; AAD ile oluşmamış parseller için bedel, uygulama zamanında belirlenerek her yıl yeniden değerlendirilmiştir. Öte yandan ilave kesinti yapılan parsellerin alacakları TÜFE oranında arttırılmaktadır.

3194 sayılı İmar Kanunu ve AADHY'de tespit edilen bedelin kullanılması yönünde de çelişki bulunmaktadır.

Kanun'a göre tespit ve tahsil edilecek olan bedel uygulamanın gerçekleştirilmesi için yapılacak kamulaştırmalarda kullanılacakken, AADHY'ye göre ilave kesinti yapılan parsellere dağıtılacaktır. Belirtilen sebeplerle uygulamalarda yaşanabilecek aksaklıkları engelleyebilmek amacıyla; mevzuatta yer alan çelişkilerin ve farklı yaklaşımların düzeltilmesi gerekmektedir.

Mevzuatta ilave kesinti yapılacak parsellerin alacaklarının ödenmesinde bir alt sınır getirilmemiştir. İlgili alacak, bedele dönüştürme miktarına bağlı olarak çok düşük olabilir. Bu noktada mevzuatta ilgili alacağın ödenmesi için bir alt sınır getirilmeli, bu tutarın altındaki miktarlar idarenin hesabında bekletilmeli ve ilgili tutar her yıl emlak vergisinden mahsuplaşmak suretiyle ödenmelidir. Bu idarenin ödemeler sebebiyle üstleneceği külfeti önemli ölçüde azaltacaktır.

Mevzuatta bedele dönüştürmeye ilişkin klişelerin nasıl oluşturulacağına ilişkin yeterli ayrıntı bulunmamaktadır. Yine belirlenen bedelin ya da bedele dönüştürülen miktarın tapuya hangi belgelerle bildirileceği, tescil için gerekli şartların neler olduğu da mevzuatta belirtilmemektedir. Ayrıca, ilave kesinti yapılacak parsellerin alacaklarının ne zaman ödeneceğine ilişkin mevzuatta bir hüküm bulunmamaktadır. Ödemelerin yapılması için ise "parsel sahiplerine ulaşılabilmesi" koşulu aranmaktadır. Ancak bu durumun idareler tarafından suistimal edilebileceği değerlendirilmektedir. Öte yandan bedele dönüştürme işlemi bir fiili el atma olarak nitelenebileceği için bu durum mülkiyet güvenliğini zedeleyecektir.

Belirtilen bu değerlendirmelerden de anlaşılacağı üzere bedele dönüştürme yöntemi oldukça karmaşık süreçler içermektedir. Yerel yönetimlerin bu yöntemi kullanmaktan olabildiğince imtina etmesi gerekmektedir. Eğer bu mümkün değilse, bedele dönüştürme süreci doğru yönetilmelidir. Alınamayan DOP miktarı bedele dönüştürülen parseller için haksız kazanç yaratacak ya da ilave kesinti yapılan parsellerin mağduriyetine sebep olacak uygulamalardan uzak durmalıdır. Belirtilen bu durumların AAD uygulaması için bir iptal sebebi olacağı göz önünde bulundurulmalıdır.

Değişen mevzuatla birlikte AAD yöntemi, gün geçtikçe daha kapsamlı ve daha karmaşık hale gelmektedir. Yerel yönetimlerin ve uygulamayı gerçekleştirecek olan yüklenicilerin mevzuata hâkim olması, uygulamanın sağlıklı bir şekilde yönetilebilmesi için oldukça önemlidir. Bu sebeple; ilgili taraflar AAD mevzuatı yönünden kendisini sürekli güncellemeli, AAD'nin bedele dönüştürme gibi karmaşık süreçlerini konu alan kapsamlı eğitimler almalıdır.

Etik Standartlar Bildirgesi

Yazarlar tüm etik standartlara uyduklarını beyan ederler.

Yazarlık Katkı Beyanı

Yazar 1: Fikir Sahibi, Kaynaklar, Araştırma, Uygulama

Yazar 2: Kaynaklar, Araştırma, Uygulama

Yazar 3: Araştırma, Uygulama, Yazma–orijinal taslak

Yazar 4: Araştırma, Uygulama, Yazma

Yazar 5: Araştırma, Uygulama

Çıkar Çatışması Beyanı

Yazarların bu makalenin içeriğiyle ilgili olarak beyan edecekleri hiçbir çıkar çatışması yoktur.

Verilerin Kullanılabilirliği

Bu çalışma sırasında oluşturulan veya analiz edilen tüm veriler, yayınlanan bu makaleye dâhil edilmiştir.

Teşekkür

Yazarlar, veri kaynağı temini noktasında ve diğer teknik destekler bağlamında Karadeniz Teknik Üniversitesi Coğrafi Bilgi Sistemi Laboratuvarına (GISLab) teşekkür eder.

5. Kaynaklar

Akyol, N., ve Uzun, B., 1997. 18.Madde Uygulamalarının Örnek Üzerinde İncelenmesi. Kentsel Alan Düzenlemelerinde İmar Planı Uygulama Teknikleri , Trabzon: Jefod., pp.33-53.

Baser, V., Uzun, B., ve Yıldırım, V., (2019). An alternative method for expropriation for lane-like projects in planned area: a case study from Trabzon in Turkey. *Survey Review* , 51, 365, 147-153.
<https://doi.org/10.1080/00396265.2017.1405181>

Coruhlu, Y. E. ; Uzun, B., ve Yıldız, O. 2020. Zoning plan-based legal confiscation without expropriation in Turkey in light of ECHR decisions. *Land Use Policy*, 95, 104598.
<https://doi.org/10.1016/j.landusepol.2020.104598>

Çepni, M. S. (2023). Arazi ve arsa düzenlemelerinde düzenleme ortaklık payının alınmadığı durumlarda bedele dönüştürülmesi. *Jeodezi ve Jeoinformasyon Dergisi*, 10, 1, 16-29.
<https://10.9733/JGG.2023R0002.T>

Çepni, M. S. (2023). İdari yargıda yol fazlalıklarının belediye lehine kullanımı gerekçesiyle iptal edilmiş imar uygulamalarında çözüm önerisi. *Geomatik*, 8, 2, 192-199.

Çoruhlu, Y. E., ve Demir, O. 2013. Vakıf Taşınmazlarda Arsa ve Arazi Düzenlemesi Sürecinin İncelenmesi. *Ankara Barosu Dergisi* 71, 3, 57-83.

Çoruhlu, Y. E., Uzun, B., ve Yıldız, O., 2019. Kamulaştırmasız Hukuki El Atma Kavramının İncelenmesi ve Muhtemel Çözüm Yaklaşımlarının Geliştirilmesi. *Türkiye Adalet Akademisi Dergisi*, 39, 1-28.

Doebele, W. A., Matsubara, J., & Nishiyama, Y. (1986). Conceptual models of land readjustment. *Land Readjustment: The Japanese System* (s. 81-96), A Lincoln Institute of Land Policy Book, Boston, USA.

Erdoğan, S., Ergen, C. (2005). 3194 Sayılı İmar Kanununun 18. Maddesi Uygulamalarının Yasal Dayanakları Yönünden İncelenmesi. *Mevzuat Dergisi*, 8(93).

Kucukmehmetoglu, M. ve Geymen, A. (2016). Optimization models for urban land readjustment practices in Turkey. *Habitat International*, 53, 517-533.
<https://doi.org/10.1016/j.habitatint.2015.12.020>

Sarı M. 2008. İmar Uygulamalarında Bedele Dönüştürmeler, Yüksek Lisans Tezi, Kadir Has Üniversitesi, Sosyal Bilimler Enstitüsü, İstanbul, Türkiye, 103.

Uzun, B., Yıldırım, V., Terzi, F., Atasoy, B. A., Uzun, S. (2024). Arazi ve Arsa Düzenlemesi Uygulamalarında Bedele Dönüştürme Miktarının Tespiti. *Karadeniz Fen Bilimleri Dergisi*, 14(3), 1604-1622.

Uzun, B., Atasoy, B. A., ve Celik Simsek, N., 2022. Unmanned Aerial Vehicle (UAV) support for subdivision phase of land readjustment: A case study from Turkey. *Land Use Policy*, 120, 106301.
<https://doi.org/10.1016/j.landusepol.2022.106301>

Uzun, B., ve Çelik Şimşek, N., 2018. Land readjustment for minimizing public expenditures on school lands: a case study of Turkey. *Arabian Journal Of Geosciences*, 11, 228, 1-12.

Uzun, B., 2000. Çevre yolu-mülkiyet ilişkilerinin imar hakları açısından incelenmesi ve arazi düzenlemesi yaklaşımıyla bir model önerisi, Doktora Tezi, Karadeniz Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Trabzon, Türkiye, 146.

Uzun, B., 1992. Kentsel alan düzenlemelerinde imar parseli üretme yöntemleri ve sonuçlarının irdelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Karadeniz Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Trabzon, Türkiye.

T.C. Resmî Gazete, 2020. *Arazi ve Arsa Düzenlemeleri Hakkında Yönetmelik*, 31047.

T.C. Resmî Gazete, 2019. *Tapu Kanunu ve Bazı Kanunlarda Değişiklik Yapılmasına Dair Kanun*, 30827.

T.C. Resmî Gazete, 1985. *İmar Kanunu*, 18749.

Yomralioglu, T., Uzun, B., ve Nişancı, R., 2009. Land Readjustment na Turquia (Türkiye Arsa Arazi Düzenlemesi). *Metodos De Planejamento Urbano*, Sao-Paulo: Paulo's Comunicaçao E Artes Graficas Ltda., 205-210.



Comparison of Flower Pollination Algorithm and Particle Swarm Optimization for Structural Weight Minimization of RC Beams with Carbon Fiber Reinforced Polymer (CFRP)

*Makale Bilgisi / Article Info

Alındı/Received: 01.07.2024

Kabul/Accepted: 30.10.2024

Yayımlandı/Published: xx.xx.xxxx

Karbon Fiber Polimer Takviyeli Betonarme Kirişlerin Yapısal Ağırlık Minimasyonu İçin Çiçek Tozlaşma Algoritması ve Parçacık Sürüsü Optimizasyonunun Karşılaştırılması

Melda YÜCEL*

İstanbul Aydın Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, İnşaat Mühendisliği Bölümü, İstanbul, Türkiye



© Afyon Kocatepe Üniversitesi

© 2025 The Authors | Creative Commons Attribution-NonCommercial 4.0 (CC BY-NC) International License

Öz

En iyi diğer bir deyişle en uygun tasarımı oluşturmak için farklı metodolojiler tercih edilebilmektedir. Günümüzde ise özellikle genetik, canlıların yetenekleri veya bitkilerin doğal yaşamdaki davranışları gibi çeşitli metaforlardan ilham alınarak geliştirilmiş olan metasezgisel algoritmalar herhangi bir optimizasyon problem için hedef sonuçları sağlamak açısından kullanışlı, uygun ve etkili olabilmektedir. Bu nedenle mevcut çalışmada karbon fiber polimer takviye ile desteklenen betonarme kiriş yapıları için en uygun yapısal modelin tasarlanmasında çiçek tozlaşma algoritması ve klasik bir metot olan parçacık sürüsü optimizasyonu olarak iki farklı popülasyon tabanlı metasezgisel algoritma kullanılmıştır. Bu bağlamda CCFRP plakaların genişliği ve sayısı olarak tanımlanan tasarım parametrelerinin optimizasyonunun yanı sıra algoritmaların başarısı ve etkinliğini toplam ağırlığın minimize edilmesi açısından kıyaslamak için çeşitli bağımsız optimizasyon senaryoları uygulanmıştır. Sonuçlara göre ağırlık değerlerinin düşüklüğü ve amaç fonksiyonu için hata metrikleri dikkate alınarak minimum ağırlığın sağlanması doğrultusunda yapısal modellerin en iyi parametrelerini belirlemek için FPA'nın en güçlü algoritma olduğu söylenebilir.

Anahtar Kelimeler: Optimizasyon; Metasezgisel algoritmalar; Yapı mühendisliği; Fiber takviyeli polimerler; Maliyet minimizasyonu.

Abstract

In order to generate the best namely most appropriate design, different methodologies can be preferred. Nowadays, especially, metaheuristic algorithms, which have been proposed by inspiring various metaphors such as genetic, abilities of animals or natural behaviors of plants etc., can be useful, suitable and effective to provide the target results for any optimization problem. For this reason, in the current study, to design the most appropriate structural model intended for reinforced concrete (RC) beam structures supported with carbon fiber reinforced polymer (CFRP), two different population-based metaheuristic methodologies as flower pollination algorithm (FPA), and a classical one as particle swarm optimization (PSO) were operated. In this respect, several independent optimization cases were applied to compare the success and efficiency of algorithms in terms of minimization of total weight besides optimization of design parameters as number and width of CFRP plates. According to results, it can be said that FPA is the most powerful algorithm for determining the best parameters of structural models with the aim of providing minimum weight by considering the error metrics of objective function, and the lowness of weight values.

Keywords: Optimization; Metaheuristic algorithms; Structural engineering; Fiber reinforced polymers; Weight minimization.

1. Giriş

As in many engineering disciplines, also in structural engineering, properly realized of some operations such as designing of structures, solution of structural problems, reinforcement of buildings to some effects like seismic damages is very required and vital to can maintain of lives' life in safety. However, in the design process, economic conditions, namely providing cost efficiency, besides sustainability and aesthetics of structures are also a necessity, together with consumption less time and However, it must be considered that real-life engineering problems are not based on linearity and so, we cannot

solve them with classical methods with suitable, and easy way with the aim of supplying the desired conditions. To overcome like these problems, in recent years, various methodologies such as metaheuristic algorithms are frequently preferred with the aim of providing the best namely the most economic, sustainable, profitable, eco-friendly etc. options.

If the structural engineering is investigated for these aims, it can be seen that quiet different applications are exist conducted by utilizing various types of metaheuristic algorithms. For example, Manahiloh et al. 2015 created an optimum reinforced earth wall design added with

geosynthetic. In this respect, harmony search (HS) was employed to minimize the structural cost of wall designs, which have different heights and are subjected to static and dynamic loads. Additionally, viscous fluid dampers were added to a rubber seismic base-isolation system constructed in a five-story superstructure, which's optimal mechanical properties were obtained via genetic algorithm (GA) (Barakat et al. 2015).

By Ulusoy et al. (2018), an optimization methodology was applied with the usage of HS in order to create the cost-efficiency case for two-story two-span reinforced concrete (RC) frames. As concerned the study carried out by Lu et al. (2018), is based on proper adjusting of properties of tuned impact dampers as a vibration control system. Within this scope, a benchmark model as steel frame structure was handled, and mechanical parameters of located damper system to it were best configured with the usage of differential evolution (DE) algorithm in the direction that different structural responses together with injuries were tried to decrease. Also, for minimizing the structural weight for cantilever beam model, different metaheuristic methods (artificial bee colony (ABC), bat (BA), and a modified bat algorithms (MBA), which is combined with Lévy flight) have been preferred (Yucel et al., 2020). Nguyen-Van et al. 2020 created a metaheuristic algorithm combination, which is comprised of differential evolution (DE) and Jaya algorithm (JA), to make possible sizing, besides shape optimization for truss structures subjected to frequency limitations. Also, by using a metaheuristic algorithm as biogeography-based optimization (BBO), both the cost minimization and sustainability objects were handled together in terms of providing the best model for RC frame structures (Negrin and Chagoyén 2022). To generate the most appropriate structural model in terms of two targets as economy and eco-friendly conditions, three different metaheuristics as flower pollination algorithm (FPA), Jaya algorithm (JA), and HS were operated for RC beams (Yucel et al. 2022). Moreover, GA was applied to detect the optimal cost value for creation of the RC strap combined footings under biaxial bending moment (Luévanos-Rojas et al. 2024). On the other side, an improved version of artificial rabbits optimization algorithm (ARO) has been utilized by SeyedOskouei et al. 2024 to generate the best design for truss structures under natural frequency constraints with the aim of ensuring optimum both shape and size.

In order to make possible to lighten the structural weight for reinforced concrete (RC) beam model combined with carbon fiber reinforced polymer (CFRP), a classical and effective, and novel population-based and widely-used metaheuristic algorithm were preferred including particle

swarm optimization (PSO) and flower pollination algorithm (FPA). For this respect, in the current study, different optimization cases were applied to make a decision about which algorithm is more useful, more effective, and more sensitive to minimize the weight. In this scope, the 1st application case is related to the usage of constant population (10) and iteration numbers (3000) utilized during multiple independent cycles to investigate the statistical efficiency. Also, the 2nd one is based on the evaluation of different ranges of both population (10-20 by increasing 5), and iterations (from 100 to 1000 by increasing 50) to understand the best algorithm option to realize the objectives by optimizing design parameters. In the direction of these applications, it can be accepted that FPA is more effective, and sensitive in terms of minimizing the weight (comprised of concrete, steel reinforcement and FRP) by providing the smallest error values for objective function as minimum structural weight.

2. Materials and Methods

2.1. Flower Pollination Algorithm (FPA)

FPA was developed by Xin-She Yang 2012 that is a population-based metaheuristic methodology proposed with the consideration of pollination process belonging flowering plants, which ensures to maintain of continuities with the help of some factors like insects, wind, water etc. According to this natural behavior of plants, two different options may be realized to optimize real-life problems: 1st. global search (cross-pollination), and 2nd. Local search (self-pollination). These processes can be expressed via Eq. (1) and (2), respectively.

$$X_i^{new} = X_i^{old} + Levy(X_i^{best} - X_i^{old}) \quad (1)$$

$$X_i^{new} = X_i^{old} + r(X_i^m - X_i^k) \quad (2)$$

Also, to realize the flight for global search, a random distribution function as *Levy* has been utilized (Eq. (3)):

$$Levy = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} (r)^{-1.5} e^{\left(\frac{-1}{2r}\right)} \quad (3)$$

X_i^{new} and X_i^{old} are new/updated and old/current values for i^{th} design parameter, respectively. X_i^{best} , X_i^m , and X_i^k express the best value in terms of objective function, and m^{th} with k^{th} random-selected solution values for this parameter. Additionally, r defines a function that utilized for producing a random number between [0,1].

2.2. Particle Swarm Optimization (PSO)

PSO method is a population-based metaheuristics algorithm proposed by Kennedy and Eberhart 1995. In

PSO algorithm, three different algorithm parameters, which are specific to method, are utilized as inertia coefficient (w), and acceleration constants (c_1 and c_2).

On the other side, in each iteration, besides the current solutions, the velocity vectors, which shows the movement simulation of particle/solution within swarm, are also generated. New solutions are provided in the direction that the mentioned velocity vectors are produced according to PSO rules, and used together with the current solutions, which are defined as X_i^{old} . Velocity vector, which is utilized when the new solutions are ensured in PSO algorithm, is expressed with Eq. (4), and ultimate new solution value is also calculated with Eq. (5).

$$V_i^{new} = w V_i^{old} + c_1 r (X_i^{gbest} - X_i^{old}) + c_2 r (X_i^{lbest} - X_i^{old}) \quad (4)$$

$$X_i^{new} = X_i^{old} + V_i^{new} \quad (5)$$

where X_i^{new} and X_i^{old} demonstrate the new and old solutions in terms of i^{th} particle; X_i^{gbest} and X_i^{lbest} are meant to the best particle within all population for iterations and for the current iteration, respectively. Here, V_i^{new} and V_i^{old} express the updated and current velocity values in terms of i^{th} design parameter, too. In Table 1, all of the settings, and parameters of FPA and PSI algorithms are presented, too:

Table 1. Settings of algorithms.

Algorithm	Specific Parameter	Parameter Name	Value
FPA	sp	Key possibility	0.5
	w	Inertia coefficient	0.1
PSO	c_1	Acceleration constant	1
	c_2		2

2.4. Optimization Details of Beam Structure Added CFRP

The structural model is comprised of a reinforced concrete (RC) beam utilized with CFRP plate illustrated in Figure 1. All of the design parameters, constant and material with structural properties can be investigated as indicated in Figure 1.

For optimum design of RC beam added CFRP plate, several design constants are handled as variable, and design parameter, which will be optimized, is handled as the width (w_f) of CFRP to minimize the total weight (Eq. (6)). Additionally, several structural parameter properties for concrete, steel reinforcement, and FRP plate are summarized within Table 2:

$$Min_{Tw} = Min_{CFRPw} + Min_{Cw} + Min_{Sw} \quad (6)$$

Here, Min_{Tw} expresses the total structural weight. Also, Min_{CFRPw} , Min_{Cw} , and Min_{Sw} are meant to the weight of CFRP plate, concrete, and steel reinforcement, respectively.

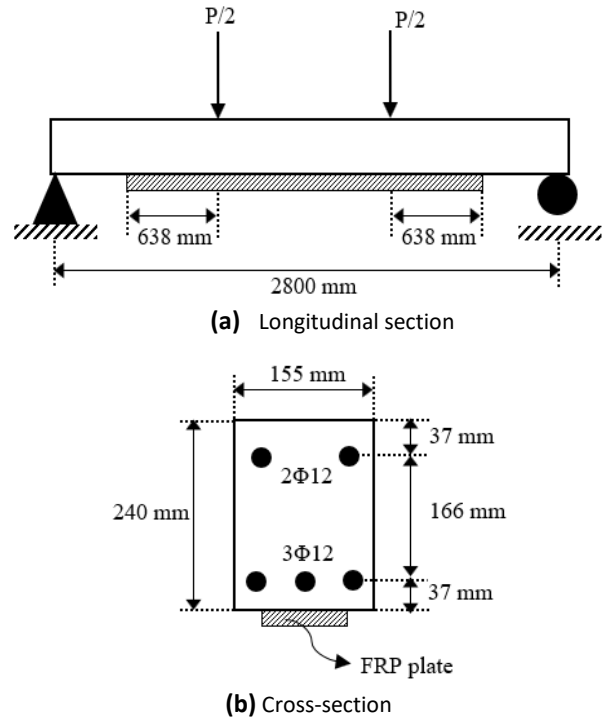


Figure 1. The structural model of RC beam added CFRP.

Moreover, some rules as structural limitations for design must be satisfied according to a regulation of ACI-440.2R-17 Guide for the Design and Construction of Externally Bonded FRP systems for Strengthening Concrete Structures (ACI Committee 440). The constraints are investigated to prevent to rupture of CFRP, to limit the tension of CFRP, and to save the moment capacity of beam, too (Table 3).

Table 3. ACI-440.2R-17 Limitations for structural beam model added CFRP.

Design constraint	Limitation	Unit
Flexural moment capacity (M_n)	$M_n > M_u$	kNm
Design moment for beam (M_u)		
Design strain value for CFRP (ϵ_{fd})	$\epsilon_{fe} \leq \epsilon_{fd}$	-
Effective strain of FRP under load (ϵ_{fe})		
Design rupture strain for (ϵ_{fu})	$\epsilon_{fd} < 0.9 \epsilon_{fu}$	-

Where, RC beam was designed according to flexural strength. As Table 2 was evaluated with the consideration of ACI-440.2R-17, design moment value (M_u) should be smaller than capacity of flexural strength (M_n). Also, effective strain FRP (ϵ_{fd}) must be bigger or equal to design strain (ϵ_{fd}). Additionally, ϵ_{fd} value should not exceed the 0.9 times of design rupture strain for FRP (ϵ_{fu}). Here, ϵ_{fe} , ϵ_{fd} , and ϵ_{fu} can be formulized via Eqs. (7)-(9).

$$\varepsilon_{fe} = 0.003 \left(\frac{d_f - c}{c} \right) - \varepsilon_{bi} \quad (7)$$

$$\varepsilon_{fd} = 0.41 \sqrt{\left(\frac{f_c}{n_f E_f t_f} \right)} \quad (8)$$

$$\varepsilon_{fu} = \frac{f_{fu}}{E_f} \quad (9)$$

Here, ε_{bi} is the deformation happened in the bottom fiber of beam before reinforcement (Eq. (10)).

$$\varepsilon_{bi} = \frac{M_{DL}(d_f - kd)}{I_{cr} E_c} \quad (10)$$

Where, M_{DL} is the moment value, which was calculated according to the dead load assumption by considering ACI-440.2R-17. Also, I_{cr} is the inertia moment of cracked section (Eq. (11)).

$$I_{cr} = \frac{bc^3}{3} + n_s A_s (d - c)^2 \quad (11)$$

n_s means to elasticity modular ratio between steel and concrete and calculated via $\frac{E_s}{E_c}$.

Table 2. Design parameters and constants for materials of beam structure combined with CFRP.

	Parameter expression	Symbol	Values	Unit
Design constants	Thickness of CFRP	t_f	1.2 (for 1 st case) 1.2, and 1.5-2.5 by increasing 0.5 (for 2 nd case)	mm
	Height of beam	h	240	
	Breadth of beam	b	155	
	Beam length	L	2800	
	Effective depth for tension bar	d	203	
	Effective depth for compression bar	d'	37	
	Effective depth for FRP	d_f	240	
	Distance between extreme compression fiber and neutral axis	c	58	
	Strength reduction factor for moment	ϕ	0.726	
	Number of tension reinforcement bar	n_t	3	
	Number of compressive reinforcement bar	n_c	2	-
	Strength reduction factor for FRP	ψ	0.85	
	Environment reduction coefficient	CE	0.95	
	Diameter of tension reinforcement bar	ϕ_t	12	mm
	Diameter of compressive reinforcement bar	ϕ_c		
	Tensile strength of steel after yielding	f_y	532	
	Compressive strength for concrete	f_c	80	
	Tensile strength of steel before yielding	f_s	204	
	Elasticity modulus for steel	E_s	204000	MPa
	Elasticity modulus for concrete	E_c	39200	
Elasticity modulus for CFRP	E_f	155000		
Rupture strength	f_{fu}^*	2400		
Ultimate rupture strength	f_{fu}	$f_{fu}^* CE$		
Design parameters	Layer width of FRP	w_f	100-150	mm
	Number of layers	n_f	1-2	-

Table 4. Optimum design parameters and statistical values of minimum weight according to 25 cycles

Method	n_f	w_f (mm)	t_f (mm)	Min weight	Mean weight	Std. dev. of weight
FPA	2	146.0	1.2	259.011	259.017	0.014
PSO	2	146.0		259.011	3.60E+02	1.88E+02

3. Results and Discussions

3.1. Numerical results for 1st Case

For the 1st case, 25 independent cycles are evaluated to determine the best metaheuristic algorithm in terms of minimization of structural weight. For this reason,

iteration, and population numbers are defined constant as 2000 and 10, respectively. According to this, for constant CFRP thickness (1.2 mm), the best results for optimization process in terms of objective function can be analyzed via Table 4.

Table 5. Optimum design parameters and minimum weight values for the best iteration-population combination

Method	n_f	w_f (mm)	t_f (mm)	Min weight	Iteration number	Population number
FPA	2	146	1.2	259.011	150	20
		117	1.5	259.014	100	10
		100	2.0	259.234	100	10
		100	2.5	259.682	100	10
PSO	2	146	1.2	259.011	100	10
		117	1.5	259.014	100	10
		100	2.0	259.234	100	20
		100	2.5	259.682	100	10



Figure 2. Distribution of min, mean and standard deviation of weight values according to iterations (FPA).

3.2. Numerical results for 2nd Case

For the 2nd case, different values of iteration and population numbers were preferred to minimize the structural weight value. independent cycles are evaluated to determine the best metaheuristic algorithm in terms of minimization of structural weight. For this reason, iteration, and population numbers are defined constant as 2000 and 10, respectively. According to this,

for constant CFRP thickness (1.2 mm), the best results for optimization process in terms of objective function can be analyzed via Table 5.

Here, via Figures 2 and 3, the distribution of minimum, average/mean and standard deviation namely error values of weight function are shown for 1.2 mm thickness of FRP in terms of each population number in order to represent the sensitivity of algorithms.



Figure 3. Distribution of min, mean and standard deviation of weight values according to iterations (PSO).

4. Conclusions

Respect to the 1st optimization case, it can be said that, the lowest weight can be detected as 259.011 kg by optimizing of FRP layer number as 2, and width as 146.0 mm (Table 3). Here, it is clear that FPA is better than PSO in terms of the minimization of weight by providing smaller standard deviation/error value according to all cycles. Also, for each cycle, due to that the structural weight values cannot be reached as minimum for each cycle, it should be recognized that PSO algorithm is not reliable and talented to determine the objective function accurately in any time. For this reason, FPA method is more effective than PSO.

On the other side, it is understood that the lowest weight can be detected as 259.011, 259.014, 259.234 and 259.682 kg for each thickness value by optimizing of FRP layer number as 2, respectively (Table 3) (2nd case). Here, it is clear that PSO and FPA show a similar behavior in terms of the minimization of weight by providing almost the same iteration and population numbers (Table 4).

As in the final step, FPA is more effective, reliable, and usable to minimize the weight value due to that standard deviation, and mean values of weights for PSO are arisen extremely variable in terms of whole of candidate solutions namely all population when 10 and 15 populations are considered. For 20 populations, the behavior of optimization process can be seen similarly respect to the thickness of FRP as 1.2 mm (Figure 2 and 3). So, totally, FPA was found as more successful and reliable method to create the best namely most appropriate model for a structural design supported via CFRP material.

According to the outcomes, the optimized design parameters as layer number and width of CFRP can be evaluated for different structural combinations, and also the design process can be handled to ensure the optimized values for various structural beam models with the aim of minimization of structural weight. On the other side, by changing the type of FRP material, the best design options can be created for optimizing the design parameters, too.

For the upcoming, and novel studies, this research can be a sample application in the way of ensuring the optimized design rules for structural concrete models design with fiber reinforced polymers. Also, for the following researches, the studies can be extended with the evaluation of minimum cost, CO₂ emission, energy etc. similar to the total weight value.

Declaration of Ethical Standards

Author declares to follow all ethical rules.

Credit Authorship Contribution Statement

Author: Sources, Research, Writing – Visualization of original manuscript, Coding of design and data.

Declaration of Competing Interest

The author declare that she has no known competing financial interests or personal relationships that could have appeared to influence the work reported in this paper.

Data Availability

All data are available in a data repository via the link as <https://dataverse.harvard.edu/dataset.xhtml?persistentId=doi:10.7910/DVN/PIBWIP>.

5. References

- Manahiloh, K.N., Nejad, MM, and Momeni, MS., 2015. Optimization of design parameters and cost of geosynthetic-reinforced earth walls using harmony search algorithm. *International Journal of Geosynthetics and Ground Engineering*, **1**(2), 1-12. <https://doi.org/10.1007/s40891-015-0017-3>.
- Barakat, S.A., AlHamaydeh, M.H., and Nassif, O.M., 2015. *Optimization of seismic isolation systems with viscous fluid dampers using genetic algorithms*. The 5th International conference on computational methods in structural dynamics and earthquake engineering (COMPdyn2015). Crete Island, Greece, 4086-4095.
- Ulusoy, S., Kayabekir, A.E., Bekdaş, G., and Nigdeli, S.M., 2018. Optimum design of reinforced concrete multi-story multi-span frame structures under static loads. *International Journal of Engineering and Technology*, **10**(5), 403-407. <https://doi.org/10.7763/IJET.2018.V10.1092>.
- Lu, Z, Li, K, Ouyang, Y, Shan, J., 2018. Performance-based optimal design of tuned impact damper for seismically excited nonlinear building. *Engineering Structures*, **160**, 314-327. <https://doi.org/10.1016/j.engstruct.2018.01.042>.
- Yücel, M., Bekdaş, G., and Nigdeli, S.M., 2020. Minimizing the weight of cantilever beam via metaheuristic methods by using different population-iteration combinations. *WSEAS Transactions in Computers*, **19**, 69-77. <https://doi.org/10.37394/23205.2020.19.10>.
- Nguyen-Van, S., Nguyen, T.T.N, Nguyen-Dinh, N., and Lieu, Q.X., 2020. *Truss optimization under frequency constraints by using a combined differential evolution and jaya algorithm*. International Conference on Engineering Research and Application (ICERA 2020). Thai Nguyen, Vietnam, 861-873. https://doi.org/10.1007/978-3-030-64719-3_95.
- Negrin, I.A., and Chagoyén, E.L., 2022. Economic and environmental design optimisation of reinforced concrete frame buildings: A comparative study. *Structures*, **38**, 64-75. <https://doi.org/10.1016/j.istruc.2022.01.090>.
- Yücel, M., Nigdeli, S.M., and Bekdaş, G., 2022. Generation of sustainable models with multi-objective optimum design of reinforced concrete (RC) structures. *Structures*, **40**, 223-236. <https://doi.org/10.1016/j.istruc.2022.04.020>.
- SeyedOskouei, S.L., Sojoudizadeh, R., Milanchian, R., and Azizian, H., 2024. Shape and size optimization of truss structure by means of improved artificial rabbits optimization algorithm. *Engineering Optimization*, 1-30. <https://dx.doi.org/10.1016/j.eswa.2012.02.113>.
- Luévanos-Rojas, A., Santiago-Hurtado, G., Moreno-Landeros, V.M., Olguin-Coca, F.J., López-León, L.D., and Diaz-Gurrola, E.R., 2024. Mathematical modeling of the optimal cost for the design of strap combined footings. *Mathematics*, **12**(2), 294. <https://doi.org/10.3390/math12020294>.
- Yang, X.S., 2012. *Flower pollination algorithm for global optimization*. International conference on unconventional computing and natural computation. Springer, Berlin, Heidelberg, 240-249. https://doi.org/10.1007/978-3-642-32894-7_27.
- Kennedy, J., and Eberhart, R., 1995. *Particle swarm optimization*. Proceedings of ICNN'95-international conference on neural networks. Perth, Australia, 1942-1948. <https://doi.org/10.1109/ICNN.1995.488968>.

Endüstriyel Çay Atığı Biyokütlesinden Türetilen Karbonize Materyalin Elektriksel İletken Mürekkep Dolgu Maddesi Olarak İncelenmesi

*Makale Bilgisi / Article Info

Alındı/Received: 19.03.2024

Kabul/Accepted: 16.10.2024

Yayımlandı/Published: xx.xx.xxxx

Industrial Tea Waste Biomass Derived Carbonaceous Material as Filler in Electrical Conductive Ink

Gökçen AKGÜL* 

Recep Tayyip Erdoğan Üniversitesi, Mühendislik ve Mimarlık Fakültesi, Enerji Sistemleri Mühendisliği, 53100, Rize, Türkiye



© Ayfon Kocatepe Üniversitesi

© 2025 The Authors | Creative Commons Attribution-Noncommercial 4.0 (CC BY-NC) International License

Öz

Yazdırılabilir elektrik/elektronik aygıtların geliştirilmesinde; iletken polimerler, elektriksel iletken karbon materyaller ve bunların hibritleri güncel araştırma konularındadır. Yüksek performans karbon malzemeler ile elektriksel iletken mürekkep hazırlanması ve bu mürekkebin çeşitli yazdırma yöntemleri kullanılarak esnek ve yazdırılabilir teknolojik elektrik/elektronik aygıtların geliştirilmesi mümkündür. Diğer yandan teknolojik uygulamalarda yüksek performans karbon malzemelerin elektronik alanında kullanımının yaygınlaşmasında bazı sınırlamaları vardır; yığın üretimlerinin pahalı olması, üretimleri için fosil kaynakların kullanımı gibi. Alternatif, temiz, yenilenebilir, sürdürülebilir ve ekonomik karbon kaynaklarına ve bunların teknolojik cihazlarda uygulanabilir olarak geliştirilmesine gereksinim vardır. Biyokütle, yenilenebilir, sürdürülebilir ve ekonomik tek karbon kaynağıdır. Bu çalışmada çay üretimi yapılan fabrikalarda ortaya çıkan çay atıkları biyokütlesinden geliştirilmiş olan karbonize materyalin iletken mürekkep hazırlanmasında dolgu materyali olarak kullanılıp kullanılmayacağı incelenmiştir. Çay atıkları biyokütlesinin katalitik pirolizi ile türetilen karbonize materyalin kullanılması ile hazırlanan mürekkebin 3,58 S/cm elektriksel iletkenlik değeri gösterdiği belirlenmiştir. Grafit ile hazırlanan mürekkebe göre (13 S/cm) düşük bir elektriksel iletkenlik değeri olsa da çay atıkları biyokütlesinden türetilen karbonize materyalin elektriksel iletken karbon mürekkep geliştirilmesine doğru dolgu materyali olarak kullanılması potansiyeli olduğu görülmüştür.

Anahtar Kelimeler Çay atığı, Karbonizasyon, PEDOT:PSS, elektriksel iletken mürekkep.

Abstract

In the development of printable electrical and electronic devices, conductive polymers, electrically conductive carbon materials, and their hybrids are current research topics. It is possible to produce electrical conductive ink with high-performance carbon materials and to develop flexible and printable technological electrical and electronic devices using various printing methods of this ink. On the other hand, technological applications have some limitations to the widespread use of high-performance carbon materials in the printable electronics field; mass production is expensive, and fossil resources are used for their production. There is a need to develop alternative, clean, renewable, sustainable, and economical resources for carbon and to make them applicable to technological devices. Biomass is the only source of carbon that is renewable, sustainable, and economical. This study examined whether the carbonized material, which was developed from the tea waste biomass from tea-producing factories, could be used as filler in the preparation of conductive ink. The carbonized material prepared by catalytic pyrolysis of tea waste has been determined to have an electrical conductivity of 3.58 S/cm in ink. Although the electrical conductivity value of this ink is lower than the graphite ink (13 S/cm), it has been found that carbonized material derived from tea waste biomass could have potential as filler for the development of electrically conductive carbon ink.

Keywords Tea waste, Carbonization, PEDOT:PSS, Electrical conductive ink.

1. Giriş

Akıllı teknolojik cihazların veya robotların geliştirilmesinde özellikle esnek elektronik aygıtlar önem kazanmaktadır. Son yıllarda bu konularda yapılan çalışmalar, cihazların minyatürize edilmesi, kırılğan olmayan esnek ve hafif cihazların geliştirilmesi, metalik kirlilik yaratmayacak çevreci ve ekonomik malzemelerin geliştirilmesi konularında ilerlemektedir (Suganuma, 2014).

Bu tür aygıtların geliştirilmesinde; iletken polimerler, nano boyutlu ve elektriksel iletken karbon materyaller (grafen, karbon nanotüp vb.) ve bunların hibritleri en çok araştırılan malzemelerdendir (Zhou vd., 2021). Özellikle karbon nanotüp gibi materyaller; modifiye edilebilmeleri, yüksek kristalinite, elektronik-optik-mekanik ve termal uygunluk, yüksek yüzey alanı, düşük yoğunluk gibi özellikleri ile sensörler, optoelektronikler, elektrotlar, akım toplayıcılar, işlemciler, termistörler, diyotlar,

transistörler gibi çok sayıda elektrik/elektronik cihazların uygulamalarında kullanılabilir (Javey ve Dai 2006; Marianovic vd., 2017). Chen vd. (2018) "multi-wall" karbon nanotüp/balmumu waksı iletken kompozitinin elektrik devresinde kullanılabilir olduğunu, herhangi bir katlama veya bükülmede bu iletkenliğin kesintisiz sürdürülebileceğini göstermiştir. Ahammed ve Susila (2022), karbon nanotüp ve polivinil alkol kompozitinin 3D yazma metodu ile elektronik devrede filament olarak kullanılabilirliğini göstermiştir. Dou vd. (2020), karbon nanotüpün de katkısı ile esnek ve giyilebilir elektronik devrelerin geliştirilebileceğini deneysel olarak ortaya koymuştur.

Elektriksel iletken karbon materyaller genellikle fosil kökenli kaynaklardan üretilir. Hidrokarbonların kısmi yakılması, kimyasal buhar biriktirme, iyonik sıvılar ile hidrotermal/solvotermal muamele, mikrodalga irradyasyonu, epitaksiyel büyüme, sonokimyasal yöntem, sıvı faz eksfoliasyonu, piroliz vb. (Javey ve Dai, 2006) gibi metotlar fosil kaynaklardan yüksek performans karbon malzeme üretilmesi için kullanılan metotlardır.

Teknolojik elektrik/elektronik cihazların bu yüksek performans karbon malzemeler kullanılarak üretilmesinde ise farklı yöntemler kullanılabilir. Örneğin kimyasal buhar biriktirme veya epitaksiyel büyüme gibi metotlarla bir altlık üzerinde yüksek performans karbon malzeme biriktirilmesi ile direkt olarak elektrik/elektronik cihaz geliştirilebilir. Diğer yandan karbon malzemeler ile elektriksel iletken mürekkep hazırlanması ve bu mürekkebin çeşitli yazdırma yöntemleri kullanılarak esnek ve yazdırılabilir teknolojik elektrik/elektronik aygıtlar geliştirilmesi mümkündür (Qin vd. 2023).

Tüm bu olumlu taraflarına rağmen yüksek performans karbon malzemelerin elektronik alanında kullanımının yaygınlaşmasında bazı sınırlamaları vardır. Örneğin materyallerin üretimi sırasında oluşan elektronik kusurlar, elektronik özellikleri kontrol eden kristal ve yapısal düzenlemelerin istenilen düzeyde gerçekleştirilememesi (yapı-özellik korrelasyonu), yığın (mass) üretimlerinin zor ve pahalı olması gibi sorunlarla karşılaşmaktadır. Ayrıca bu karbonlara kaynak olan fosil yakıtların da giderek tükendiği ve bunların kullanımının iklim değişikliğine olan negatif etkileri de göz önüne alındığında alternatif, temiz, yenilenebilir, sürdürülebilir ve ekonomik karbon kaynaklarına ve bunların teknolojik cihazlarda uygulanabilir olarak geliştirilmesine gereksinim vardır.

Biyokütle, yenilenebilir, sürdürülebilir ve ekonomik tek karbon kaynağıdır. Biyokütleden yüksek performans karbonların türetilebileceği literatürde gösterilmiştir (Bukhari vd., 2021; Deng vd., 2016; Osman vd., 2020;

Quyang vd., 2021). Mugadza vd. (2020), biyokütlenin içerisindeki düzenli polimerik selüloz içeriğini karbon nanotüpe dönüştürmüştür. Destroyini vd. (2021) hindistan cevizi kabuğu atıklarından katalitik piroliz ile nano boyutlarda karbon geliştirmiştir. Prekodravac vd. (2021), elektrokimyasal eksfoliasyon metodu ile biyo atıkların grafene dönüştürülebileceğini raporlamıştır ve grafen benzeri nano materyallerin doğal biyokaynaklardan geliştirilmesinin gelecekte potansiyel uygulamalar arasında olduğunu belirtmiştir. Dong vd. (2018) basit bir yöntemle, değişik sıcaklıklarda inert atmosferde piroliz ettikleri şeker kamışı küspesini öğütüp nano boyutlu iletken karbonu ayırmışlardır. Wang vd. (2019) buğday samanından kontrollü karbonizasyon ile iletken süper hidrofobik grafen benzeri karbon oluşturmuştur.

Bu çalışmada çay üretimi sırasında fabrikalarda ortaya çıkan çay atıkları biyokütlesinden önceki çalışmalarımızda geliştirilmiş olan karbonize materyalin "filler"(dolgu) olarak elektriksel iletken mürekkep hazırlanmasında kullanılıp kullanılmayacağı incelenmiştir. Doğu Karadeniz bölgesinde 2023 yılında toplamda 1355 bin ton'un üzerinde yaş çay işlenmiştir (Rize Ticaret Borsası Çay Sektörü Raporları, 2024, <https://www.rtb.org.tr/tr/cay-sektoru-raporlari>). Çay işleme sonucu %3-5 oranında çay atığı ortaya çıkmaktadır. Bu atıklar işletmeler için halen bir sorun oluşturmakta, hali hazırda genellikle yakılarak (ısı değeri düşüktür, 17 MJ/kg) veya çevreye atılarak bertaraf edilmektedir. Bu yöntemler de hem bir enerji kaynağının yok edilmesine hem de çevre kirliliğine sebep olmaktadır. Bu çalışmada, atıl durumdaki ve işletmeler için sorun olan bu yenilenebilir, sürdürülebilir çay atıkları biyokütle kaynağından türetilen karbonize materyalin, ucuz ve teknolojik uygulamaya yönelik elektriksel iletken mürekkep dolgusu olarak kullanılabilirliği araştırılmıştır.

2. Materyal ve Metot

Yerel bir çay üretim fabrikasında ortaya çıkan çay atıkları biyokütlesinden karbonize materyal geliştirilmesi, önceki çalışmamızda raporlanan metotlarla gerçekleştirilmiştir (Karamustafa vd., 2022). Özetle, çay atıkları biyokütlesi öğütülerek 0,5 mm elekten elenmiştir. 80 °C'de 24 saat kurutulan çay atıkları, iki farklı grafitizasyon ajanı olarak FeCl₃ ve H₃BO₃ ile (ağırlıkça 2:1 çay atığı:FeCl₃ veya H₃BO₃, çözgen olarak su kullanılmıştır) 850 °C'de inert N₂ atmosferinde (1 L/min), 10 °C/min ısıtma hızında, 1 saat süre ile fırında (Protherm RTR 11/100/500) katalitik olarak piroliz edilmiştir. Türetilen karbonize numuneler BC-Fe ve BC-B olarak adlandırılmıştır (BC; biyo karbon).

Karbonize materyalden mineral içeriğinin uzaklaştırılması için numuneler, sırası ile 6M HCl ve 6M HF ile yıkanmış ve

su ile nötrale edilmiştir. Asit yıkaması mineral içeriğini % 3'e kadar düşürülebilmektedir. Kuru numuneler; BC-Fe-Y ve BC-B-Y olarak adlandırılmıştır (Y; yıkanmış). Ayrıca BC-Fe-Y numunesi KOH ile aktive edilerek yüzey alanının artması sağlanmıştır. Bunun için ağırlıkça 1:2 oranında KOH (BC-Fe-Y:KOH, çözgen olarak su kullanılmıştır), BC-Fe-Y numunesine impregne edilmiş, numune 85 °C'de kurutulmuş ve 850 °C'de 35 °C/min ısıtma hızında N₂ inert atmosferinde ikinci kez piroliz edilmiştir. Aktive edilmiş numune seyreltik HCl ile yıkanarak nötrale edilmiş ve kurutulmuştur (BC-Fe-Y-KOH2, Burada "2", KOH oranını göstermektedir). Piroliz ile çay atıkları biyokütlesinden türetilen karbonize numuneler olan BC-Fe, BC-Fe-Y, BC-B-Y ve BC-Fe-Y-KOH2 ve bir de ticari toz grafit (SMB Teknik) numunesi, iletken mürekkep dolgu maddesi olarak incelenmişlerdir.

Ticari elektriksel iletken karbon mürekkepler, genel olarak iletken karbon partiküllerin; çözgen, stabilizör ve bağlayıcı polimer gibi maddelerden oluşan karışım içerisinde disperse edilmesi ile hazırlanır. Bu çalışmada türetilen karbonize materyaller ve grafit, elektriksel iletken bağlayıcı polimer olan poli(3,4-etilendioksitiyofen) polistiren sülfonat (PEDOT:PSS (1:6 w/w), LT-PS001, LumTec, %1,3-1,7, direnç 500-5000 Ωcm) ile karıştırılarak mürekkep numuneleri hazırlanmıştır. Bunun için ~0,01 g karbon numune, ependorf tüpe alınmıştır. Üzerine 100µL PEDOT:PSS eklenerek sonik su banyosunda 5 dk karışması sağlanmıştır. Hazırlanan mürekkepler, bir fırça (Pebeo çizgi fırçası no 0) yardımı ile kâğıt altlık (60 g/m², 100 µm) üzerine sürülmüştür ve etüvde 60 °C'de 2 saat süreyle kurutulmuştur. Mürekkep alanı yaklaşık olarak 2 cm × 0,2

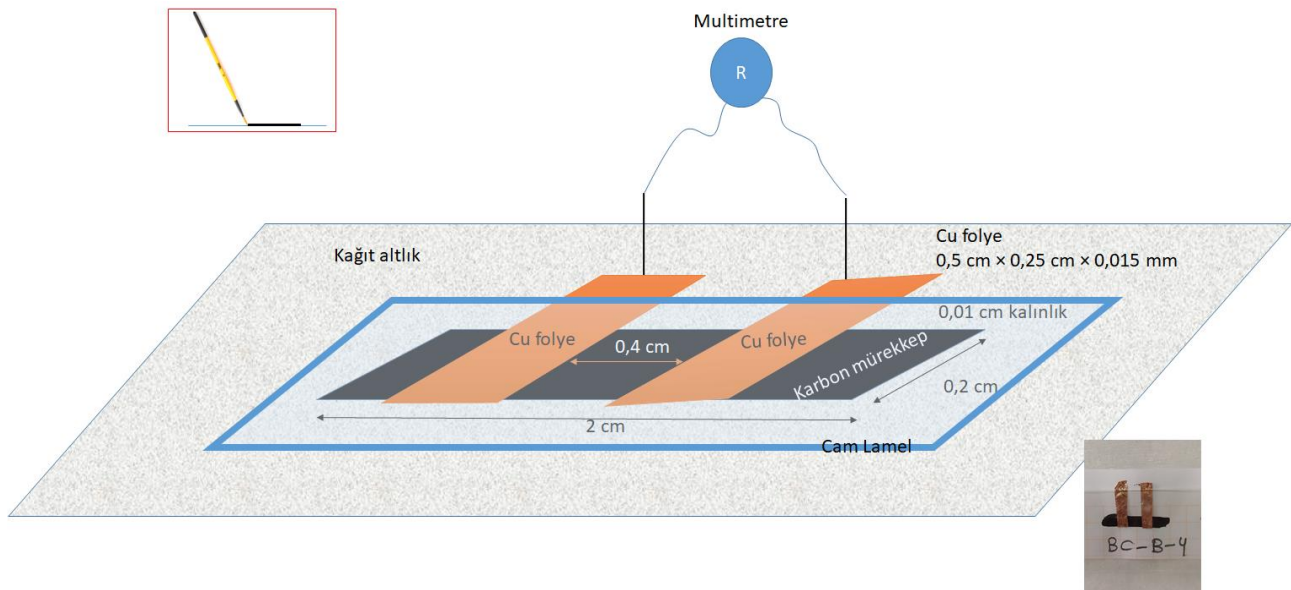
cm' dir. Kâğıt altlık üzerinde kuruyan mürekkeplerin ortalama kalınlıkları bir kumpas ile ~0,01 cm olarak ölçülmüştür. Kâğıt altlık üzerine yerleştirilmiş mürekkep numunelerinin dirençleri bir multimetre (TT T-ECHNI-C VC97) yardımı ile IEC Standard 93 (VDE 0303, Part 30) metoduna göre Şekil 1'de gösterilen düzeneğe ile belirlenmiştir (Gomez vd. 2016). Cam bir lamel üzerine yaklaşık 0,4 cm aralıkta 0,5 cm × 0,25 cm × 0,015 mm boyutlarında iki adet bakır folye bir yapıştırıcı yardımı ile yapıştırılmıştır. Kağıt üzerindeki sürülmüş karbon içeren mürekkep, bakır folye ile temas edecek şekilde, lamel bu kısmın üzerine yerleştirilmiştir. Düzeneğin üzerine yaklaşık 3 kg'lık bir ağırlık konularak düzeneğe sabitlenmiştir. Bakır folyenin karbon numunenin dışına taşan kısımları multimetre kontakt noktaları olarak kullanılmış ve multimetre ile dirençler (ρ) belirlenmiştir. Elektriksel iletkenlikler ($1/\rho$) ise Eşitlik 1'e göre hesaplanmıştır;

$$\rho = R \frac{d \times a}{b} \quad (1)$$

burada ρ ; direnç (Ωcm), R ; multimetrede okunan direnç (Ω), d ; karbon film kalınlığı (0,01 cm), a ; bakır kontaktın karbon numune üzerindeki uzunluğu (0,2 cm), b ; ise bakır kontaktlar arasındaki mesafedir (0,4 cm).

3. Bulgular ve Tartışma

Çay atıkları biyokütlesinden türetilen karbon numuneler ve karşılaştırma materyali olarak grafit kullanılarak PEDOT:PSS iletken polimeri ile hazırlanan ve kâğıt altlık üzerine çizgi fırçası ile sürülen numunelerin multimetre ile ölçülen direnç ve hesaplanan iletkenlik değerleri ($1/\rho$) Tablo 1'de verilmiştir.



Şekil 1. Numunelerin dirençlerinin belirlenmesi için hazırlanan düzeneğin.

Tablo 1. Mürekkep olarak sürülen numunelerin direnç ve iletkenlik değerleri

Numune	$R(k\Omega)$	$\rho(\Omega cm)$	$1/\rho(S/cm)$
Kağıt	-	-	-
Pedot:PSS	-	-	-
Grafit mürekkebi	15	0,08	13,00
BC-Fe mürekkebi	25×10^3	125	0,01
BC-Fe-Y mürekkebi	56	0,28	3,58
BC-Fe-Y-KOH2 mürekkebi	3×10^3	15	0,07
BC-B-Y mürekkebi	2×10^3	10	0,10

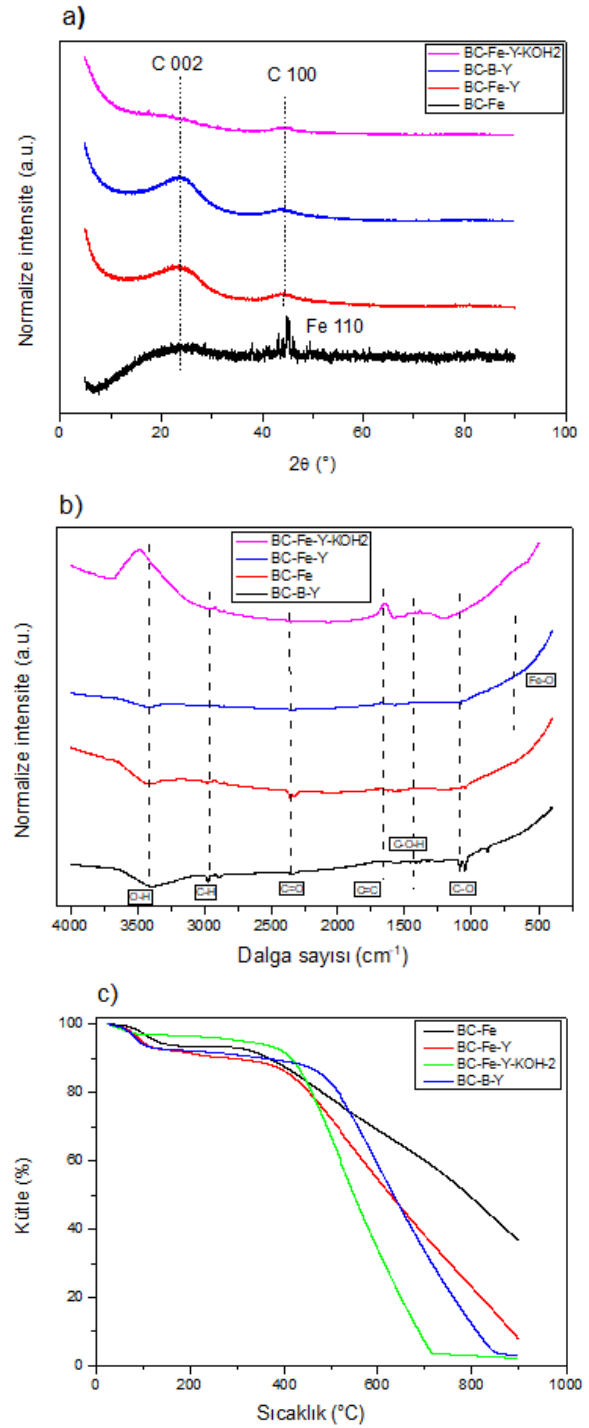
Kağıt altlık yalıtkan olarak dikkate alınmıştır. Karbon dolgu maddesi olmayan PEDOT:PSS iletken polimerinin çizgi fırçası ile kağıt üzerine çizilmiş hali, "mavi suluboya" gibidir ve kağıt üzerinde multimetrik bir iletkenlik ölçülebilecek formda değildir. Karbonun PEDOT:PSS iletken polimerde dolgu maddesi olarak kullanılması, yazdırılabilirliğin yanı sıra iletkenlik uygulamaları için özelliklerin maksimize edilmesini de sağlar.

PEDOT:PSS iletken polimeri ile dolgu maddesi olarak çay atığı biyokütlesinden türetilen karbonize materyaller ve karşılaştırma için grafit karbonu kullanılarak hazırlanan mürekkeplerin kağıt altlık üzerine çizgi fırçası ile sürülmüş düzeneklerinin ölçülen dirençleri; BC-Fe > BC-Fe-Y-KOH2 > BC-B-Y > BC-Fe-Y > Grafit şeklindedir. Dolayısıyla mürekkeplerin iletkenlikleri de tersi sıradadır; BC-Fe < BC-Fe-Y-KOH2 < BC-B-Y < BC-Fe-Y < Grafit. Elektriksel iletkenliği en yüksek çizilmiş mürekkep, biyokütleden türetilen karbonize materyale göre çok daha fazla düzenli kristal yapıya sahip grafitin dolgu maddesi olarak kullanıldığı mürekkeptir (13 S/cm). Grafit, bilindiği üzere karbon oranı yüksek düzenli kristal yapıya sahip bir karbon materyaldir. Grafit referans alındığında 3,58 S/cm iletkenliğe sahip BC-Fe-Y karbonize materyalinin kullanıldığı mürekkepteki karbonize materyalin yapısının diğer karbonize materyallere göre yüksek performansa doğru daha fazla geliştiği söylenebilir. Literatürde BC-Fe-Y materyalinden yarı iletken materyallerinin geliştirilebileceği gösterilmiştir (Akgül vd., 2024). Yarı iletkeneye doğru geliştirilebilen materyalin tam iletkenliğe doğru yapısal geliştirilme potansiyeli olacaktır.

Burada BC-Fe-Y mürekkebinin elektriksel iletkenliği, diğer katalitik grafitizasyon ajanı H_3BO_3 ile piroliz edilen ve asit ile yıkanan BC-B-Y karbonize materyali ile hazırlanan mürekkebinin elektriksel iletkenliğine göre daha yüksektir. Bu da $FeCl_3$ grafitizasyon ajanının yapısal düzenlemede H_3BO_3 'e göre daha etkili olduğunu gösterebilir.

Çay atıkları biyokütlesinden türetilen karbonize materyallerin detaylı yapısal karakterizasyonları literatürde bulunabilir (Karamustafa vd. 2022). Ancak

burada da materyallerin XRD, FTIR ve TGA analizleri tekrar Şekil 2'de verilmektedir.

**Şekil 2.** Çay atığı biyokütlesinden türetilen karbonize materyallerin a)XRD, b)FTIR, c)TGA analizleri

Türetilen bu materyaller saf karbon değildir; amorf yapıdadırlar (XRD) ve COOH, CO, OH gibi yüzey fonksiyonel gruplarınca zengindirler (FTIR). Biyokütle genel olarak selüloz, hemiselüloz, lignin, su, ve daha başka diğer içeriklerden (yağ, mineral, protein...) oluşur. Piroliz sırasında ilk olarak nem ve uçucular biyokütleyi terk eder, artan sıcaklıkla biyokütlenin içerdiği selüloz, hemiselüloz ve lignin yapısal değişime ve bozunmaya uğrar. Karbonize materyalde karbon içeriği yükselir, ancak halen yapısal

olarak oksijen ve diğer elementlerin yanında bazı mineralleri de içerir. Katalitik piroliz ile karbon yapıları, katalitik olmayan pirolize göre daha düşük sıcaklıklarda düzenli yapıya doğru gelişir.

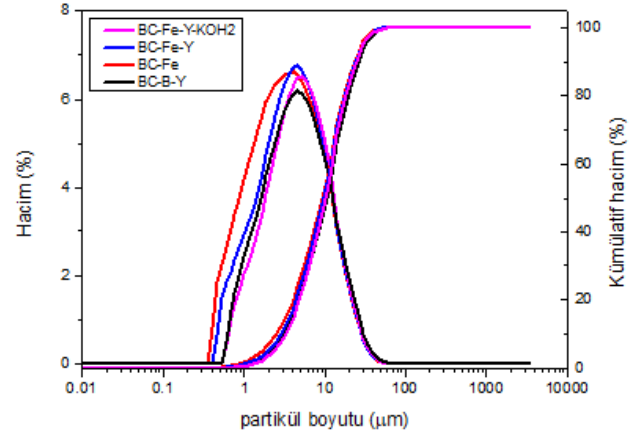
Piroliz ile elde edilen materyalde oksijen içeren gruplar, direnç oluşturmaktadır. Diğer numunelere göre BC-Fe-Y numunesinin direnç oluşturan yüzey fonksiyonel gruplarınca kısmen daha fakir olduğu gözlenmiştir. Bu da BC-Fe-Y mürekkebinin kısmen yüksek iletkenliğini açıklayabilir.

Lignoselülozik bir bitki olarak çay, selüloz, hemiselüloz, lignin, flavanoidler, alkaloidler, ve mineraller gibi bileşenlerden oluşur (Debnath vd., 2021). İçilebilir çay üretimi sonrası fabrikalarda oluşan çay atıklarının içeriği de uygulanan proseslere göre değişiklik göstermektedir. Bu çalışmada kullanılan ve piroliz ile karbonize materyale dönüştürülen fabrika çay atıklarının elemental içeriği %45 C, %6 H, %3 N ve %46 O, %70 uçucular şeklindedir (Akgül vd., 2019). Mineral olarak K, Ca, Mg, P, Fe oksitler gibi içerikler belirlenmiştir. 900 °C'ye kadar hava ortamında yapılan TGA analizleri sonucuna göre mineral içerikleri BC-Fe ve BC-Fe-Y için 36 ve 8%, BC-Fe-Y-KOH ve BC-B-Y için <3% olarak belirlenmiştir. Asit yıkama ile numunelerin mineral içerikleri çoğunlukla uzaklaştırılabilmektedir. BC-Fe numunesinde demir oksitler (FexOy) bulunduğundan (Akgül vd. 2020) BC-Fe mürekkebinin direnci en yüksek, iletkenliği en düşük olmuştur.

Çay atıkları biyokütlesinden türetilen BC-Fe ve BC-Fe-Y, BC-Fe-Y-KOH ve BC-B-Y karbonize materyallerin BET yüzey alanları sırasıyla 67 m²/g, 579 m²/g, 1317 m²/g ve 294 m²/g olarak belirlenmiştir (Karamustafa vd., 2022). Burada BC-Fe-Y numunesinin KOH aktivasyonu ile karbonize materyalin yüzey alanı 579 m²/g'dan 1317 m²/g'a kadar gelişmesine rağmen BC-Fe-Y-KOH mürekkebinin elektriksel iletkenliği BC-Fe-Y mürekkebine göre çok düşük seviyede kalmıştır (0,07 S/cm). Bunun nedeni BC-Fe-Y numunesi içerisindeki düzenli yapıların KOH aktivasyonu ile muhtemel çökmesi olarak açıklanabilir. Hatta KOH ile aktivasyon, materyalin oksidasyonunu artırmış olabilir ki BC-Fe-Y-KOH2 materyali için FTIR analizinde daha güçlü bir OH piki gözlenmiştir.

Şekil 3'de çay atığı biyokütlesinden geliştirilen karbonize materyallerin parçacık boyut dağılımları verilmektedir. Buna göre materyallerin parçacık boyutları 1-100 µm aralığında, hacimce %6-7 kümülatif hacim olarak ise ~%90 orana sahiptirler. Diğer yandan toz grafit ise yüksek oranlarda karbon içerir ve öğütülme metoduna bağlı olarak nanometre boyutlarında homojen parçacık dağılımına sahip olabilir. Grafitteki nanometre boyutlu homojen parçacık dağılımı ve kristal yapı, amorf yapıdaki

biyokütleden geliştirilen karbona göre elektrik iletimini çok daha ileri düzeylerde sağlamaktadır. Bu çalışmada, çay atığı biyokütlesinden geliştirilen karbonize materyallerde bir başlangıç olarak görülen yapısal düzenlenme nano boyutlara doğru parçacıkların gelişmesi ve bu partüküllerin hacminin artırılması ile elektriksel iletken dolgu materyali olarak grafitte doğru bir performans gösterecektir.



Şekil 3. Çay atığı biyokütlesinden türetilen karbonize materyallerin partikül boyut dağılımları

4. Sonuçlar

Yazdırılabilir elektrik/elektronik teknolojisine katkısı olan elektriksel iletken karbon mürekkepler, yüksek performans karbon materyallerin elektriksel iletken polimer içerisinde dispersiyonu ile hazırlanır. Bu amaçla, bu çalışmada yenilenebilir, sürdürülebilir, ekonomik ve çevreci tek karbon kaynağı olan biyokütleden iletken karbon mürekkep hazırlanmasına yönelik bir çalışma gerçekleştirilmiştir. Atıl durumda olan, yakılarak veya çevreye atılarak bertaraf edilmeye çalışılan, bu yolla da yok edilen, yerel ve milli biyokütle enerji kaynağı olan endüstriyel çay atıkları biyokütlesinden türetilen karbonize materyaller ile iletken mürekkep geliştirilip geliştirilemeyeceği incelenmiştir.

Yapılan çalışmada FeCl₃ grafitizasyon ajanı varlığında çay atıkları biyokütlesinin katalitik pirolizi ile türetilen karbonize materyalin (BC-Fe-Y) kullanılması ile hazırlanan mürekkebin 3,58 S/cm elektriksel iletkenlik değeri gösterdiği belirlenmiştir. Grafit ile hazırlanan mürekkebe (13 S/cm) göre düşük bir elektriksel iletkenlik değeri olsa da çay atıkları biyokütlesinden türetilen karbonize materyalin elektriksel iletken karbon mürekkep geliştirilmesine doğru dolgu materyali olarak kullanılması potansiyeli olduğu görülmüştür.

Daha ileri çalışmalarla bu iletkenlik değeri geliştirilebilir ve yığın olarak elektriksel iletken karbonize materyal ve karbon mürekkepler ve buna dayalı esnek ve yazdırılabilir

teknolojik elektrik/elektronik aygıtlar ekonomik olarak çay atıkları biyokütlesinden geliştirilebilir.

Etik Standartlar Bildirgesi

Yazarlar tüm etik standartlara uyduklarını beyan ederler.

Bu makale 17-18 Ocak 2024 tarihleri arasında Antalya/Türkiye'de düzenlenen "5. Bioenergy Symposium" adlı etkinlikte sözlü bildiri olarak sunulmuştur. Özeti "Development of Electrically Conductive Ink with Carbon Derived from Tea Waste Biomass" başlığıyla konferans özet kitabında yayımlandı. Bu çalışma geliştirilmiş bir versiyonudur.

Bu çalışmada kullanılan karbonize materyaller; Doç. Dr. Gökçen Akgül danışmanlığında Ayşenur Karamustafa tarafından 07/01/2021 tarihinde tamamlanan "Bor katkılı ve biyokütle temelli karbon süperkapasitör enerji depolama malzemelerinin geliştirilmesi" başlıklı yüksek lisans (Tez no: 10376647) çalışmasında geliştirilen materyallerin bir kısmını oluşturmaktadır. Tez ile ilgili sonuçlar (türetilen materyallerin karakterizasyonları ve enerji depolama kapasiteleri), bu çalışma içerisinde de bahsedilen ve referans olarak alınan "Karamustafa vd., 2022" makalesinde verilmiştir. Bu çalışmada, referans makalede belirtilen bir kısım karbonize materyallerin, elektriksel iletken mürekkep dolgu materyali olarak kullanılabilirliği, Doç. Dr. Gökçen Akgül tarafından incelenmiştir.

Yazarlık Katkı Beyanı

Yazar 1: Bu çalışma tüm kısımları ile yazar Gökçen Akgül tarafından gerçekleştirilmiştir.

Çıkar Çatışması Beyanı

Yazarların bu makalenin içeriğiyle ilgili olarak beyan edecekleri hiçbir çıkar çatışması yoktur.

Verilerin Kullanılabilirliği

Bu çalışma sırasında oluşturulan veya analiz edilen tüm veriler, yayınlanan bu makaleye dahil edilmiştir.

5. Kaynaklar

Ahmed S. R., Susila, P.A., 2022. Direct writing of electronic circuits using functionalised multi-walled carbon nanotubes and polyvinyl alcohol conductive ink. *Advances in Materials and Processing Technologies*, **8(3)**, 2496-2509. <https://doi.org/10.1080/2374068X.2021.1913325>

Akgül, G., Bıçakçı, S.N., 2020. Optical and electrical properties of refined carbon derived from industrial tea waste. *Materials Research Express*, **7 (4)**, 3–12. <https://doi.org/10.1088/2053-1591/ab8995>

Akgül, G., Maden, T.B., Diaz, E., Moreno Jiménez, E., 2019. Modification of tea biochar with Mg, Fe, Mn and Al salts for efficient sorption of PO₄³⁻ and Cd²⁺ from aqueous solutions. *Journal of Water Reuse and Desalination*, **09.1**, 57-66. <https://doi.org/10.2166/wrd.2018.018>

Akgül, G., Tomakin, M. ve Erkaya, H.H., 2024. Semi-conductive carbon from industrial tea waste biomass for a p-n junction. *Biomass Conversion and Biorefinery*, <https://doi.org/10.1007/s13399-024-05413-8>

Bukhari, Q.U.A., Silveri, F., Pelle, F.D., Scroccarello, A., Zappi, D., Cozzoni, E., ve Compagnone, D., 2021. Water-phase exfoliated biochar nanofibers from

eucalyptus scraps for electrode modification and conductive film fabrication. *ACS Sustainable Chemical Engineering*, **9**, 13988–13998. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.1c05893>

Chen, T., Yeh, Y., Liao, Y., Yeh, Y., and Liao, Y., 2018. Healable and foldable carbon nanotube/wax conductive composite. *ACS Applied Materials & Interfaces*, **10**, 24217–24223. <https://doi.org/10.1021/acsami.8b08310>

Debnath, B., Haldar, D., Purkait, M.K., 2021. Potential and sustainable utilization of tea waste: A review on present status and future trends. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, **9**, 106179. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.106179>

Deng, J., You, Y., Sahajwalla, V., ve Joshi, R.K., 2016. Transforming waste into carbon-based nanomaterials. *Carbon*, 105–115. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2015.09.033>

Destyorini, F., Irmawati, Y., Hardiansyah, A., Widodo, H., Yahya, I. N. D., Indayaningsih, N., Yudianti, R., Hsu, Y. I., ve Uyama, H., 2021. Formation of nanostructured graphitic carbon from coconut waste via low-temperature catalytic graphitization. *Engineering Science and Technology, an International Journal*, **24(2)**, 514–523. <https://doi.org/10.1016/j.jestch.2020.06.011>

Dong, X., He, L., Liu, Y., and Piao, Y., 2018. Preparation of highly conductive biochar nanoparticles for rapid and sensitive detection of 17β-estradiol in water. *Electrochimica Acta*, **292**, 55–62. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2018.09.129>

Dou, J., Tang, L., Mou, L., Zhang, R., Jiang, X., 2020. Stretchable conductive adhesives for connection of electronics in wearable devices based on metal-polymer conductors and carbon nanotubes. *Composites Science and Technology*, **197**, 108237. <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2020.108237>

Gomes, L., Branco, A., Moreira, T., Feliciano, F., Pinheiro, C., and Costa, C., 2016. Increasing the electrical conductivity of electrochromic PEDOT : PSS films – A comparative study. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, **144**, 631–640. <http://dx.doi.org/10.1016/j.solmat.2015.10.001>

Javey, A. ve Dai, H., 2006. Carbon Nanotube Electronics. 19th International Conference on VLSI Design held jointly with 5th International Conference on Embedded Systems Design (VLSID'06), Hyderabad, India, 6 pp <https://doi.org/10.1109/VLSID.2006.57>

Karamustafa, A., Sözer, S., Oskay, K.O., Buldu-Aktürk, M., Erdem, E., and Akgül, G., 2022. Improving the electrochemical energy storage capacity of the renewable carbon derived from industrial tea waste. *Russian Journal of Electrochemistry*, **58 (9)**, 844–854. <https://doi.org/10.1134/S1023193522090099>

- Marinovic, A., Kiat, L. S., Dunn, S., Titirici, M., ve Briscoe, J., 2017. Carbon-nanodot solar cells from renewable precursors. *ChemSusChem*, **10(5)**, 1004-1013.
<https://doi.org/10.1002/cssc.201601741>
- Mugadza, K., Stark, A., Ndungu, P.G., Nyamori, V.O., 2020. Synthesis of carbon nanomaterials from biomass utilizing ionic liquids for potential application in solar energy conversion and storage. *Materials*, **13(18)**, 3945.
<https://doi.org/10.3390/ma13183945>
- Osman, A.I., Farrell, C., Al-Muhtaseb, A.H., Harrison, J. ve Rooney, D.W., 2020. The production and application of carbon nanomaterials from high alkali silicate herbaceous biomass. *Scientific Reports*, **10**, 2563.
<https://doi.org/10.1038/s41598-020-59481-7>
- Prekodravac, J.R., Kepić, D.P., Colmenares, J.C., Giannakoudakis, D.A., and Jovanović, S.P., 2021. A comprehensive review on selected graphene synthesis methods: from electrochemical exfoliation through rapid thermal annealing towards biomass pyrolysis. *Journal of Materials Chemistry C*, **9 (21)**, 6722–6748.
<https://doi.org/10.1039/D1TC01316E>
- Qin, Y., Ouyang, X., Lv, Y., Liu, W., Liu, Q., Wang, S., 2023. A review of carbon-based conductive inks and their printing technologies for integrated circuits. *Coatings*, **13**, 1769.
<https://doi.org/10.3390/coatings13101769>
- Ouyang, D., Hu, L., Wang, G., Dai, B., Yu, F., ve Zhang, L., 2021. A review of biomass-derived graphene and graphene-like carbons for electrochemical energy storage and conversion. *New Carbon Materials*, **36(2)**, 350–372.
[https://doi.org/10.1016/s1872-5805\(21\)60024-0](https://doi.org/10.1016/s1872-5805(21)60024-0)
- Suganuma, K., 2014. Introduction to Printed Electronics. Springer Briefs in Electrical and Computer Engineering Series, Springer New York, NY
<https://doi.org/10.1007/978-1-4614-9625-0>
- Wang, Y., Zhang, D., Deng, J., Zhou, F., Duan, Z., Su, Q., ve Pang, S., 2019. Mosquito ' s compound eyes as inspiration for fabrication of conductive superhydrophobic nanocarbon materials from waste wheat straw. *ACS Sustainable Chemical Engineering*, **7(4)**, 3883–3894.
<https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.8b04906>
- Zhou, Z., Zhang, H., Liu, J., Huang, W., 2021. Flexible electronics from intrinsically soft materials. *Giant*, **6**, 100051.
<https://doi.org/10.1016/j.giant.2021.100051>

Nadir Toprak Elementi İlaveli ZK60 (Ca/Ag) Alaşımlarının Korozyon Özelliklerinin İncelenmesi

*Makale Bilgisi / Article Info

Alındı/Received: 17.06.2024

Kabul/Accepted: 03.11.2024

Yayımlandı/Published: xx.xx.xxxx

Investigation of Corrosion Properties of ZK60 (Ca/Ag) Alloys with Rare Earth Element Addition

Levent ELEN^{1*}, Deniz ERGİN², Yunus TÜREN³

¹ Karabük Üniversitesi, TOBB Teknik Bilimler Meslek Yüksekokulu, Makine ve Metal Teknolojileri Bölümü, Karabük, Türkiye

² Karabük Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü, Karabük, Türkiye

³ Necmettin Erbakan Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Makine Mühendisliği Bölümü, Konya, Türkiye



© Ayfon Kocatepe Üniversitesi

© 2025 The Authors | Creative Commons Attribution-NonCommercial 4.0 (CC BY-NC) International License

Öz

Bu çalışmada, ZK60 alaşımlarının farklı oranlarda (ağ. %0,5–1) ilave edilen nadir toprak elementleri (Y, Nd ve Ce) ile sabit oranda (ağ. %0,5) ilave edilen elementlerin (Ca, Ag) ve ekstrüzyon uygulamasının mikroyapı ve korozyon özellikleri üzerine etkisi incelenmiştir. Ekstrüzyon işlemi, 270 °C’de, 0,3 m/s hızda ve 2,24:1 oranında yapılmıştır. Korozyon testleri Hank solüsyonu içerisinde ve 36 °C’de yapılmıştır. Faz analizi sonucunda ZK60 alaşımlarının mikroyapısında ana matris (α -Mg) fazının yanı sıra yapıda ve Zn₂Zr MgZn₂ intermetalik fazlar tespit edilmiştir. Nadir toprak elementi içeren ZK60-0,5E ile ZK60-1E alaşımlarının yapısında ise bu fazlara ek olarak Mg₅₄Ag₁₇, Mg₃Y₂Zn₃ ve Mg₄₁Nd₅ fazlarının varlığı tespit edilmiştir. Ayrıca nadir toprak elementi ilavesi ile tane yapılarının incelendiği ve ikincil faz partiküllerinin arttığı gözlemlenmiştir. ZK60 alaşımına uygulanan potansiyodinamik korozyon testleri neticesinde korozyon hızının oldukça yüksek olduğu, nadir toprak element ilaveleri ile oluşturulmuş olan ZK60-0,5E ve ZK60-1E alaşımlarda korozyon direncinin arttığı ve korozyon hızlarının da yavaşladığı görülmüştür.

Abstract

In this study, the ZK60 alloy was prepared with rare earth elements (Y, Nd and Ce) added at different composition (0.5–1 wt%) and elements (Ca, Ag) added at a fixed composition (0.5 wt%) and extrusion. The effect of its application on microstructure and corrosion properties was examined. The extrusion process was carried out at 270 °C, at a speed of 0.3 m/s and at a ratio of 2.24:1. Corrosion tests were performed in Hank’s solution at 36 °C. As a result of phase analysis, in addition to the main matrix (α -Mg) phase, Zn₂Zr and MgZn₂ intermetallic phases were detected in the microstructure of the ZK60 alloy. In addition to these phases, the presence of, Mg₄₁Nd₅, Mg₃Y₂Zn₃ and Mg₅₄Ag₁₇ phases was detected in the structure of ZK60-0.5E and ZK60-1E alloys containing rare earth elements. Additionally, it was observed that the grain structures became thinner and the secondary phase particles increased with the addition of rare earth elements. Potentiodynamic corrosion tests conducted on the ZK60 alloy revealed that the corrosion rate was rather high. Additionally, the ZK60-0.5E and ZK60-1E alloys made with rare earth element additions showed increased corrosion resistance and slower corrosion rates.

Anahtar Kelimeler: Mg alaşımları; ZK60; Mikroyapı; Korozyon.

Keywords: Mg alloys; ZK60; microstructure; corrosion.

1. Giriş

Magnezyum (Mg), insan vücudundaki metabolik aktivitelerinde yer alan, kemik dokularında doğal olarak bulunan temel bir elementtir ve ayrıca RNA ve DNA yapılarını stabilize eden çeşitli enzimler için bir kofaktördür (Staiger vd. 2006; Song ve Song 2007). Mg alaşımları, fizyolojik ortamda uygun biyobozunurluğa sahiptir ve yeni kemik oluşumunu destekler (Witte vd. 2006). Ayrıca insan kemiği değerlerine yakın düşük yoğunluk (1,7-2 g/cm³) ve iyi elastiklik (41-45 GPa) gibi mükemmel mekanik özellikleri nedeniyle, Mg alaşımları dünya çapında büyük ilgi görmüştür (Staiger vd. 2006; Zhou vd. 2011). Bu alaşımlar içerisinde, biyolojik olarak parçalanabilen ve implant malzemesi olarak kabul edilmiş umut vaat eden Mg-Zn-Zr alaşımları, üstün mekanik

özelliklere ve sito-uyumluluğa sahiptir (Huan vd. 2010; Gu vd. 2011).

Ayrıca bazı Mg alaşımları klinikte insan hastalıklarını tedavi etmek için kullanılmıştır (Windhagen vd. 2013; Kang vd. 2017). Ancak, geniş klinik uygulamalarını sınırlayan en önemli faktör, yüksek bozunma oranına sahip olmalarıdır. Mg ile yüzeyinde meydana gelen oksit tabakanın bağıl hacim oranları birden küçük olması halinde, malzeme yüzeyinde gözenekli ve kararsız bir tabakanın oluşumuna neden olmaktadır (Kelen 2023). Bu gözenekli ve kararsız yapı yüksek bozunmayı teşvik eder. Yüksek bozunma oranı, mekanik bütünlüğün kaybına ve bunun sonucunda implantın erken başarısızlığına neden olur (Zainal Abidin vd. 2011; Frankel vd. 2013; Wu vd. 2013; Chen vd. 2018). Daha da önemlisi hızlı bozunmayla

üretilebilir hidrojen çok hızlı salınır ve bu da insan vücudu tarafından emilemediği için doku nekrozuna neden olur (Staiger vd. 2006; Song ve Song 2007). İnsan vücut sıvıları gibi klorür içeren çözeltilerde saldırıya ve meydana gelen korozyona karşı hassas olan Mg bazlı malzemelerin, florür dönüştürme kaplaması (Song 2005), alkali ısıl işlem (Li vd. 2004) ve mikro ark oksidasyonu (Cui vd. 2015) dahil olmak üzere korozyon direncini artırmak için daha önceden bazı yaklaşımlar geliştirilmiştir (Jiang vd. 2016). Ancak korozyon direnci için daha fazla gelişime ihtiyaç duyduğu ortaya çıkmıştır. Bunun üzerine bazı araştırmacılar (Ding vd. 2014; Zhang vd. 2015; Guan vd. 2016; Trivedi vd. 2016; Li vd. 2018; ERGİN vd. 2021) tarafından, özellikle nadir toprak elementlerinin eklenmesi, Mg alaşımlarının mekanik özelliklerini ve bozunma direncini iyileştirmek için etkili yöntem olduğu ortaya koyulmuştur. Bununla birlikte (Xiong vd. 2020) çalışmasında, ZK60 ekstrüde edilmiş Mg alaşımının ekstrüzyon yönü boyunca ön sıkıştırma deformasyonu (%3 ve 9 oranında) gerçekleştirmiştir. Çalışma sonucunda %9 oranında sıkıştırma işlemi görmüş alaşımın korozyon direncinin, ekstrüde edilmiş ZK60 ve %3 oranında sıkıştırma işlemi görmüş alaşıma kıyasla en yüksek değerde olduğunu rapor etmiştir. Ayrıca (Jia vd. 2020) yapmış oldukları çalışmada, yüzey özelliklerini iyileştirmek ve biyomedikal magnezyumun SBF (simüle edilmiş vücut sıvısı) içinde kontrollü bozunmasını karşılamak için, ZK60 magnezyum üzerine 1×10^{16} ila 5×10^{16} iyon cm^{-2} aralığında farklı dozlarda ve 40 kV hızlanma voltajıyla Zr iyon implantasyonu gerçekleştirmiştir. Sonuç olarak ZK60 alaşımının korozyon direncinin, Zr iyonu ile daha da etkili bir şekilde geliştirilebilir olduğunu rapor etmiştir. Bir başka çalışmada ise (Su vd. 2022), toz metalurjisi işlemi kullanılarak iki numune (Mg, Zn ve Zr (ZK60) alaşımından ve ZK60/10HA kompozitinden oluşan bir magnezyum alaşımı) üreterek SBF'de korozyon özellikleri incelemiştir. Sonuçlara göre ZK60'ın korozyon akım yoğunluğu ZK60/10HA'dan 3,2 kat daha yüksek olduğu rapor edilmiş ve HA ile ZK60 alaşımlarının korozyon özelliklerinin geliştirilebileceği bildirilmiştir.

Bu nedenle çalışmamızda, farklı oranlarda Neodimyum (Nd), İtiryum (Y) ve Seryum (Ce) nadir toprak elementleri (REE)'nin yanı sıra, antibakteriyel özelliğe sahip Gümüş (Ag) (Tie vd. 2013), insan kemiğinin önemli bir bileşeni olarak ve de kemik gelişimini hızlandıran etkiye sahip Kalsiyum (Ca) (Li vd. 2016) elementleri ilave edilerek ekstrüzyon işlemi uygulanmış yeni tip Mg alaşımı üretimi amaçlanmıştır. Genel olarak literatürde, yalnızca REE ilave edilmiş Mg-Zn-Zr-xREE alaşımlar göze çarpmaktadır. Dolayısıyla literatürde REE'nin yanı sıra Zr içeren Mg alaşımları (ZK serisi) diğer alaşımlara kıyasla biyomalzeme

için uygun bir bileşime sahip olduğu vurgulanmıştır. Ayrıca daha fazla geliştirilmesi gerektiği raporlanmıştır. Mg'un korozyonu üzerine araştırmacılar tarafından birtakım çalışmalar yapılmıştır. Örneğin (Kelen vd. 2022) yapmış oldukları çalışmada Tek eksenli sıcak presleme tekniği ile ürettikleri %5-%25 hacimsel oranlarda TiNi içeren Mg matrisli kompozit malzemelerin korozyon davranışlarının incelenmiştir. Fakat artan takviye miktarı ile birlikte kompozitlerin korozyon potansiyeli (E_{cor}) ve korozyon akım yoğunluğu (I_{corr}) değerlerinin de arttığını rapor etmiştir. Bir başka çalışmada ise (Djebbari vd. 2022) ZW21 alaşımlarının korozyon özellikleri incelenmiştir. Çalışma sonucunda ise daldırma korozyon testlerinde ZW21 alaşımının yüzeyinde zamana bağlı olarak oksit film tabakası oluştuğu ve korozyon hızının da buna bağlı olarak yavaşladığı bildirilmiştir. Bir diğer çalışmada (Turen and Elen 2023) ise, REE, Zn ve Ca element ilaveli Mg-Ag alaşımlarının Hank's sıvısında korozyon ve buna bağlı bozunma özellikleri incelenmiştir. Çalışmanın neticesinde, in vitro testlerin sonucu olarak döküm alaşımlarında daha büyük çukurlaşmaların gözlemlendiği, ekstrüde alaşımlarda ise daha küçük ve daha sığ korozyon çukurlarının gözlemlendiği rapor edilmiştir. Literatürde göze çarpan bir diğer çalışmada (Ünal ve Gören 2024) ise, dökme ve ekstrüzyon ZM21 alaşımına REE ve Ca element ilavesi yapılarak korozyon özellikleri incelenmiştir. Çalışma sonunda Ca elementinin döküm alaşımları için korozyon dayanımlarında artış sağladığı rapor edilmiştir. Ancak REE dışında farklı element ilavesi ile Mg alaşımlarının korozyon özelliklerinin geliştirilmesine yönelik çalışmalar çok azdır. Literatürde önemli bir eksiklik olarak düşünülen bu durum dolayısıyla çalışmamızda, ekstrüde edilmiş Mg-Zn-Zr-(Y/Nd/Ce)-(Ag/Ca) alaşımlarının mikroyapı ve yapay vücut sıvısı içerisinde korozyon özellikleri incelenmiştir.

2. Materyal ve Metot

DeneySEL çalışmalarda kullanılan %99,9 saflıkta Zn ve Mg elementleri ile Mg-%25Ca, Mg-%30Y, Mg-%20Nd, Mg-%20Ce master alaşımları ve %99,9 saflıkta Ag elementi sırası ile Bilginoğlu Endüstri firması, Nanografi Nano Teknoloji A.Ş. firması ve 4D Makine ve Teknoloji firmasından temin edilmiştir. Hank's sıvısı ise Biored firmasından temin edilmiştir. Alaşımların üretiminde atmosfer kontrollü indüksiyon ocağı kullanılmıştır. Döküm öncesi sıvı metal 750 °C sıcaklığa getirilmiştir. Dökümler, 250 °C (± 5 °C)'ye ısıtılmış çelik kalıp içerisine ve gaz ($\text{CO}_2 + \%1\text{SF}_6$) koruması altında yapılmıştır.

Döküm alaşımların kimyasal bileşimleri, Rigaku ZSX Primus II marka cihaz kullanılarak X-ışınları Floresans (XRF) yöntemi ile belirlenmiştir. Analizden elde edilen sonuçlar Çizelge 1'de sunulmuştur.

Çizelge 1. Alaşımların kimyasal analiz sonuçları.

Alaşım	Kod	Kimyasal Kompozisyon, (ağ. %)								
		Mg	Zn	Zr	Y	Nd	Ce	Ag	Ca	Mn
ZK60	ZK60	Kal.	5,66	0,48	–	–	–	–	–	0,04
ZK60+(%0,5)YNdCe	ZK60-0,5E	Kal.	5,54	0,44	0,41	0,40	0,39	0,41	0,53	0,04
ZK60+(%1)YNdCe	ZK60-1E	Kal.	5,51	0,23	0,60	0,85	1,03	0,42	0,32	0,04

Ekstrüzyon işlemi için 32 mm çapında ve 50 mm yüksekliğinde biyetler hazırlanmıştır. Biyetlere hidrolik pres altında 0,3 mm/sn basma hızında ve 270°C sıcaklıkta ekstrüzyon işlemi uygulanarak 20x20x105 mm ebatlarında ekstrüzyon numuneleri elde edilmiştir. Metalografik incelemeler için numuneler sırası ile 400, 600, 800, 1000,1200 ve 2500 grit SiC zımpara ile zımparalanmış ve ardından 1µm alümina süspansiyon ile saf su kullanılarak parlatma işlemi gerçekleştirilmiştir. Parlatma sonrası numuneler, 1 ml asetik asit, 1,2 gr picric asit, 2 ml H₂O ve 20 ml ethanol içeriğine sahip dağlama çözeltilisi içerisinde 5 sn süre ile dağlanmıştır. Daha sonra numunelerin optik mikroskopta (Nikon Epiphot marka) mikroyapıları incelenmiştir. Ayrıca Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) (Carl Zeiss Ultra Plus) ile ayrıntılı mikroyapı görüntülemeleri yapılarak SEM ve EDX analizleri yapılmıştır. Potansiyodinamik korozyon testleri, bilgisayar kontrollü ve Gamry PC4/300 mA potansiyostat/galvanostat özel yazılım programı aracılığıyla gerçekleştirilmiştir. Çalışma elektrodu test numunesi (bakalite alınmış numunenin çalışma yüzeyi 0,19 cm² alana sahipti), referans elektrot olarak doymuş kalomel elektrodu (SCE) ve karşı elektrot grafit çubuk kullanılmıştır. Testler hank solüsyonu içerisinde 36,5 °C sıcaklıkta, 1 mV.s⁻¹ tarama hızında ve -0,25 V +0,25 V aralığında gerçekleştirilmiştir. Daldırma korozyon testleri, Çizelge 2’de kimyasal bileşimi gösterilen Hank çözeltilisinde, 36,5°C’de gerçekleştirilmiştir. Her bir alaşımdan 10x10x10 mm boyutlarında üçer adet kübik numuneler kesilip hazırlanmıştır.

Çizelge 2. Hank solüsyonu kimyasal bileşimi.

Reaktifler	Bileşen (g/L)
NaCl	8.00
NaHCO ₃	0.35
KCl	0.40
KH ₂ PO ₄	0.60
MgCl ₂ .6H ₂ O	0.60
MgSO ₄ .7H ₂ O	0.06
CaCl ₂	0.14
Na ₂ HPO ₄	0.06
C ₆ H ₆ O.2H ₂ O (Glikoz)	1.00

Testler öncesi her bir numunenin sahip olduğu yüzey alanı hesaplanmış ve ilk kütle (test öncesi) ölçümleri ile son kütle (test sonrası) ölçümleri 0,001 mg hassasiyete sahip Precisa XB 220A marka hassas terazide tartılarak

yapılmıştır. Test zaman aralıkları 24, 48, 72 saat olmak üzere numunelerin hepsi, ayrı ayrı kaplarda ve toplamda 72 saat süresince eş zamanlı olarak Hank solüsyonuna daldırılmıştır. Daldırma testleri her bir alaşımdan üç adet numuneye uygulanmıştır. Numuneler için hazırlanmış olan Hank solüsyonu ortamlarının, deney öncesinde ve deney sonrasında, Hanna Instruments marka HI 83141 Portable Analog pH/ORP meter tipi cihaz ile pH ölçümleri yapılmıştır.

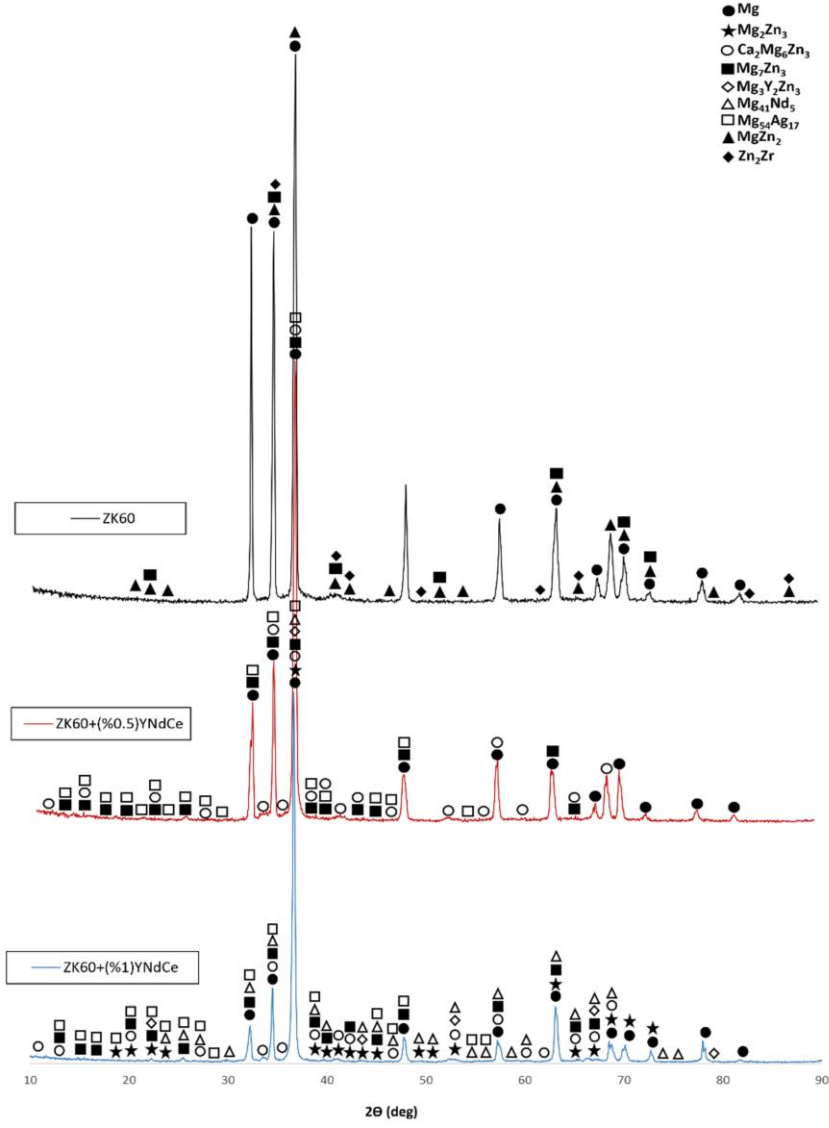
3. Bulgular

3.1. XRD sonuçları

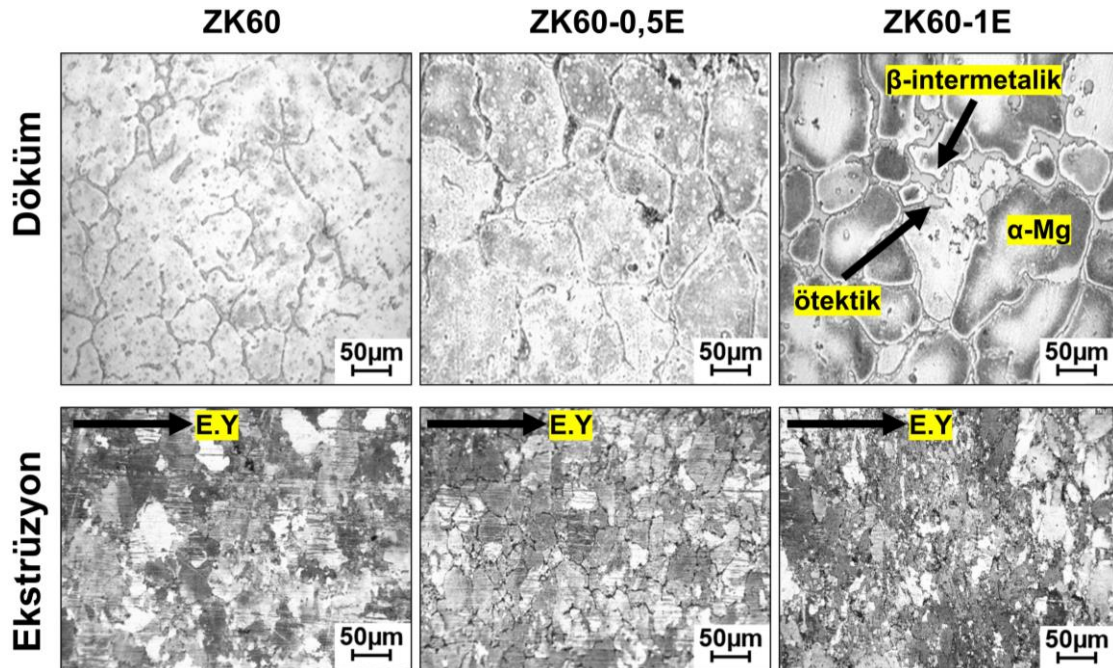
Döküm alaşımlarına ait XRD analizleri Şekil 1’de sunulmuştur. Analiz sonucunda alaşımların yapılarında ana matrisinin (α -Mg) yanı sıra Ca₂Mg₆Zn₃, Mg₂Zn₃, Mg₃Y₂Zn₃, Mg₇Zn₃, Mg₅₄Ag₁₇, Mg₄₁Nd₅, Zn₂Zr ve MgZn₂ fazları tespit edilmiştir. Literatürde (Zou vd. 2021) benzer fazların varlığından bahsetmiştir. (Lv vd. 2019) yaptıkları çalışmada ZK60 alaşımlarında MgZn₂ fazının daha domine bir şekilde ortaya çıktığını bildirmiştir. (Zhou vd. 2012) ise ağ. %2 oranında Nd ilave edilmiş Mg-Zn-Nd-Y-Zr ekstrüzyon alaşımında ikincil faz olarak ve ince yapıda Mg₄₁Nd₅ fazını bildirmiştir. Ayrıca (Ben-Hamu vd. 2006) yaptıkları çalışmada ekstrüzyon uygulanmış %0 - 0,8 – 1,7 ve 2,5 oranında Ag ilaveli Mg-6Zn alaşımında Ag ilavesinin artışı ile Mg₅₄Ag₁₇ fazını daha fazla gözlemlenebilir bir duruma getirdiğini rapor etmiştir.

3.2. Mikroyapı sonuçları

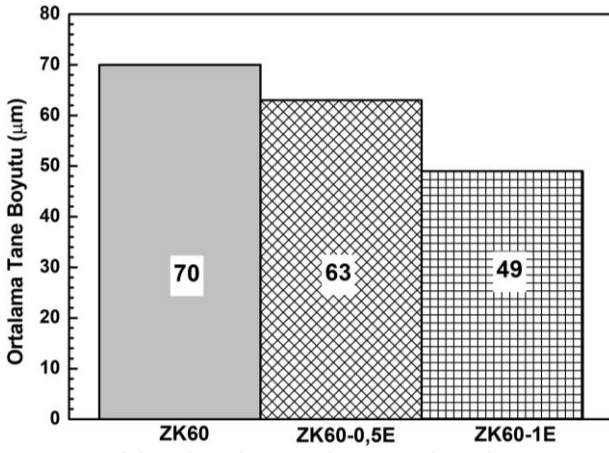
Şekil 2’de döküm ve ekstrüzyon alaşımlarının optik mikroskop görüntüleri ve Şekil 3’te döküm sonrası ortalama tane boyutları verilmiştir. Sonuçlar incelendiğinde, ekstrüzyon ile oluşan dinamik yeniden kristalleşme (DYK) sebebiyle tane yapılarının incelendiği (Ma vd. 2003) gözlenmiştir. (Zou vd. 2021) yapmış oldukları çalışmada mikroyapının yaklaşık 42,3 µm boyuta sahip eş eksenli tanelerden oluştuğunu ve bazı β -fazlarının eksik bir şekilde çözülmüş ve de çoğunlukla tane sınırlarında yer aldığını rapor etmiştir. Bunun yanı sıra Y ilavesinin artması ile ZK60-0,5E ve ZK60-1E alaşımlarında, meydana gelen DYK etkisi ile tanelerin, yapıda bulunan ikincil fazlar sebebiyle önemli ölçüde küçüldüğü tespit edilmiştir. Benzer sonuçlar literatürde (Ma vd. 2003; Sheikhan vd. 2019) rapor edilmiştir.



Şekil 1. XRD analiz sonuçları



Şekil 2. Döküm ve ekstrüzyon alaşımlarının optik mikroskop görüntüleri.

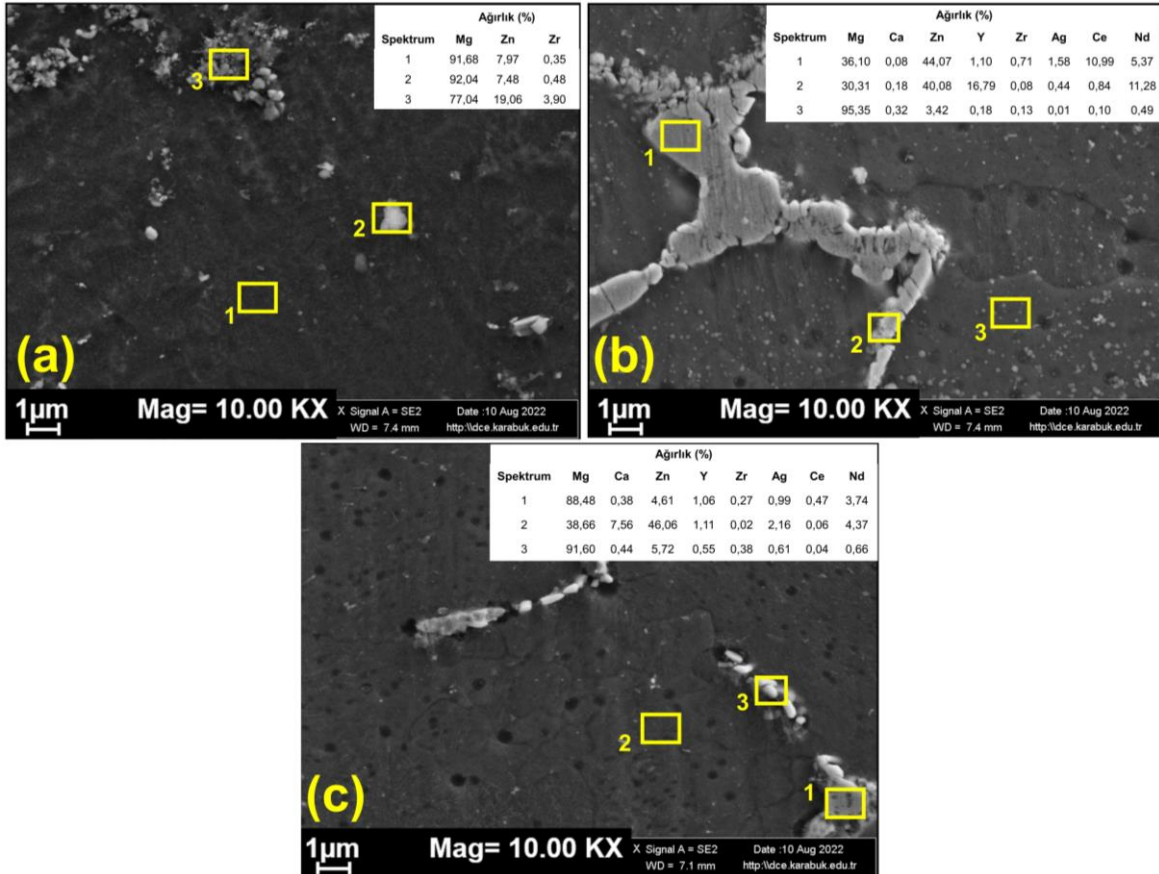


Şekil 3. Alaşımların ortalama tane boyutları.

Şekil 4'te ekstrüzyon alaşımlarına ait SEM ve EDX analizleri verilmiştir. SEM görüntüleri ve EDX analizleri incelendiğinde alaşım elementi ilavelerinin varlığı ve buna bağlı olarak ilave elementleri içeren partiküllerin, topaklanmaların varlığı (Zhou vd. 2007) göze çarpmaktadır.

REE ilavesiz ZK60 incelendiğinde (Şekil 4(a)), meydana gelmiş olan ve XRD analizleri (Şekil 1) ile tespit edilmiş olan ikincil fazların genel olarak ekstrüzyon doğrultusunda dağıldığı görülmektedir. REE ilaveli ZK60-0,5E ve ZK60-1E alaşımlarında ise REE'nin tane incelmeye neden olduğu

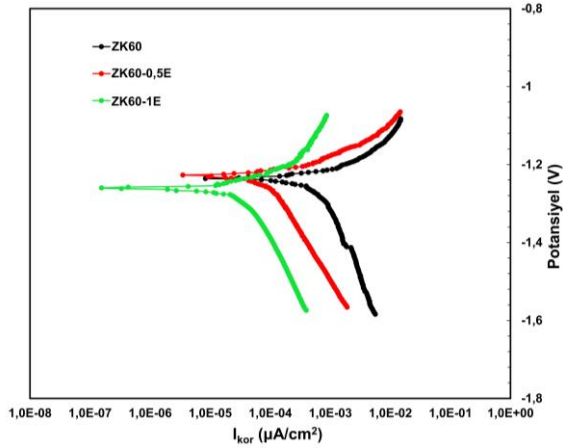
(Şekil 3) gözlenmiştir. Bu durum, döküm yapısında REE'lerin tane sınırları boyunca oluşturduğu intermetaliklerin etkisi, ekstrüzyon işlemi süresince tane büyümesini engellemesi ile meydana geldiği (Yu vd. 2018) şeklinde açıklanabilir. Bununla birlikte (Tong vd. 2010), AZ91 alaşımına ağırlıkça %0,5-1,5 Ce eklenmesinin alaşım tanesini önemli ölçüde inceltebileceğini ve Ce içeriği ağırlıkça %1,5 olduğunda ortalama tane boyutunun yaklaşık 10µm'ye kadar düştüğünü rapor etmiştir. Ayrıca (Sabbaghian vd. 2021) yapmış olduğu çalışmada, ZK60 alaşımının mikroyapısında görünen Kaba parçacıkların (10 µm'den büyük) Zr açısından zengin olduğu bildirilmiş ve bu parçacıkların ekstrüzyondan sonra kırılarak alaşımın tüm hacminde dağılmış olduğunu bildirmiştir. Dolayısıyla ekstrüzyon sonrası SEM görüntüleri (Şekil 4) incelendiğinde, tane sınırlarında Zr bakımından zengin parçacıkların tespit edilmiş olması muhtemeldir. Bununla birlikte (Fu vd. 2023) ZK60 alaşımının korozyon direncini geliştirmek üzere yapmış olduğu çalışmada, ZK60 ve ZK60+%0,26Ca ilaveli alaşımları karşılaştırmıştır. Çalışma sonucunda ZK60 ve ZK60-Ca alaşımlarında tane boyutları sırasıyla ~ 84 µm ve ~ 73 µm olarak ölçüldüğünü rapor etmiştir. Ca ilaveli ZK60 alaşımının tane boyutunda ki azalmanın sebebini ise Ca'un tane inceltme etkisinden dolayı (Mandal vd. 2014) olduğunu rapor etmiştir.



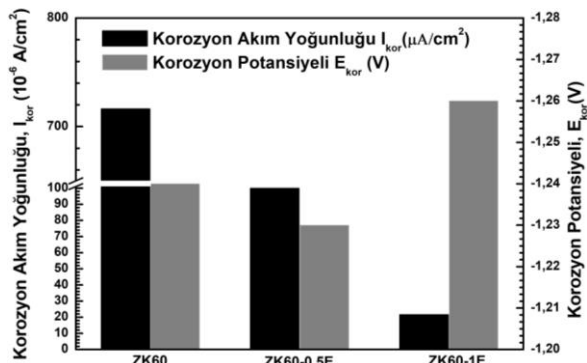
Şekil 4. Alaşımların ekstrüzyon sonrası (a) ZK60, (b) ZK60-0,5E, (c) ZK60-1E alaşımlarının SEM görüntüleri ve EDX analizleri.

3.3. Elektrokimyasal korozyon test sonuçları

Şekil 5'te ekstrüzyon alaşımlarının potansiyodinamik polarizasyon testlerinden elde edilmiş Tafel eğrileri görülmektedir. Ayrıca alaşımlara ait korozyon akım yoğunluğu ve korozyon potansiyeli değerlerinin detayları Şekil 6'da sunulmuştur. Sonuçlar göz önüne alındığında, yüksek oranda REE ilaveli (ZK60-1E) alaşımın korozyon potansiyeli diğer alaşımlarla kıyaslandığında daha negatif yönde olduğu tespit edilmiştir. REE miktarı düşük olan (ZK60-0,5E) alaşım ise diğer alaşımlara kıyasla en soy korozyon potansiyeli değeri sergilediği gözlenmiştir. Benzer durum (Gören vd. 2021; Abdiyan vd. 2022) yapmış oldukları çalışmada rapor edilmiştir. Bununla birlikte, korozyon akım yoğunluğunun artan REE ilaveleri ile düşüş sergilediği gözlenmiştir. Ayrıca Tafel eğrilerinin anodik bölgelerindeki, özellikle ZK60 alaşımının Tafel eğrilerinin anodik bölgelerinde ki eğri üzerinde meydana gelmiş çizgisel kırılmalar, test esnasında numune yüzeyinde meydana gelen $Mg(OH)_2$ 'nin tetiklediği bölgesel çözünmelerden kaynaklı olduğu (Zhang vd. 2011) söylenebilir. Ayrıca potansiyel değerlerinin yüksek olması, alaşımın yüzeyinde meydana gelen tabakanın ne kadar koruyucu ve kararlı olduğunu gösterir (Elen vd. 2022). Bu durum ZK60-0,5E alaşımının diğer alaşımlara kıyasla en soy korozyon potansiyeli değeri sergilemesinin bir nedeni olarak gösterilebilir.



Şekil 5. Potansiyodinamik polarizasyon Tafel eğrileri.



Şekil 6. Korozyon akım yoğunluğu ve korozyon potansiyeli değerleri.

3.4. Daldırma korozyon test sonuçları

Ekstrüzyon alaşımlarının Hank solüsyonu içerisinde gerçekleştirilen daldırma korozyon testi sonrası ağırlık kayıpları, korozyon hızları ve 72 saat sonunda pH değişim grafikleri Şekil 7'de verilmiştir. Daldırma korozyon test sonuçları incelendiğinde, 0 – 24 saat aralığında ağırlık kayıplarının tüm alaşımlarda stabil bir şekilde ilerlediği ve 24 saati tamamlayıp sonrasında (24 – 72 saat) dikkate değer miktarda artarak devam ettiği gözlenmiştir. Yüksek oranda REE ilaveli ZK60-1E alaşımında meydana gelen ağırlık kaybındaki artışın diğer alaşımlara kıyasla daha az olduğu görülmüştür. Alaşımların tümünde korozyon hızı, 0 – 24 saatte hızlı bir artış göstermiştir. Fakat 24 – 48 saat aralığında bu artış hızı, ZK60-0,5E ve ZK60-1E alaşımları için daha stabil halde devam ettiği görülmüştür. ZK60 alaşımında korozyon hızı 0 – 48 saat aralığında önemli ölçüde ve doğrusal olarak artış şeklinde devam etmiş, 48-72 saat aralığında ise yavaşlamıştır. Ayrıca korozyon ürünlerinin ortam içerisinde oluşturduğu çökelti çeşitliliğinin, alaşım elementi ilavesi artışıyla paralel olarak arttığı ve bu artışa bağlı olarak da korozyon ortamının pH değerlerinde artış meydana geldiği tespit edilmiştir.

Alaşımların bozunma hızlarında meydana gelen artış dalgalanmaları, bozunma esnasında oluşan çökelti miktarı ile ilişkili olduğu ve bozunmanın öncelikle numunenin yüzeyinde meydana gelmesi, yüzeydeki süreksizliklerden ilerleyerek lokal korozyon meydana getirmesi ile ilişkili olduğu düşünülmektedir. Bozunma hızlarında meydana gelen yavaşlama ise, alaşımların belirli bir zaman dilimi içerisinde koruyucu tabaka (oksit film) meydana getirip korozyonu daha kontrollü halde ilerlemesini sağlama ve yavaşlatma eğilimlerinden kaynaklı olduğu düşünülmektedir. Liu vd. (Liu vd. 2017) artan Y oranının yapıda $Mg(OH)_2$ ile Y_2O_3 bileşiklerinin oluşumunu sağlayabildiğini ve hemen hemen daha stabil bir oksit filmi oluşumunu tetiklediğini rapor etmiştir. Ayrıca Chen vd. (Chen vd. 2017) çalışmasında, $MgZn_2$ fazının ZK60 alaşımının tane sınırları boyunca çökerek korozyon direncini zayıflattığını bildirmiştir. Bununla birlikte literatürde (Song ve Atrens 2003; Witte vd. 2008; Chen vd. 2017; Zengin vd. 2018) Nd ve Y içeren alaşımlarda, meydana gelen ikincil faz sayısının artması ve bu fazların katot görevi üstlenmelerinin mikrogalvanik korozyon mekanizmasının da etkisiyle bozunma davranışlarını etkilediği ve korozyon hızını artırdığı bildirilmiştir.

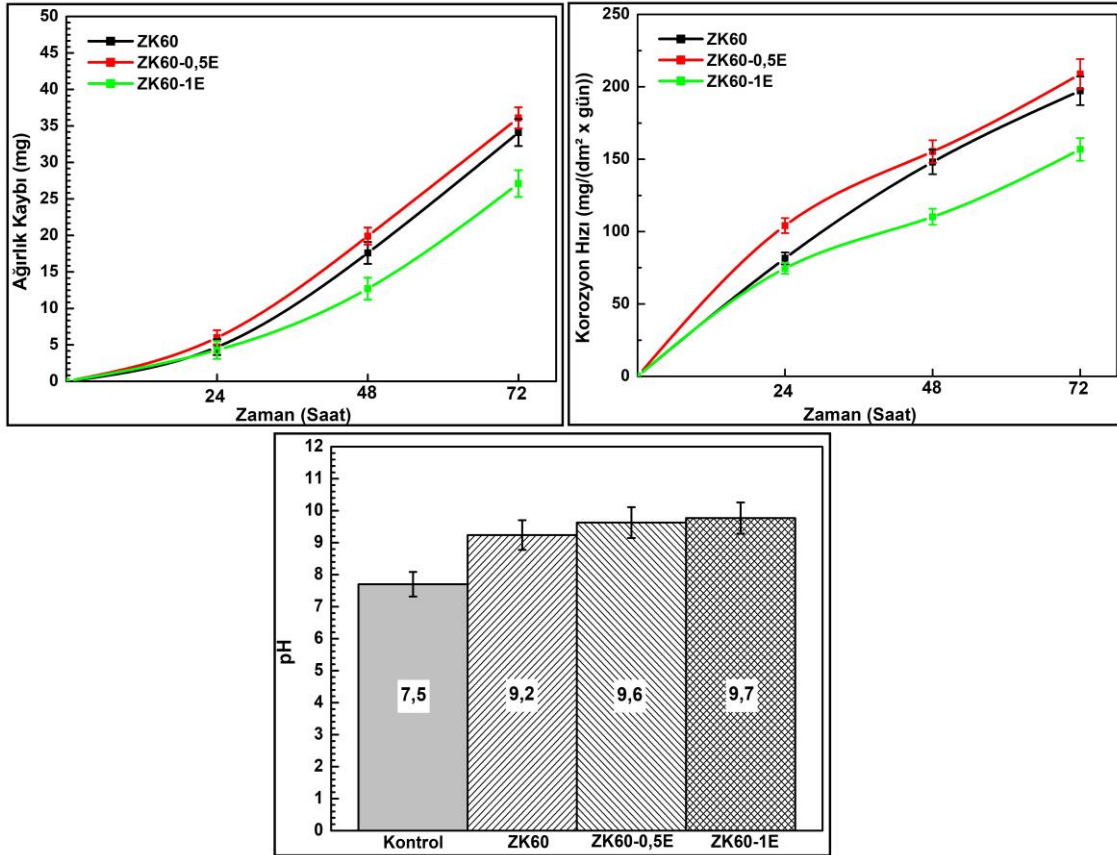
Alaşımların, daldırma korozyon testleri sonrasında korozyon yüzeylerinin SEM ve EDX analizleri Şekil 8'de verilmiştir. SEM görüntüleri incelendiğinde, korozyonun tane sınırlarından ve tane sınırı yakınlarında meydana

gelmiş olan ikincil fazlardan ilerleyerek oluştuğu tespit edilmiştir. Mg alaşımlarında tane sınırları katot görevi görür ve tane içleri anot görevi görür ve dolayısıyla tane sınırı fraksiyonunun artmasıyla birlikte genel olarak korozyon hızı da artar (Reddy vd. 2023). Ayrıca literatürde (Song vd. 2012), Zn elementi ilaveli Mg alaşımlarında Mg-Zn esaslı intermetalik fazların mikro-galvanik korozyona neden olduğu bildirilmiştir. Bununla birlikte Ben-Hamu vd. (Ben-Hamu vd. 2006) yapmış oldukları çalışmada Mg-Zn esaslı alaşımlarda Ag ilavesinin daldırma korozyon testlerindeki korozyon hızlarında artışa neden olduğunu bildirmiştir.

Alaşımların bozunma yüzeyleri incelendiğinde, tümünde tane sınırları doğrultusunda ilerlemiş çukur korozyonu gözlenmiştir. Alaşıma ilave edilen elementlerin çözünürlüğü düşük olduğu durumlarda, katılma boyunca oluşan intermetalik fazların genel olarak α -Mg ana matrisiyle birlikte meydana getirdiği mikro galvanik

etki, bozunmayı tetikleyerek korozyon direncinin de azalmasına sebep olmaktadır (Song ve Atrens 2003). Literatürde (Xu vd. 2016; ZenginveTuren 2020) Mg'un Y elementi ilavesi ile korozyon direncinde artış gözlemlendiği rapor edilmiştir. Fakat ZK60-0,5E alaşımı 48 saatten 72 saate kadar artışla ilerleyerek 72 saatin sonunda pik noktası sergilemiştir (Şekil 7).

ZK60 alaşımı ile kıyaslandığında (Şekil 8(a)) korozyon hızının fazla olması; ikincil faz artışı ve buna bağlı olarak mikrogalvanik korozyon etkisi olduğu söylenebilir (Şekil 8(b)). Ayrıca ZK60-0,5E alaşımına ait daldırma sonrası numunenin yüzeyinde alaşım elementlerinin etkisiyle ikincil faz partiküllerinin sınırlarına yakın boşluklarda oluşan çukurlar diğer alaşımlarla karşılaştırıldığında daha belirgin ve fazla olduğu görülmüştür Şekil (8). Bu sonuçlara bağlı olarak da 0,5 REE içeren alaşımların Ağırlık kaybı ve korozyon hızları (Şekil 7) ZK60 kıyasla bir miktar artış göstermiştir.



Şekil 7. Daldırma korozyon testi sonrası alaşımların ağırlık kayıpları, korozyon hızları ve pH değerleri.

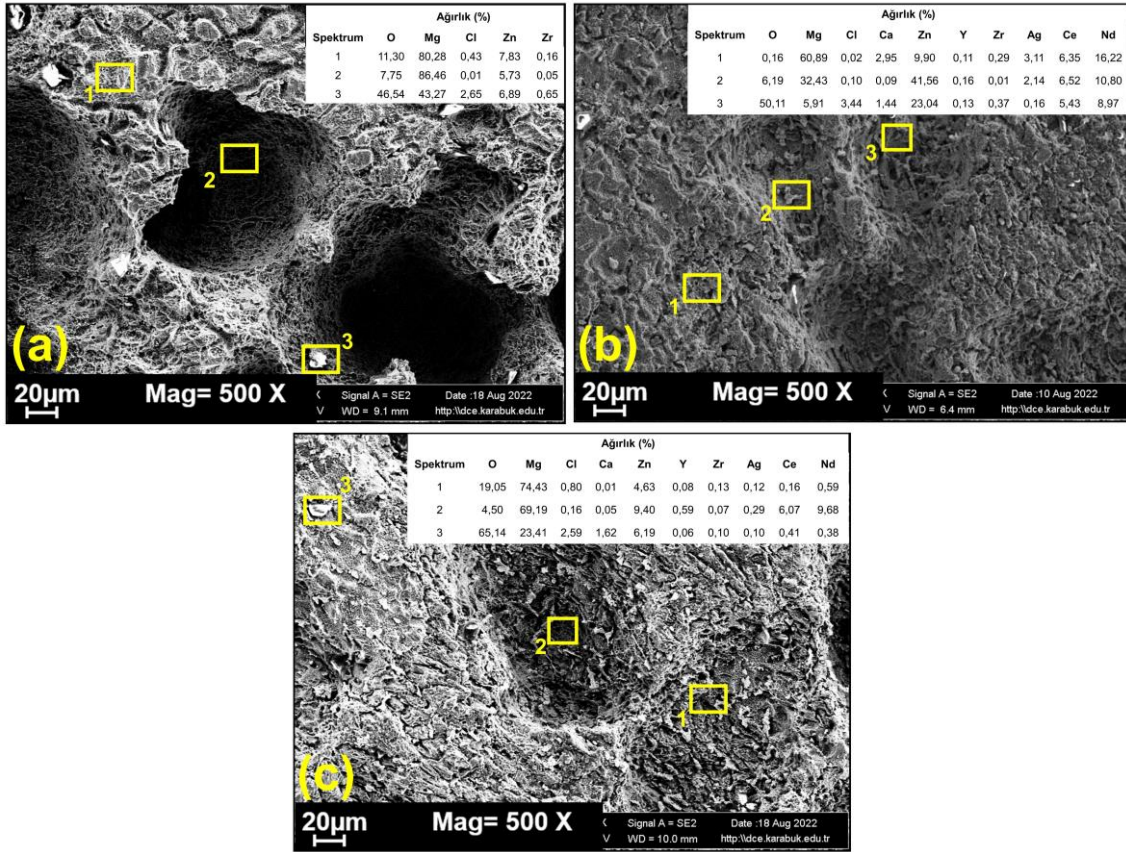
Ancak %1 oranında Y ilaveli olan ZK60-1E alaşımı incelendiğinde (Şekil 7) korozyon direncinin yüksek olduğu görülmüştür. RE içeren bazı ikincil fazlar, Mg alaşımlarında çok nadir görülen Mg matrisinden bile daha pozitifdir (Xie vd. 2021). Örneğin, $Mg_{24}(Gd,Y)_5$ ve $Mg_5(Gd,Y)$ 'nin elektrot potansiyellerinin Mg matrisininkinden daha düşük olduğu bildirilmektedir, bu

da onları anodik bir ikincil faz haline getirmektedir (Liu vd. 2016; Song vd. 2017). Bu nedenle RE alaşımı, iç mikrogalvanik korozyonu azaltır (Xie vd. 2021). Dolayısıyla REE miktarının artışı (Şekil 8(c)) mikrogalvanik korozyon etkisini azaltarak alaşımı korozyona karşı daha dirençli hale getirdiği söylenebilir. Ayrıca Chang vd. (Chang vd. 2011), ZK serisi alaşımlarda Nd ve Y ilave edilmesi ile

koruyucu görevi gören oksit film tabakasının stabilitesinin arttığı ve bu sayede korozyon direncinin iyileştiğini bildirmiştir. Dolayısıyla %1 oranında Y ilaveli olan ZK60-1E alaşımında bu etki gözlenmiştir. Bununla birlikte Mg alaşımının korozyon sürecinde, tane sınırları korozyon genişmesi için bir bariyer olarak kullanılabilir (Wang vd. 2020), böylece alaşımın korozyon direncinin artmasında etkili olur (Ci vd. 2023). Ayrıca tane incilmesi tane sınırı yoğunluğunun artmasına neden olur ve korozyonun ilk aşamasında tane sınırı boyunca korozyon ürün tabakası hızla oluşur, böylece matrisin korozyon direnci artar (Argade vd. 2012; Kwon vd. 2021). Bu nedenle, Ca elementinin az miktarda eklenmesi tanecığı inceltilir ve magnezyum alaşımının korozyon direncini artırabilir (Ci vd. 2023).

4. Sonuçlar ve Tartışma

Bu çalışmada, ZK60 Mg alaşımı ve farklı oranlarda (ağ. % 0,5 – 1 REE) nadir toprak elementleri ve bununla beraber sabit oranlarda (ağ. %0,5) Ca ve Ag ilave edilerek üretilmiş ZK60 Mg alaşımlarının mikroyapı ve korozyon özellikleri incelenmiştir. Alaşımlara uygulanan analiz ve testler neticesinde elde edilen sonuçlar aşağıda sunulmuştur. ZK60 alaşımının faz analizinde α -Mg ana matrisinin yanı sıra yapıda Zn_2Zr ve $MgZn_2$ fazları tespit edilmiştir. Alaşım elementi çeşitliliği ile ve REE içeren ZK60-0,5E ile ZK60-1E alaşımlarında $Mg_{54}Ag_{17}$, $Mg_3Y_2Zn_3$ ve $Mg_{41}Nd_5$ fazlarının varlığı tespit edilmiştir. Alaşımlamaya yakınlığı sebebiyle birçok elementle alaşımlandırılabilen Mg, özellikle de REE ile alaşımlandırılması ile farklı intermetalik bileşikler meydana getirerek dayanımın artması ile sonuçlanır.



Şekil 8. Daldırma korozyon testi sonrası (a) ZK60, (b) ZK60-0,5E, (C) ZK60-1E alaşımlarının SEM görüntüleri ve EDX analizleri.

Bununla birlikte, ZK60 alaşımına kıyasla REE ilave edilmiş alaşımların tane boyutları, dikkate değer bir şekilde küçüldüğü gözlenmiştir. REE ilavesi ile Mg ve alaşımlarında muhtemel meydana gelebilecek mikro gözenegi en aza indirir. Bu sayede küçük tane yapısının yanı sıra homojen bir tane dağılına da yardımcı olabilir. Potansiyodinamik korozyon testi sonucunda, ZK60 alaşımı yüksek oranda korozyon hızı sergileyerek en düşük korozyon direnci sergileyen alaşım olmuştur. En yüksek korozyon direnci ise yüksek oranda REE içeren ZK60-1E

alaşımında gözlenmiştir. Daldırma korozyon testi sonucunda, tüm alaşımlarda 24 saat sonuna kadar ağırlık kayıplarının sabit artış göstererek ilerlediği fakat ZK60 alaşımının, 24 – 48 saat aralığında hızlı bir artış gösterdiği ve 48 saat sonrasında yavaşladığı gözlenmiştir. Mg matrisinin anodik çözünmesinin meydana gelmesi ve buna bağlı olarak alaşımların yüzeyinde meydana gelen gözenekli magnezyum hidroksit filmin, maruz kalmış olduğu korozif ortamın sürekli olarak yıkımına ve aşınmasına neden olur. Literatürde (Elen vd. 2022)

ekstrüzyondan sonra yapının daha ince hale gelmesi ve anodik fazların yüzey alanının azalmasıyla açıklanmıştır. Ayrıca (Liu vd. 2022) tarafından yapılan çalışmada, belirli bir ekstrüzyon oranında, korozyon oranları artan ekstrüzyon sıcaklığıyla birlikte azalan bir eğilim gösterdiği, 380 °C'de hafif bir artış gösterdiği rapor edilmiştir. Çalışmamızda ekstrüzyon sıcaklığının <380 °C (270 °C) olarak seçilmiş olması, alaşımların korozyon dirençlerini olumsuz etkileyecek herhangi bir durum meydana getirmeyeceğini ortaya koymaktadır. Sonuç olarak, korozyonun ekstrüzyon işlemiyle kontrol edilebileceğini ve ürünlerde daha dengeli bir korozyon oranının elde edilebileceğini ortaya koymaktadır (Elen vd. 2022). Ayrıca, REE lerin ilavesi ile Mg alaşımlarının korozyon direnci artış gösterirken aynı zamanda fizyolojik ortam içerisinde biyolojik uyumluluğu da artırır. Bunlar arasında, çözünebilirlik özellikleri ve hcp Mg alaşımlarıyla yüksek kafes uyumu nedeniyle nadir toprak elementi Nd yaygın olarak analiz edilmiştir; bu, yoğun paketlenmiş atom düzlemlerindeki c/a değerini ve atom yoğunluğunu değiştirebilir ve böylece Mg alaşımlarının korozyon direncini iyileştirebilir (Zhang vd. 2023). Daldırma korozyon testi sonrası SEM analizleri incelendiğinde, alaşımların yüzeyinde çukur korozyonunun meydana geldiği tespit edilmiştir. Bu çukurlaşmalar bahsi geçen gözenekli oksit film yapısının aşınması ile ortaya çıkar. REE ilavesi ile korozyon direnci sağlanabilmesi nedeniyle yüksek oranda REE ilaveli ZK60-1E alaşımında ve bilhassa %1 oranında Y ilaveli alaşımın yüksek korozyon direnci sergilediği gözlenmiştir. Ancak (Tong vd. 2024) yapmış olduğu çalışmada, metal bazlı parçalanabilir implantların korozyon özellikleri esas olarak tane boyutu, bileşim, boyut, ikincil fazların dağılımı ve alaşımların doku dayanıklılığı gibi faktörlere bağlı olduğunu bildirmiştir. Bununla birlikte REE lerin eklenmesi, α Zn matrisindeki tane boyutu inceltmesini büyük ölçüde artırabilir ve bu da iyileştirilmiş korozyon direncine yol açabildiğini (Tong vd. 2024) rapor etmiştir. Buna ilaveten (Zhu vd. 2013) yapmış olduğu çalışmada REE eklenmesinin metal eriyiğindeki safsızlıkları temizleyebileceğini ve eriyiği arıtılabileceğini, böylece malzemenin korozyon direncini artırabileceğini ileri sürmüştür. Literatürde bahsi geçen tüm bu tespitler, çalışmamızın sonuçları ile paralellik göstermektedir.

Etik Standartlar Bildirgesi

Yazarlar tüm etik standartlara uyduklarını beyan ederler.

Yazarlık Katkı Beyanı

Yazar 1: Yazma – orijinal taslak Görselleştirme, Yazma – orijinal taslak, Proje Yöneticisi

Yazar 2: Araştırma, Deneyleme,

Yazar 3: Deney tasarımı, Görselleştirme, metodoloji

Çıkar Çatışması Beyanı

Yazarların bu makalenin içeriğiyle ilgili olarak beyan edecekleri hiçbir çıkar çatışması yoktur.

Verilerin Kullanılabilirliği

Bu çalışma sırasında oluşturulan veya analiz edilen tüm veriler, yayınlanan bu makaleye dahil edilmiştir.

Teşekkür

Bu çalışma Karabük Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinatörlüğü tarafından desteklenmiştir (Proje No: KBUBAP-22-YL-029)

5. Kaynaklar

- Abdiyan, F., Khanlarkhani, A., Zahedi Asl, V., Biabani, P., Zhao, J., Najafi, S., vd. 2022. Effect of adding Y and Ce on corrosion behaviour of the extruded ZK60 magnesium alloy. *Corrosion Engineering, Science and Technology*, **57**(1), 1–6. <https://doi.org/10.1080/1478422X.2021.1976085>
- Argade, G. R., Panigrahi, S. K. and Mishra, R. S. 2012. Effects of grain size on the corrosion resistance of wrought magnesium alloys containing neodymium. *Corrosion Science*, **58**, 145–151. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2012.01.021>
- Ben-Hamu, G., Eliezer, D., Kaya, A., Na, Y. G. and Shin, K. S. 2006. Microstructure and corrosion behavior of Mg–Zn–Ag alloys. *Materials Science and Engineering: A*, **435–436**, 579–587. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2006.07.109>
- Chang, J., Duo, J., Xiang, Y., Yang, H., Ding, W. and Peng, Y. 2011. Influence of Nd and Y additions on the corrosion behaviour of extruded Mg–Zn–Zr alloys. *International Journal of Minerals, Metallurgy, and Materials*, **18**(2), 203–209. <https://doi.org/10.1007/s12613-011-0423-z>
- Chen, J., Tan, L., Etim, I. P. and Yang, K. 2018. Comparative study of the effect of Nd and Y content on the mechanical and biodegradable properties of Mg–Zn–Zr–xNd/Y (x=0.5, 1, 2) alloys. *Materials Technology*, **33**(10), 659–671. <https://doi.org/10.1080/10667857.2018.1492227>
- Chen, J., Tan, L. and Yang, K. 2017. Effect of heat treatment on mechanical and biodegradable properties of an extruded ZK60 alloy. *Bioactive Materials*, **2**(1), 19–26. <https://doi.org/10.1016/j.bioactmat.2016.12.002>
- Ci, W., Deng, L., Chen, X., Liu, C. and Pan, F. 2023. Effect of minor Ca addition on microstructure and corrosion behavior of Mg–Y–Ca alloys. *Journal of Materials Research and Technology*, **26**, 7502–7515. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2023.09.112>
- Cui, X.-J., Liu, C.-H., Yang, R.-S., Li, M.-T. and Lin, X.-Z. 2015. Self-sealing micro-arc oxidation coating on AZ91D Mg alloy and its formation mechanism. *Surface and Coatings Technology*, **269**, 228–237. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2014.09.071>
- Ding, Y., Wen, C., Hodgson, P. and Li, Y. 2014. Effects of alloying elements on the corrosion behavior and biocompatibility of biodegradable magnesium

- alloys: a review. *Journal of Materials Chemistry B*, **2**(14), 1912–1933.
<https://doi.org/10.1039/C3TB21746A>
- Djebarı, K., Türen, Y., Ahlatcı, H. and Elen, L. 2022. Biyobozunur ZW21 Döküm Alaşımlarının Mikroyapı, Sertlik ve Korozyon Özelliklerini İncelenmesi. *Avrupa Bilim ve Teknoloji Dergisi*, (43), 6–12.
<https://doi.org/10.31590/ejosat.1202073>
- Elen, L., Turen, Y., Ahlatcı, H., Unal, M. and Ergin, D. 2022. Microstructural, mechanical, and in vitro corrosion properties of biodegradable Mg-Ag alloys. *Biointerphases*, **17**(4), 041001.
<https://doi.org/10.1116/6.0001858>
- Ergin, D., Djebarı, K., Türen, Y., Ahlatcı, H., Elen, L. And Ünal, M., 2021. The Effects Of Rare Earth Elements (Yttrium, Neodymium And Cerium) on Microstructural, Hardness, And Tribological Properties Of Calcium And Silver Added As-Cast Zk60-(0.5%)Yndce And Zk60-(1%)Yndce Alloys. Iksad Global Publishing House, Samsun, Türkiye, 360-370.
- Frankel, G. S., Samaniego, A. and Birbilis, N. 2013. Evolution of hydrogen at dissolving magnesium surfaces. *Corrosion Science*, **70**, 104–111.
<https://doi.org/10.1016/j.corsci.2013.01.017>
- Fu, W., Yang, H., Li, T., Sun, J., Guo, S., Fang, D., vd. 2023. Enhancing corrosion resistance of ZK60 magnesium alloys via Ca microalloying: The impact of nanoscale precipitates. *Journal of Magnesium and Alloys*, **11**(9), 3214–3230.
<https://doi.org/10.1016/j.jma.2022.06.011>
- Gören, H. A., Ünal, M., Türen, Y. and Ahlatcı, H. 2021. ZM21 Magnezyum Alaşımına Lantan ve Kalsiyum İlavesinin Mikroyapı, Mekanik ve Hadde Özelliklerine Etkisi. *Bilecik Şeyh Edebalı Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi*, **8**(2), 1024–1031.
<https://doi.org/10.35193/bseufbd.1003822>
- Gu, X. N., Li, N., Zheng, Y. F. and Ruan, L. 2011. In vitro degradation performance and biological response of a Mg–Zn–Zr alloy. *Materials Science and Engineering: B*, **176**(20), 1778–1784.
<https://doi.org/10.1016/j.mseb.2011.05.032>
- Guan, R. G., Shen, Y. F., Zhao, Z. Y. and Misra, R. D. K. 2016. Nanoscale precipitates strengthened lanthanum-bearing Mg-3Sn-1Mn alloys through continuous rheo-rolling. *Scientific Reports*, **6**(1), 23154.
<https://doi.org/10.1038/srep23154>
- Huan, Z. G., Leeflang, M. A., Zhou, J., Fratila-Apachitei, L. E. and Duszczuk, J. 2010. In vitro degradation behavior and cytocompatibility of Mg–Zn–Zr alloys. *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, **21**(9), 2623–2635.
<https://doi.org/10.1007/s10856-010-4111-8>
- Jia, Y., Ba, Z., Chen, X., Zhou, B., Zhou, W., Liu, H., vd. 2020. Controlled surface mechanical property and corrosion resistance of ZK60 magnesium alloy treated by zirconium ion implantation. *Surface Topography: Metrology and Properties*, **8**(2), 025015.
<https://doi.org/10.1088/2051-672X/ab8c96>
- Jiang, S. T., Zhang, J., Shun, S. Z. and Chen, M. F. 2016. The formation of FHA coating on biodegradable Mg-Zn-Zr alloy using a two-step chemical treatment method. *Applied Surface Science*, **388**, 424–430.
<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.12.087>
- Kang, J., Han, J.-K., Yang, H.-M., Park, K. W., Kang, H.-J., Koo, B.-K., vd. 2017. Bioresorbable Vascular Scaffolds- Are We Facing a Time of Crisis or One of Breakthrough? *Circulation Journal: Official Journal of the Japanese Circulation Society*, **81**(8), 1065–1074.
<https://doi.org/10.1253/circj.CJ-17-0152>
- Kelen, F. 2023. Magnezyum ve Magnezyum Esaslı Malzemelerde Korozyon. *Düzce Üniversitesi Bilim ve Teknoloji Dergisi*, **11**(1), 41–56.
<https://doi.org/10.29130/dubited.1004053>
- Kelen, F., Aydoğmuş, T. and Gavgalı, M. 2022. Tek eksenli sıcak presleme tekniği ile imal edilen magnezyum matrisli kompozit malzemelerin korozyon davranışlarının incelenmesi. *Gümüşhane Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi*, **12**(1), 34–41.
<https://doi.org/10.17714/gumusfenbil.894269>
- Kwon, J., Baek, S.-M., Jung, H., Kim, J. C., Lee, S.-Y. and Park, S. S. 2021. Role of microalloyed Sm in enhancing the corrosion resistance of hot-rolled Mg–8Sn–1Al–1Zn alloy. *Corrosion Science*, **185**, 109425.
<https://doi.org/10.1016/j.corsci.2021.109425>
- Li, H., Liu, D.-B., Zhao, Y., Jin, F. and Chen, M. 2016. The influence of Zn content on the corrosion and wear performance of Mg-Zn-Ca alloy in simulated body fluid. *Faculty of Engineering and Information Sciences - Papers: Part A*, 3890–3895.
<https://doi.org/10.1007/s11665-016-2207-0>
- Li, K., Injeti, V. S. Y., Trivedi, P., Murr, L. E. and Misra, R. D. K. 2018. Nanoscale deformation of multiaxially forged ultrafine-grained Mg-2Zn-2Gd alloy with high strength-high ductility combination and comparison with the coarse-grained counterpart. *Journal of Materials Science & Technology*, **34**(2), 311–316.
<https://doi.org/10.1016/j.jmst.2017.07.023>
- Li, L., Gao, J. and Wang, Y. 2004. Evaluation of cytotoxicity and corrosion behavior of alkali-heat-treated magnesium in simulated body fluid. *Surface and Coatings Technology*, **185**(1), 92–98.
<https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2004.01.004>
- Liu, J., Song, Y., Chen, J., Chen, P., Shan, D. and Han, E.-H. 2016. The Special Role of Anodic Second Phases in the Micro-galvanic Corrosion of EW75 Mg Alloy. *Electrochimica Acta*, **189**, 190–195.
<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2015.12.075>
- Liu, X., Shan, D., Song, Y. and Han, E. 2017. Influence of yttrium element on the corrosion behaviors of Mg–

- Y binary magnesium alloy. *Journal of Magnesium and Alloys*, **5**(1), 26–34.
<https://doi.org/10.1016/j.jma.2016.12.002>
- Liu, Y., Wen, J., Li, H. and He, J. 2022. Effects of extrusion parameters on the microstructure, corrosion resistance, and mechanical properties of biodegradable Mg–Zn–Gd–Y–Zr alloy. *Journal of Alloys and Compounds*, **891**, 161964.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.161964>
- Lv, S., Meng, F., Lu, X., Yang, Q., Qiu, X., Duan, Q., vd. 2019. Influence of Nd addition on microstructures and mechanical properties of a hot-extruded Mg–6.0Zn–0.5Zr (wt.%) alloy. *Journal of Alloys and Compounds*, **806**, 1166–1179.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.07.300>
- Ma, C., Liu, M., Wu, G., Ding, W. and Zhu, Y. 2003. Tensile properties of extruded ZK60–RE alloys. *Materials Science and Engineering: A*, **349**(1), 207–212.
[https://doi.org/10.1016/S0921-5093\(02\)00740-2](https://doi.org/10.1016/S0921-5093(02)00740-2)
- Mandal, M., Moon, A. P., Deo, G., Mendis, C. L. and Mondal, K. 2014. Corrosion behavior of Mg–2.4Zn alloy micro-alloyed with Ag and Ca. *Corrosion Science*, **78**, 172–182.
<https://doi.org/10.1016/j.corsci.2013.09.012>
- Reddy, K. R. R. M., Mrudula, G., Elipey, M. K., Singaiah, K. and Prabhakar, G. V. N. B. 2023. Investigating the role of processing temperature on the microstructure evolution, mechanical properties, and corrosion behaviour of equal channel angular pressed AZ31 Mg alloy. *Engineering Research Express*, **6**(1), 015002.
<https://doi.org/10.1088/2631-8695/ad1216>
- Sabbaghian, M., Fakhar, N., Nagy, P., Fekete, K. and Gubicza, J. 2021. Investigation of shear and tensile mechanical properties of ZK60 Mg alloy sheet processed by rolling and sheet extrusion. *Materials Science and Engineering: A*, **828**, 142098.
<https://doi.org/10.1016/j.msea.2021.142098>
- Sheikhani, A., Palizdar, Y., Nezhad, M. S. A., Najafi, S. and Torkamani, H. 2019. The effect of Ce addition (up to 3%) and extrusion ratio on the microstructure and tensile properties of ZK60 Mg alloy. *Materials Research Express*, **6**(8), 086594.
<https://doi.org/10.1088/2053-1591/ab1fa0>
- Song, G. 2005. Recent Progress in Corrosion and Protection of Magnesium Alloys. *Advanced Engineering Materials*, **7**(7), 563–586.
<https://doi.org/10.1002/adem.200500013>
- Song, G. and Atrens, A. 2003. Understanding Magnesium Corrosion—A Framework for Improved Alloy Performance. *Advanced Engineering Materials*, **5**(12), 837–858.
<https://doi.org/10.1002/adem.200310405>
- Song, G. and Song, S. 2007. A Possible Biodegradable Magnesium Implant Material. *Advanced Engineering Materials*, **9**(4), 298–302.
<https://doi.org/10.1002/adem.200600252>
- Song, Y., Han, E.-H., Shan, D., Yim, C. D. and You, B. S. 2012. The role of second phases in the corrosion behavior of Mg–5Zn alloy. *Corrosion Science*, **60**, 238–245.
<https://doi.org/10.1016/j.corsci.2012.03.030>
- Song, Y., Shan, D. and Han, E.-H. 2017. Pitting corrosion of a Rare Earth Mg alloy GW93. *Journal of Materials Science & Technology*, **33**(9), 954–960.
<https://doi.org/10.1016/j.jmst.2017.01.014>
- Staiger, M. P., Pietak, A. M., Huadmai, J. and Dias, G. 2006. Magnesium and its alloys as orthopedic biomaterials: A review. *Biomaterials*, **27**(9), 1728–1734.
<https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2005.10.003>
- Su, J., Teng, J., Xu, Z. and Li, Y. 2022. Corrosion-wear behavior of a biocompatible magnesium matrix composite in simulated body fluid. *Friction*, **10**(1), 31–43.
<https://doi.org/10.1007/s40544-020-0361-8>
- Tie, D., Feyerabend, F., Müller, W. D., Schade, R., Liefeth, K., Kainer, K. U., vd. 2013. Antibacterial biodegradable Mg–Ag alloys. *European Cells & Materials*, **25**, 284–298; discussion 298.
<https://doi.org/10.22203/ecm.v025a20>
- Tong, G., Liu, H. and Liu, Y. 2010. Effect of rare earth additions on microstructure and mechanical properties of AZ91 magnesium alloys. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, **20**, s336–s340.
[https://doi.org/10.1016/S1003-6326\(10\)60493-1](https://doi.org/10.1016/S1003-6326(10)60493-1)
- Tong, X., Miao, D., Zhou, R., Shen, X., Luo, P., Ma, J., vd. 2024. Mechanical properties, corrosion behavior, and *in vitro* and *in vivo* biocompatibility of hot-extruded Zn–5RE (RE = Y, Ho, and Er) alloys for biodegradable bone-fixation applications. *Acta Biomaterialia*, **185**, 55–72.
<https://doi.org/10.1016/j.actbio.2024.07.006>
- Trivedi, P., Nune, K. C. and Misra, R. D. K. 2016. Degradation behaviour of magnesium-rare earth biomedical alloys. *Materials Technology*, **31**(12), 726–731.
<https://doi.org/10.1080/10667857.2016.1213550>
- Turen, Y. and Elen, L. 2023. Effects of Zn, Nd, and Ca addition on the microstructure, mechanical and corrosion properties of biodegradable Mg–Ag alloys. *Metallurgical Research & Technology*, **120**(2), 215.
<https://doi.org/10.1051/met/2022111>
- Ünal, M. and Gören, H. A. 2024. The effects of Nd, La, and Ca addition on the corrosion properties of as-cast and as-rolled ZM21 Mg alloys. *Metallurgical Research & Technology*, **121**(2), 207.
<https://doi.org/10.1051/met/2024004>
- Wang, W., Wu, H., Sun, Y., Yan, J., Zhang, L., Zhang, S., vd. 2020. Local intragranular misorientation accelerates

- corrosion in biodegradable Mg. *Acta Biomaterialia*, **101**, 575–585.
<https://doi.org/10.1016/j.actbio.2019.10.036>
- Windhagen, H., Radtke, K., Weizbauer, A., Diekmann, J., Noll, Y., Kreimeyer, U., vd. 2013. Biodegradable magnesium-based screw clinically equivalent to titanium screw in hallux valgus surgery: short term results of the first prospective, randomized, controlled clinical pilot study. *Biomedical Engineering Online*, **12**, 62.
<https://doi.org/10.1186/1475-925X-12-62>
- Witte, F., Fischer, J., Nellesen, J., Crostack, H.-A., Kaese, V., Pisch, A., vd. 2006. In vitro and in vivo corrosion measurements of magnesium alloys. *Biomaterials*, **27**(7), 1013–1018.
<https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2005.07.037>
- Witte, F., Hort, N., Vogt, C., Cohen, S., Kainer, K. U., Willumeit, R., vd. 2008. Degradable biomaterials based on magnesium corrosion. *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, **12**(5), 63–72.
<https://doi.org/10.1016/j.cossms.2009.04.001>
- Wu, G., Ibrahim, J. M. and Chu, P. K. 2013. Surface design of biodegradable magnesium alloys — A review. *Surface and Coatings Technology*, **233**, 2–12.
<https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2012.10.009>
- Xie, J., Zhang, J., You, Z., Liu, S., Guan, K., Wu, R., vd. 2021. Towards developing Mg alloys with simultaneously improved strength and corrosion resistance via RE alloying. *Journal of Magnesium and Alloys*, **9**(1), 41–56.
<https://doi.org/10.1016/j.jma.2020.08.016>
- Xiong, Y., Zhu, T., Yang, J., Yu, Y. and Gong, X. 2020. Effect of Twin-Induced Texture Evolution on Corrosion Resistance of Extruded ZK60 Magnesium Alloy in Simulated Body Fluid. *Journal of Materials Engineering and Performance*, **29**(9), 5710–5717.
<https://doi.org/10.1007/s11665-020-05068-2>
- Xu, H., Zhang, X., Zhang, K., Shi, Y. and Ren, J. 2016. Effect of extrusion on corrosion behavior and corrosion mechanism of Mg-Y alloy. *Journal of Rare Earths*, **34**(3), 315–327.
[https://doi.org/10.1016/S1002-0721\(16\)60031-5](https://doi.org/10.1016/S1002-0721(16)60031-5)
- Yu, K., Dai, Y., Luo, Z., Long, H., Zeng, M., Li, Z., vd. 2018. In vitro and in vivo evaluation of novel biodegradable Mg-Ag-Y alloys for use as resorbable bone fixation implant. *Journal of Biomedical Materials Research Part A*, **106**(7), 2059–2069.
<https://doi.org/10.1002/jbm.a.36397>
- Zainal Abidin, N. I., Martin, D. and Atrens, A. 2011. Corrosion of high purity Mg, AZ91, ZE41 and Mg2Zn0.2Mn in Hank's solution at room temperature. *Corrosion Science*, **53**(3), 862–872.
<https://doi.org/10.1016/j.corsci.2010.10.008>
- Zengin, H. and Turen, Y. 2020. Effect of Y addition on microstructure and corrosion behavior of extruded Mg–Zn–Nd–Zr alloy. *Journal of Magnesium and Alloys*, **8**(3), 640–653.
<https://doi.org/10.1016/j.jma.2020.06.004>
- Zengin, H., Turen, Y., Ahlatci, H. and Sun, Y. 2018. Mechanical Properties and Corrosion Behavior of As-Cast Mg–Zn–Zr–(La) Magnesium Alloys. *Journal of Materials Engineering and Performance*, **27**(2), 389–397.
<https://doi.org/10.1007/s11665-017-3112-x>
- Zhang, B. P., Wang, Y. and Geng, L. 2011. *Research on Mg–Zn–Ca Alloy as Degradable Biomaterial*. IntechOpen.
<https://doi.org/10.5772/23929>
- Zhang, Y., Liu, Y., Zheng, R., Zheng, Y. and Chen, L. 2023. Research progress on corrosion behaviors and biocompatibility of rare-earth magnesium alloys *in vivo* and *in vitro*. *Journal of Rare Earths*, **41**(12), 1827–1842.
<https://doi.org/10.1016/j.jre.2023.03.005>
- Zhang, Z., Liu, X., Hu, W., Li, J., Le, Q., Bao, L., vd. 2015. Microstructures, mechanical properties and corrosion behaviors of Mg–Y–Zn–Zr alloys with specific Y/Zn mole ratios. *Journal of Alloys and Compounds*, **624**, 116–125.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2014.10.177>
- Zhou, H. T., Zhang, Z. D., Liu, C. M. and Wang, Q. W. 2007. Effect of Nd and Y on the microstructure and mechanical properties of ZK60 alloy. *Materials Science and Engineering: A*, **445–446**, 1–6.
<https://doi.org/10.1016/j.msea.2006.04.028>
- Zhou, X., Zhou, H. T., Zhang, Z. D., Liu, R. R. and Liu, L. B. 2012. Tensile Properties of Hot Extruded Mg–Zn–Nd–Y–Zr Alloy at Elevated Temperatures. *Advanced Materials Research*, **415–417**, 1157–1163.
<https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.415-417.1157>
- Zhou, Y. L., Luo, D. M., Hu, W. Y., Li, Y. C., Hodgson, P. D. and Wen, C. E. 2011. Compressive Properties of Hot-Rolled Mg–Zr–Ca Alloys for Biomedical Applications. *Advanced Materials Research*, **197–198**, 56–59.
<https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.197-198.56>
- Zhu, S., Liu, Z., Qu, R., Wang, L., Li, Q. and Guan, S. 2013. Effect of rare earth and Mn elements on the corrosion behavior of extruded AZ61 system in 3.5 wt% NaCl solution and salt spray test. *Journal of Magnesium and Alloys*, **1**(3), 249–255.
<https://doi.org/10.1016/j.jma.2013.10.003>
- Zou, J., Ma, L., Jia, W., Le, Q., Qin, G. and Yuan, Y. 2021. Microstructural and mechanical response of ZK60 magnesium alloy subjected to radial forging. *Journal of Materials Science & Technology*, **83**, 228–238.
<https://doi.org/10.1016/j.jmst.2020.11.080>

Effect of Crosshead Displacement Rates on the Out of Plane Mechanical Properties of S2-Glass Fiber Reinforced Polymers

*Makale Bilgisi / Article Info

Alındı/Received: 09.08.2024

Kabul/Accepted: 12.11.2024

Yayımlandı/Published: xx.xx.xxxx

Test Hızının S2-Cam Elyaf Takviyeli Polimerlerin Düzlem Dışı Mekanik Özelliklerine Etkisi

Çağatay YILMAZ^{1*} , Sara Saeed Abdulrahman ELTAHİR² 

¹Abdullah Gül University, Faculty of Engineering, Mechanical Engineering, Kayseri, Türkiye

²Abdullah Gül University, Department of Advanced Materials and Nanotechnology, Kayseri, Türkiye



© Afyon Kocatepe Üniversitesi

© 2025 The Authors | Creative Commons Attribution-Noncommercial 4.0 (CC BY-NC) International License

Abstract

Crosshead displacement rates are significant parameters that alter the mechanical response of fiber-reinforced polymeric materials. In this study, we examine the bending behavior of S2-glass fiber-reinforced polymeric materials with different crosshead displacement rates under out-of-plane loading conditions. Out-of-plane loading condition is achieved with a three-point bending fixture. Four different crosshead displacement rates are chosen: 2 mm/min, 20 mm/min, 40 mm/min, and 60 mm/min. Flexural strength, flexural modulus, and flexural strain at maximum load are analyzed. As the crosshead displacement rate increases from 2 mm/min to 20 mm/min and 40 mm/min, both flexural strength and flexural modulus show an upward trend. However, when the crosshead displacement rate increases from 40 mm/min to 60 mm/min, a reduction in the flexural strength and modulus is observed.

Keywords: S2-Glass Fiber; Crosshead Displacement Rates; Composites; Three-Point Bending

Özet

Test hızları, fiber takviyeli polimerik malzemelerin mekanik tepkisini değiştiren önemli parametrelerdir. Bu çalışma kapsamında, düzlem dışı yükleme koşulu altında farklı test hızları ile S2-cam elyaf takviyeli polimerik malzemelerin eğilme davranışlarını incelenmiştir. Düzlem dışı yükleme koşulu üç noktalı eğilme fikstürüyle sağlanmıştır. 2 mm/dk, 20 mm/dk, 40 mm/dk ve 60 mm/dk olmak üzere dört farklı test hızı bu çalışmada kullanılmıştır. Maksimum yükte sehim miktarı, eğilme modülü ve eğilme mukavemeti test hızına bağlı olarak analiz edilmiştir. Test hızı 2 mm/dk'dan 20 mm/dk ve oradan da 40 mm/dk'ya çıktıkça hem eğilme mukavemetinin hem de eğilme modülünün artış eğilimi gösterdiği bulunmuştur. Bununla birlikte, test hızı 40 mm/dk'dan 60 mm/dk'ya yükseldiğinde eğilme mukavemetinde ve modülde bir düşüş gözlemlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: S2-Cam Fiber; Test Hızları; Kompozit; Üç Nokta Eğilme

1. Introduction

Glass fiber-reinforced polymeric (GFRP) materials attract the attention of leading industries such as automotive, defense, and wind energy. The reason behind this attraction is the considerably low specific strength and modulus values of GFRP materials. Thanks to the low specific strength and modulus values of GFRP, structural parts can be manufactured with a lower mass, hence enabling less fuel consumption for automobiles providing better solutions for defense and wind energy industries. GFRP materials possess an anisotropic behavior, and this behavior defines the material properties in different axes and planes. Generally, material properties of GFRP are characterized in in-plane. However, out-of-plane mechanical properties also demonstrate a significant level of importance due to the response of the GFRP materials to an applied load. While an in-plane load is

generally carried by the reinforcement, an out-plane load is carried both by the fiber and matrix.

The out-of-plane mechanical test is usually performed under quasi-static conditions in which the crosshead displacement rates are usually between 0,5 and 2 mm/min (Kıyak & Kaman, 2018; Mei et al., 2022; Zniker et al., 2023). However, out-of-plane mechanical properties of GFRP can be dependent on crosshead displacement rates, and experiments need to be performed on the required crosshead displacements for the planned applications. For that purpose, different crosshead displacement rates are used in the literature (Amjadi & Fatemi, 2020; Jemii et al., 2022). It is shown that the transverse compressive strength of carbon/epoxy laminates increases as the strain rate increases (Hsiao & Daniel, 1998). This increase in the transverse compressive strength is attributed to stiffening of the composite in-

plane shear behavior and changing of the failure modes. Tensile properties of long glass fiber-reinforced polypropylene composites under unidirectional tension are examined with different strain rates (Wang et al., 2023). It is shown that as the strain rate increases, tensile strength and tensile fracture stress reveal an upward trend. The effect of strain rates is also studied for the long fiber-reinforced thermoplastic polymer under tensile loading (Cui et al., 2019). It is shown that as the strain rate increases, tensile strength and fracture strain show a rising trend, however, tensile stiffness remains the same. It is documented that the interfacial bonding properties of long-fiber reinforced polymer improves as the strain rate increases. The improvement in the interfacial bonding properties causes a gradual decrease in fiber pull-out. E-glass fiber-reinforced polypropylene composite is tested under off-axis tensile loading, and it is presented that as the strain rate increases, damage initiation in the matrix is postponed (Zhai et al., 2018a). The effect of strain rate on the commingled E-glass/polypropylene woven fabric composite under the tensile, compression, and shear load is examined. It is found that as the strain rate increases, tensile strength, tensile modulus, compression strength, and compression modulus show an upward trend. On the other hand, shear strength and modulus demonstrate a downward trend as the strain rate increases (Brown et al., 2010a). The compressive behavior of woven glass fiber reinforced polymer is analyzed in the in-plane loading direction by considering different strain rates. It is shown that as the strain rate increases a rise in strength and modulus is observed. However, when the strain rate further

increases, a reduction in the strength and modulus is documented. (Shah Khan et al., 2000).

Although a significant number of research in the literature focuses on the effect of crosshead displacement rates of fiber-reinforced polymeric materials under the tensile, compression and shear loading conditions, it is best of the authors' knowledge, there is no study on the effect of crosshead displacements rates to S2-glass fiber reinforced polymeric materials under the out of plane loading conditions. Therefore, S2-glass fiber reinforced polymer produced with the vacuum infusion method is used as a material under study. Samples are grouped into four and labeled as groups A, B, C, and D. These four groups are tested with a testing speed of 20 mm/min, 40 mm/min, 60 mm/min, and 2 mm/min by using a three-point bending fixture to examine the effect of testing speed on the out of plane strength, modulus and strain of S2-glass fiber reinforced polymer.

2. Materials and Methods

2.1 Materials and sample preparation

S2-glass-fiber plain-weave fabrics with an aerial weight of 800 gsm is used as a reinforcement. As a matrix material, Biresin CR 122 epoxy and Biresin CH122-5 are used. The composite plate is manufactured with a vacuum infusion method. First, the heated plate is cleaned with acetone. Four layers of releasing agent are applied to the heated plate to prevent sticking of the produced composite plate to the heated table. Four layers of S2-glass fabrics are layered on the heated plate. Vacuum infusion consumables, as seen in Figure 1, are placed over the S2-glass fabric.

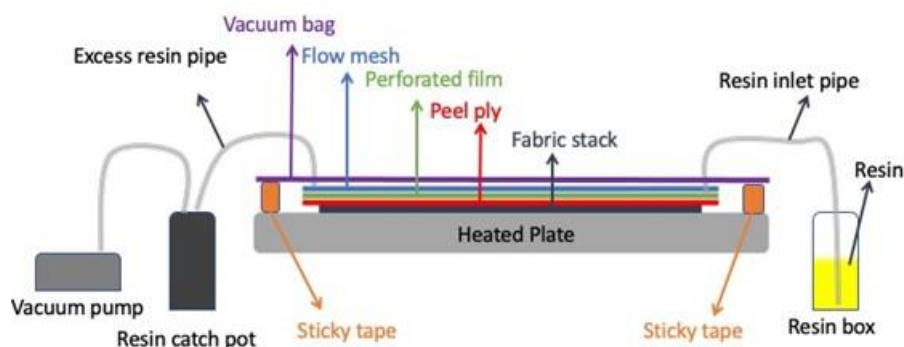


Figure 1: Schematic of the vacuum-infusion process and order of consumables used in the production of the composite test plate

First, a peel ply, then a perforated film, and flow mesh followed by a vacuum bag is spread out on four layers of S2-glass fabrics in turn. A double-sided vacuum tape is put on the perimeter of four S2-glass layers. Thereafter, the vacuum bag is adhered to double-sided tape to seal the four layers of S2-glass fiber from the open atmosphere. Once the bagging is completed, a leak check procedure is followed to ensure air tightness of the vacuum infusion

setup. The whole setup is vacuumed, and the level of vacuum on the gauge is recorded. Both the inlet and outlet of the whole set-up is blocked, and it is left for 10 minutes while the vacuum pump is on. After 10 minutes, the airflow in the outlet is ensured and no drop in the vacuum gauge is observed. Then epoxy resin is mixed with hardener with a weight ratio of 100:30. Thereafter, the mixture is degassed for 10 minutes to remove the

entrapped air bubbles introduced to the resin-hardener mixture during mechanical stirring. S2-glass fabric stack is impregnated by the resin mixture and then followed by a curing at 90 °C for 18 hours. Curing is completed on a heated plate. The produced plate is cut into test coupons as per the dimensions given in ASTM D790 by using a three-axis CNC milling machine.

The samples that are prepared for the 3-point bending test can be seen in Figure 2. Samples are grouped into four, namely A, B, C, and D, and tested with different strain rates.

2.2 Mechanical testing

The three-point testing is performed with a Shimadzu AGS-X UTM (Universal Testing Machine) machine equipped with a load cell of 10 kN to measure the out-of-plane mechanical properties of the produced test coupons. Sample dimensions are chosen as per the ASTM D 790 standard. Average sample thickness, width, support span, and sample length are 2.75 mm, 12.75 mm, 44 mm, and 60 mm, respectively. According to ASTM D790 standard, a crosshead displacement of 2 mm/min can be used, for the given sample dimensions, 2 mm/min corresponds to a strain rate of $0.00028 s^{-1}$. To investigate the effect of higher strain rates on the out-of-plane mechanical properties of S2-glass fiber-reinforced polymeric materials, different crosshead displacement rates are employed. Group A is tested with a crosshead displacement of 20 mm/min, which corresponds to a strain rate of $0.0028 s^{-1}$. That strain rate is tenfold that suggested in the ASTM D 790 standard. Groups B and C are tested with a crosshead displacement of 40 mm/min and 60 mm/min. These crosshead displacements correspond to a strain rate of $0.0056 s^{-1}$ and $0.0084 s^{-1}$, respectively. Group D is tested with a crosshead displacement of 2 mm/min as a control group. For each crosshead displacement, five specimens are tested to get an average result and standard deviation of flexural strength, flexural modulus, and flexural strain. A photo from the 3-point bending test can be seen in Figure 3.

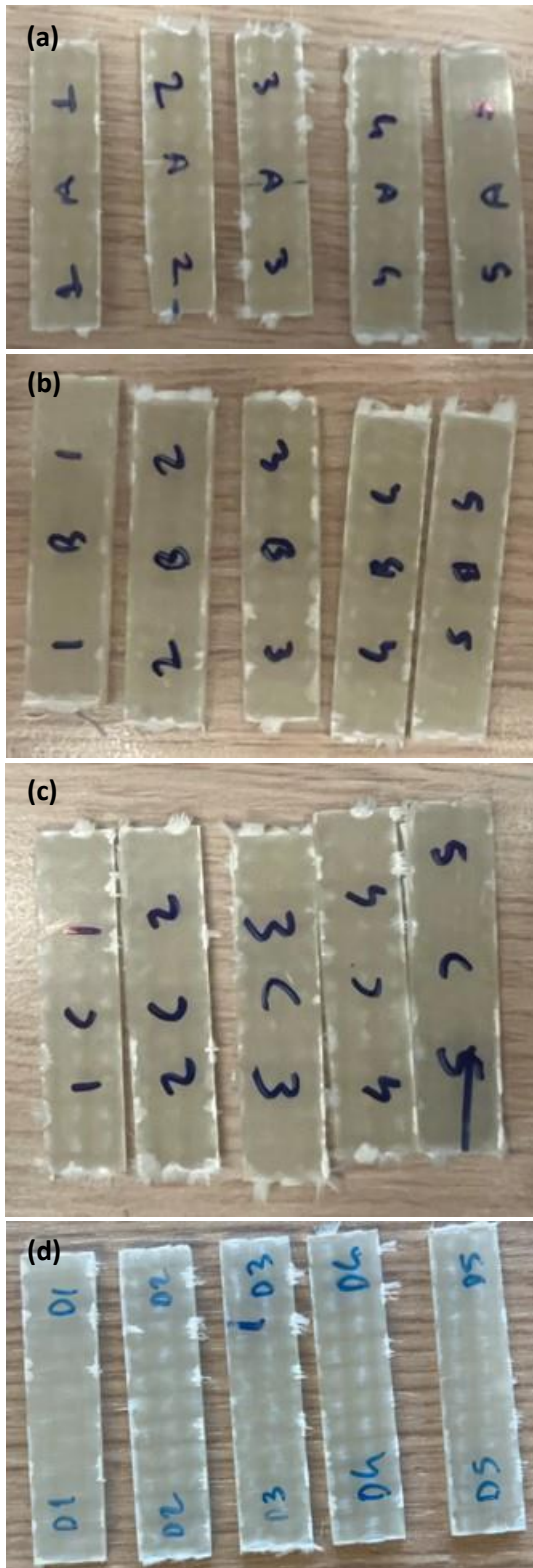


Figure 2: Specimens just before the 3-point bending test

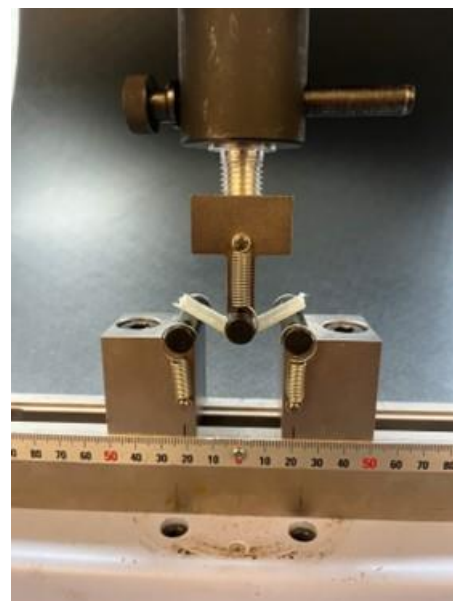


Figure 3: A sample tested with a 3-point bending fixture

3. Results and Discussions

This study is designed to examine the effect of crosshead displacement rates on the out-of-plane mechanical properties of S2-glass fiber-reinforced thermoset polymer. Four crosshead displacement rates, 2mm/min, 20 mm/min, 40 mm/min, and 60 mm/min, are chosen for this study. Samples with tested under 20 mm/min, 40 mm/min, 60 mm/min, and 2 mm/min are marked as batch A, B, C, and D respectively.

As it is discussed in the previous section, these crosshead displacements rates correspond to strain rate of $0.0028 s^{-1}$, $0.0056 s^{-1}$, $0.0084 s^{-1}$, and $0.00028 s^{-1}$, respectively. These strain rates are tenfold, twentyfold, and thirtyfold of the strain rate suggested in ASTM D790 for the given sample dimensions. Stress-strain graph of batches A, B, C, and D can be seen in Figure 4 (a), (b) (c), and (d) respectively.

From the stress-strain graph of each batch, it can be concluded that specimens follow the same path, and failure occurs around $1.5 \times 10^5 \mu\epsilon$. The initial portion of the plot indicates a linear stress-strain curve. Once the critical load is achieved for the first ply failure, the stress-strain curve follows a zigzag pattern, which is an indication of the failure of the other plies. Once the stress-strain graph of each sample achieves a maximum stress level, there is a sudden drop in the stress. This sudden drop indicates that all the plies that consist of composite laminate are damaged. However, a complete failure is not observed after the maximum stress level in the stress-strain curves of all samples.

The effect of crosshead displacement rates on the flexural strength, flexural modulus, and strain at the maximum stress are tabulated in Table 1. It can be deduced from Table 1 that as the crosshead displacement rate increases from 2 mm/min to 20 mm/min and 40 mm/min, flexural strength increases from 646 MPa to 760 MPa and then 900 MPa, which is equal to a rise of 17.6% for the first case and for the latter 18 % in the flexural strength. When the displacement rate rises from 40 mm/min to 60 mm/min, flexural strength decreases from 900 MPa to 810 MPa, which corresponds to a reduction of 10 % in the flexural strength.

The behavior of increasing strength as the strain rate increases and decreasing strength as the strain rate continues to increase is also observed in another study (Weng et al., 2021) and attributed to changes in the failure modes as the strain rate increases. The same behavior is also observed for the flexural modulus.

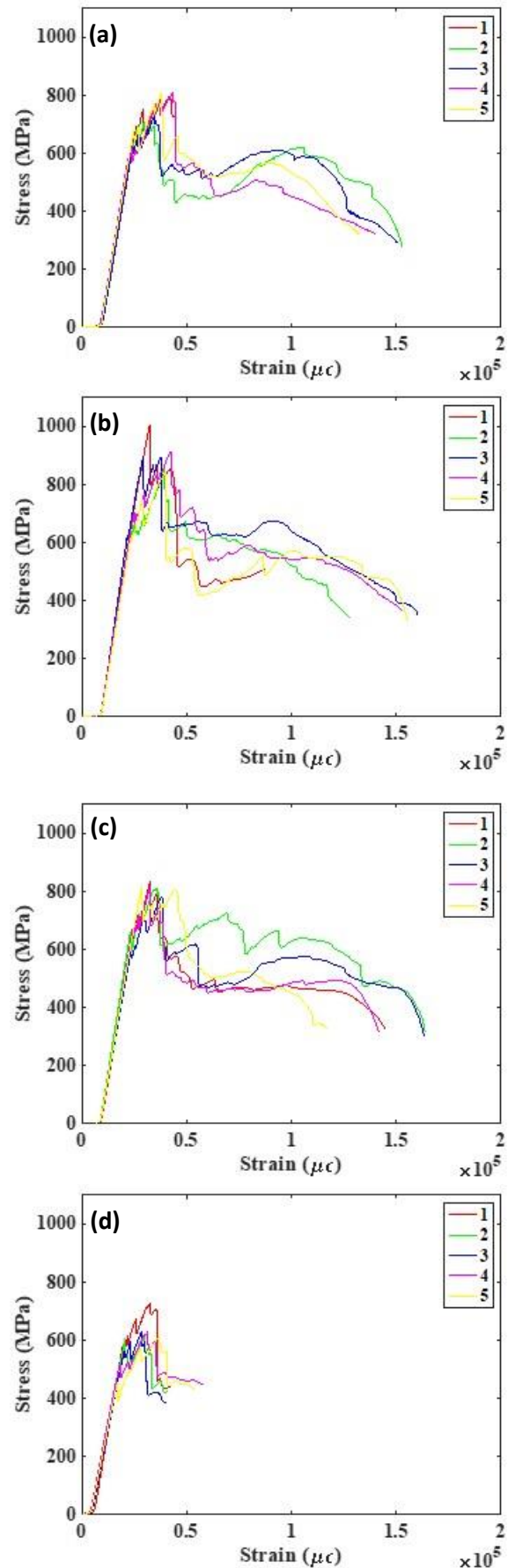


Figure 4: Stress-strain plot of samples, a) tested in 20 mm/min (Group A), b) tested in 40 mm/min (Group B), c) tested in 60 mm/min (Group C), d) tested in 2 mm/min (Group D)

First, a rise and then a drop in the flexural modulus of S2-glass fiber-reinforced polymeric materials is observed with an increase in the crosshead displacement rates. Flexural strain at maximum stress does not show a significant difference concerning increasing crosshead displacement rates.

Table 1: Flexural properties of S2-glassfiber reinforced polymer

Property	Batch A	Batch B	Batch C	Batch D
Flexural Strength (MPa)	760.8 (±49.05)	900 (±74.13)	810.26 (±22.5)	646 (±53.97)
Flexural Modulus (GPa)	42.4 (±1.58)	45.5 (±2.46)	42.96 (±2.31)	37.5 (± 3.3)
Flexural Strain at maximum stress (μϵ)	35135 (±3924)	35158 (±5084)	33731 (±4069)	32076 (±3654)

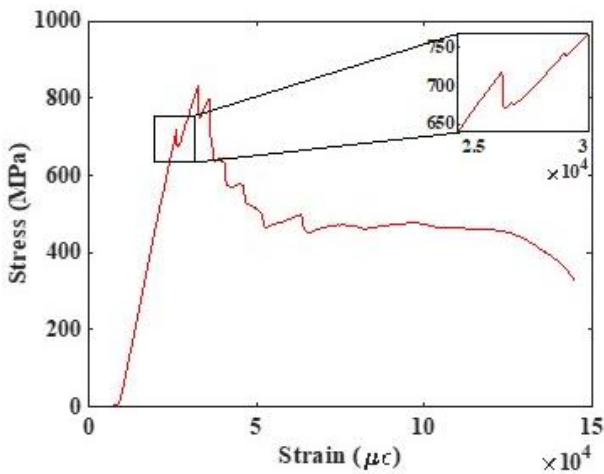


Figure 5: Observation of first ply failure point from the stress-strain curve of the tested sample

The first ply failure response of S2-glass fiber reinforced polymeric material is also analyzed by checking the first ply failure point from the stress-strain curve of each sample. Figure 5 shows the stress-strain curve of a representative specimen with a zoomed portion indicating the first ply failure point. The first ply failure strength and strain of each batch with a standard deviation can be seen in Figure 6. The low standard deviation bars both in Figure 6 (a) and (b) for the strain and stress level of first ply failure indicates that results obtained are scattered over a small range. The small scatter range is a good indicator of the reliability of the test. As the crosshead displacement rate increases, there is a constant rise in the first ply failure stress and strain of S2-glass fiber-reinforced polymeric material. The underlying reason behind this phenomenon is the strain rate dependence of tested material. Such strain rate dependency behavior is also documented elsewhere (Li et

al., 2016; Shah Khan et al., 2000). This increase in literature is explained by the occurrence of different damage modes for different strain rates along with the viscoelastic property of both reinforcement and matrix (Barre et al., 1996). Fibre-matrix interface and woven reinforcement pattern is also being kept responsible from this behavior (Brown et al., 2010b).

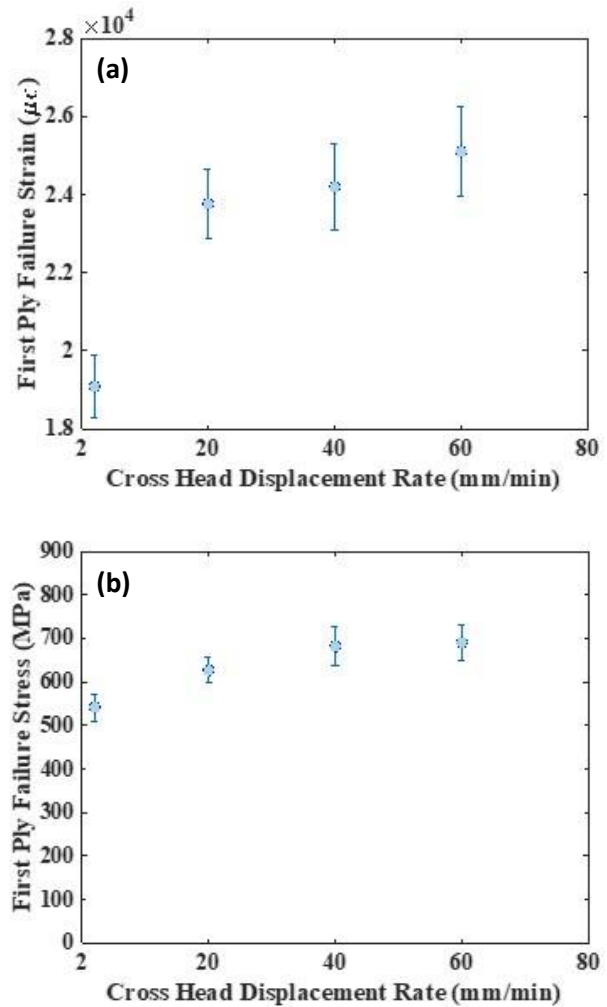


Figure 6: First ply failure, a) Strain, b) Stress

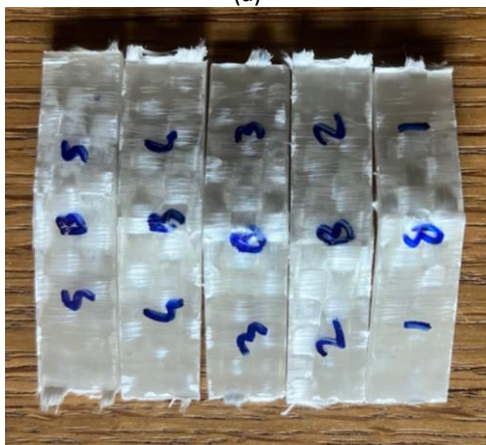
Samples after the three-point bending test can also be seen in Figure 7. Although all samples are still intact, they indicate a severe damage state. When the samples surfaces are analyzed, a severe delamination can be seen in Figure 7.

A lateral view of tested samples is given in Figure 8 to give a more comprehensive view of the damage mechanism. The sample from group D indicates less deformation when compared with other samples from groups A, B, and C. It is clear that samples from groups A, B, and C imply severe delamination, fiber rupture, and a deviation in the plane of the fabric layers due to the failure. Failed representative specimen from group A bespeaks more deformation than that of groups B and C. This result is the confirmation of the change of damage modes as the

strain rate increases. The change in the damage modes as the strain rate increases is also observed in previous studies (Perry & Walley, 2022; Zhai et al., 2018b).



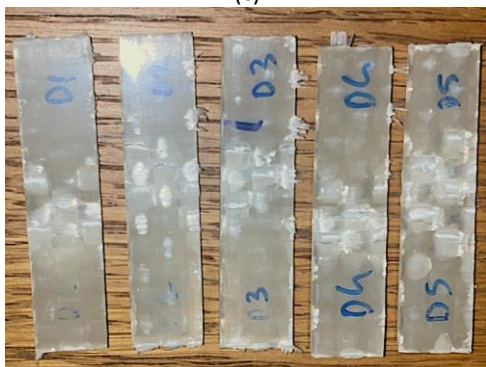
(a)



(b)



(c)



(d)

Figure 7: Test specimens, a) Batch A, b) Batch B, c) Batch C, d) Batch D



Figure 8: Lateral view of test representative specimens from each group

4. Conclusions

Herein, we applied different crosshead displacement rates to show the out-of-plane mechanical behavior of S2-glass fiber-reinforced polymeric materials. 2 mm/min, 20mm/min, 40 mm/min, and 60 mm/min are applied as crosshead displacement rates. Out-of-plane stress state is applied with a three-point bending fixture. The effect of displacement rates is analyzed by considering the change in flexural strength, flexural modulus, and strain at maximum load. The effect of crosshead displacement on the damage onset of the S2-glass fiber-reinforced polymeric material is also investigated by calculating first-ply failure stress and strain. Conclusions given below are drawn from this study:

- 1) It is seen that as the crosshead displacement rates increase from 2 mm/min to 20 mm/min, and then 40 mm/min, both flexural strength and flexural modulus increase. When crosshead displacement rates rise from 40 mm/min to 60 mm/min, a drop in both flexural strength and modulus is observed.
- 2) Flexural strain at maximum stress does not demonstrate a comparable change when the crosshead displacement rate rises from 20 mm/min to 40 mm/min. However, when the crosshead displacement increases from 40 mm/min to 60 mm/min, a small reduction in the flexural strain at maximum stress occurs.
- 3) Damage onset is studied by considering the first ply failure analysis. It is shown that as the crosshead displacement rate increases, the required stress and strain level to damage the first ply also rises.

Declaration of Ethical Standards

The authors declare that they comply with all ethical standards.

Credit Authorship Contribution Statement

Author 1: Conceptualization, Methodology / Study design Validation, Formal analysis, Investigation, Resources, Data curation, Writing – original draft, Writing – review and editing, Visualization, Supervision, Project administration, Funding acquisition

Author 2: Conceptualization, Validation, Formal analysis, Investigation, Resources, Data curation, Writing – original draft, Writing – review and editing

Declaration of Competing Interest

The authors have no conflicts of interest to declare regarding the content of this article.

Data Availability

All data generated or analyzed during this study are included in this published paper.

Acknowledgment

The authors gratefully acknowledge support from the Scientific and Technological Research Council of Turkey (TUBITAK) under grant number 221M085.

5. References

- Amjadi, M., & Fatemi, A. (2020). Tensile behavior of high-density polyethylene including the effects of processing technique, thickness, temperature, and strain rate. In *Polymers*, **12**(9), 1857-1870
<https://doi.org/10.3390/polym12091857>
- Barre, S., Chotard, T., & Benzeggagh, M. L. (1996). Comparative study of strain rate effects on mechanical properties of glass fibre-reinforced thermoset matrix composite. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, **27**(12), 1169–1181.
[https://doi.org/10.1016/1359-835X\(96\)00075-9](https://doi.org/10.1016/1359-835X(96)00075-9)
- Brown, K. A., Brooks, R., & Warrior, N. A. (2010a). The static and high strain rate behaviour of a commingled E-glass/polypropylene woven fabric composite. *Composites Science and Technology*, **70**(2), 272–283.
<https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2009.10.018>
- Brown, K. A., Brooks, R., & Warrior, N. A. (2010b). The static and high strain rate behaviour of a commingled E-glass/polypropylene woven fabric composite. *Composites Science and Technology*, **70**(2), 272–283.
- Cui, J., Wang, S., Wang, S., Li, G., Wang, P., & Liang, C. (2019). The effects of strain rates on mechanical properties and failure behavior of long glass fiber reinforced thermoplastic composites. *Polymers*, **11**(12), 2019-2036
<https://doi.org/10.3390/polym11122019>
- Hsiao, H. M., & Daniel, I. M. (1998). Strain rate behavior of composite materials. *Composites Part B: Engineering*, **29**(5), 521–533.
[https://doi.org/10.1016/S1359-8368\(98\)00008-0](https://doi.org/10.1016/S1359-8368(98)00008-0)
- Jemii, H., Bahri, A., Taktak, R., Guerhazi, N., & Lebon, F. (2022). Mechanical behavior and fracture characteristics of polymeric pipes under curved three point bending tests: Experimental and numerical approaches. *Engineering Failure Analysis*, **138**, 106352.
<https://doi.org/10.1016/j.engfailanal.2022.106352>
- Kiyak, B., & Kaman, M. O. (2018). Karbon fiber kompozit sandviç levhaların yanıl mukavemet davranışlarının araştırılması. *Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen ve Mühendislik Bilimleri Dergisi*, **18**(2), 684–691.
<https://doi.org/10.5578/fmbd.67199>
- Li, X., Yan, Y., Guo, L., & Xu, C. (2016). Effect of strain rate on the mechanical properties of carbon/epoxy composites under quasi-static and dynamic loadings. *Polymer Testing*, **52**, 254–264.
<https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2016.05.002>
- Mei, J., Liu, J., & Huang, W. (2022). Three-point bending behaviors of the foam-filled CFRP X-core sandwich panel: Experimental investigation and analytical modelling. *Composite Structures*, **284**, 115206.
<https://doi.org/10.1016/j.compstruct.2022.115206>
- Perry, J. I., & Walley, S. M. (2022). Measuring the effect of strain rate on deformation and damage in fibre-reinforced composites: A Review. *Journal of Dynamic Behavior of Materials*, **8**(2), 178–213.
<https://doi.org/10.1007/s40870-022-00331-0>
- Shah Khan, M. Z., Simpson, G., & Gellert, E. P. (2000). Resistance of glass-fibre reinforced polymer composites to increasing compressive strain rates and loading rates. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, **31**(1), 57–67.
[https://doi.org/10.1016/S1359-835X\(99\)00051-2](https://doi.org/10.1016/S1359-835X(99)00051-2)
- Wang, Q., Wang, J., Wang, A., Zhou, C., Hu, J., & Pan, F. (2023). Effect of strain rate and temperature on the tensile properties of long glass fiber-reinforced polypropylene composites. In *Polymers*, **15**(15), 3260
<https://doi.org/10.3390/polym15153260>
- Weng, F., Fang, Y., Ren, M., Sun, J., & Feng, L. (2021). Effect of high strain rate on shear properties of carbon fiber reinforced composites. *Composites Science and Technology*, **203**, 108599.
<https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2020.108599>
- Zhai, Z., Jiang, B., & Drummer, D. (2018a). Strain rate-dependent mechanical behavior of quasi-unidirectional E-glass fabric reinforced polypropylene composites under off-axis tensile loading. *Polymer Testing*, **69**, 276–285.
<https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2018.05.033>
- Zniker, H., Feddal, I., Ouaki, B., & Bouzakraoui, S. (2023). Experimental and numerical investigation of mechanical behavior and failure mechanisms of pvc foam sandwich and grp laminated composites under three-point bending loading. *Journal of Failure Analysis and Prevention*, **23**(1), 66–78.
<https://doi.org/10.1007/s11668-023-01596-w>

Determination of Production Parameters of CuCrZr Alloy by Selective Laser Melting Process

*Makale Bilgisi / Article Info

Alındı/Received: 20.05.2024

Kabul/Accepted: 14.11.2024

Yayımlandı/Published: xx.xx.xxxx

CuCrZr Alaşımının Seçici Lazer Ergitme Prosesi ile Üretim Parametrelerinin Belirlenmesi

Burcu Aslı ÖZKAN^{1*}, Yusuf DİLSİZ¹, Cem ÖZATEŞ², Enes Furkan SEVİNÇ³, Cantekin KAYKILARLI¹, Cihan KABOĞLU¹, Deniz UZUNSOY¹

¹Bursa Technical University, Department of Metallurgical and Materials Engineering Faculty, Bursa, Türkiye

²Sentes Bir A.Ş., 35730, Kemalpaşa, İzmir, Türkiye

³Ermaksan Machinery Industry and Trade, 16065, Nilüfer, Bursa, Türkiye



© Afyon Kocatepe Üniversitesi

© 2025 The Authors | Creative Commons Attribution-NonCommercial 4.0 (CC BY-NC) International License

Abstract

CuCrZr alloy is a widely preferred material in the space, defense, and electronics industries with its high thermal and electrical conductivity properties. There are limited publications investigating the tribological properties of CuCrZr alloys produced via the selective laser melting (SLM) method. In this study, it was aimed to optimize the process parameters and examine the effect of process parameters on density, hardness, microstructure, and tribological properties of domestically produced CuCrZr powder to be produced by the SLM method, which allows the production of complex structured parts. The optimum process parameters of the CuCrZr alloy were determined as laser power of 435 W, scanning speed of 350 mm/s, layer thickness of 0.02 mm, laser diameter of 0.1 mm, hatch distance of 0.1 mm, and energy density of 621.42 J/mm³. The relative density, hardness, COF, and wear values of the samples produced with the optimized SLM process parameters were obtained as 99.22% and 96 HV, 0.5520 ± 0.1648, and 1.17 × 10⁻⁴ (mm³/Nm), respectively.

Anahtar Kelimeler: CuCrZr; Seçici lazer ergitme; Eklemeli imalat; Tribolojik davranış.

Öz

CuCrZr alaşımı, yüksek termal ve elektrik iletkenlik özellikleri ile uzay, savunma ve elektronik endüstrilerinde yaygın olarak tercih edilen bir malzemedir. SLM yöntemiyle üretilmiş olan CuCrZr alaşımının tribolojik özelliklerinin incelenmesi üzerine kısıtlı yayınlar mevcuttur. Bu çalışmada, yerli olarak üretilmiş olan CuCrZr tozundan, karmaşık yapıları parçaların üretimlerine olanak sağlayan seçici lazer ergitme (SLM) yöntemiyle üretilmek üzere proses parametrelerinin optimize edilmesi ve proses parametrelerinin yoğunluk, sertlik, mikroyapı ve tribolojik özellikleri üzerine etkisinin incelenmesi hedeflenmiştir. CuCrZr alaşımının optimum proses parametreleri lazer gücü 435 W, tarama hızı 350 mm/s, katman kalınlığı 0.02 mm, lazer çapı 0.1 mm, tarama aralığı 0.1 mm ve enerji yoğunluğu 621.42 J/mm³ olarak belirlenmiştir. Optimize edilen SLM proses parametreleriyle üretilen numunelerin relatif yoğunluk, sertlik, COF değeri ve aşınma değerleri sırasıyla % 99.22 ve 96 HV, 0.5520 ± 0.1648 ve 1.17 × 10⁻⁴ (mm³/Nm) olarak elde edilmiştir.

Keywords: CuCrZr; Selective laser melting; Additive manufacturing; Tribological behaviors.

1. Introduction

Laser-based powder-bed fusion is a class of additive manufacturing processes that includes selective laser melting (SLM). This method builds up metal particles layer by layer to make a three-dimensional material by selectively melting and joining them with a powerful laser (Gokuldoss *et al.* 2017). The procedure is initiated by spreading a slender layer of metal powder across a construction platform. Following a pattern, a laser then sweeps over the powder bed, selectively fusing the particles by melting them. This action redifies the powder into a singular layer, contributing to the production of the designed three-dimensional part. The application of SLM technology is diverse and includes various fields, such as aerospace, automotive, medical, and tooling industries. SLM is a desirable manufacturing process for components

such as orthopedic implants, heat exchangers, turbine blades, circuit breakers, combustion chamber components, lightweight parts, and conformal cooling inserts because of its flexibility in design and capacity to create complex geometries (Tang *et al.* 2022, Yap *et al.* 2015, Zezhou *et al.* 2023, Salvan *et al.* 2021). One of the important advantages of SLM is its capability to produce parts from various materials, including high-performance alloys like titanium and nickel-based superalloys (Frazier 2014), and copper alloys. Especially the CuCrZr alloy is a precipitation-hardening alloy and has become important in many industries due to its high thermal and electrical conductivity combined with strong mechanical properties (Wang *et al.* 2022). Sun *et al.* (2020) investigated the determination of process parameters of CuCrZr alloy and their effects on relative

density. They reported that the effect of laser power on relative density is greater than the effect of scanning speed, and at the same laser power, scanning speed is more effective than scanning distance. Also, Özkan *et al.* (2024) used the taguchi and (ANOVA) analysis of variance statistical method to determine the process parameters of pure copper. In their study, it was reported that the most effective parameters for relative density were layer thickness, laser point size, and hatch distance, respectively. There is a little study on process optimization via applying remelting strategies. The process time is extended with the remelting application, but this can be ignored due to the improvements achieved in mechanical properties. Xu *et al.* (2024) applied the remelting process and investigated microstructure, mechanical properties, and conductivity performance. And good conductive CuCrZr alloy with a greater relative density and more consistent hardness was produced by the remelting method in comparison to the non-remelting specimens. Yaolong *et al.* (2024) found a link between porosity and laser power and encountered porosity problems at various rates. With the laser power operated at 480W, they obtained spherical pores in the range of 10–30 microns, and when the laser power was reduced to 375W, they observed that the pore size decreased, the amount of voids increased, and most of the pores were close to spherical.

Studies have shown that careful optimization of these parameters can lead to CuCrZr parts with mechanical properties comparable to or even surpass traditional fabricated parts. Prashanth *et al.* (2014), Xu *et al.* (2024), Prabu *et al.* (2024), Murugesan *et al.* (2024) investigated the tribological properties of partially molten particles with columnar, cellular, and equiaxed structures and defect-free surfaces of CuCrZr parts produced by the SLM method. The equiaxed structure showed higher wear resistance, and it was reported that the columnar grain structure had less wear resistance due to its fine structure. Fang *et al.* (2024) studied on process optimization of CuCrZr and investigated microstructure, mechanical properties and precipitates of CuCrZr alloys. They stated that fewer defects were obtained when 163 J/mm³ laser energy density was applied. Zhangping *et al.* (2022) studied the effects of volumetric energy density (VED) among scanning parameters on relative density, microstructure, mechanical properties, and crystallographic texture. They found that excessively low VED leads to a lack of fusion and unmelted powder, while excessively high VED leads to keyhole defect formation. In their research with pure copper, Yan *et al.* (2020) researched how linear energy density (laser power/laser

scanning rate) affected the relative density and mechanical properties. They observed that when the linear energy density was lower (0.35 J/mm), unmelted powders and irregular pores were formed; when the linear energy density was 0.5 J/mm, there was a small amount of porosity; and when it exceeded 0.63 J/mm, large pores were formed. The studies in the literature researched the linear energy density parameter, or specifically each parameter, to achieve parameter optimization of CuCrZr alloy with the SLM method. In addition, a few studies have examined the wear properties of CuCrZr produced with SLM technology. In the production of CuCrZr alloy with the SLM method, a little study on the relationship between energy density and relative density expressed as the ratio (laser power/scanning speed x scanning distance x scanning speed) could be found in the known literature. In addition, this study is different from these studies in that the CuCrZr alloy powder is produced domestically, a remelting scanning strategy was applied and it investigates the relationship between energy density, relative density, hardness, and wear resistance.

This study was carried out with an infrared (IR) laser, and the laser power was fixed at 435 W. A remelting strategy was applied, and the highest density value was tried to be obtained by combining with other parameters. A comprehensive test evaluated key properties, including hardness, relative density, microstructure, and wear resistance. By systematically analyzing the results, the study identified correlations between processing conditions and material characteristics, leading to the optimization of production parameters. The study promises to pave the way for more efficient, precise, and cost-effective manufacturing processes, enhancing the applicability and performance of CuCrZr alloys across various industries.

2. Materials and Methods

In this research, CuCrZr alloy powders were produced using the gas atomization system developed by Sentec-BIR company. Gas atomization is a widely recognized manufacturing technique known for its ingenuity in producing spherical metal alloy powders with extraordinary properties, largely due to the rapid solidification phenomenon encountered during production. This method also yields alloy powders characterized by reduced oxygen content, thus improving the overall quality of the resulting powders. However, it should be recognized that the particle size distribution of these powders typically covers the range of 1 µm to 1 mm. The atomization of CuCrZr began by alloying the

desired components in an induction furnace, followed by pouring the molten alloy into the tundish. The gas pressure is carefully controlled under the atomization nozzle throughout the process. A precise adjustment of gas flow is achieved, as shown in Figure 1. (10-12bar). With this adjusted gas flow, powders with large grain sizes are obtained. This regulated gas flow facilitated the formation of particles covering a wide range of sizes. A schematic illustration of the CuCrZr powder atomization process is presented in Figure 1. To obtain the particle size distribution in the 15 to 45 µm range, an air classifier and a 45 µm screen were used. The intended outcome was attained by the selective retention and separation of particles within the designated size range made possible by this screening and classification process. An Ermaksan ENA 250 system (Ermaksan, Turkey) with a 500 W Yb-Fiber laser with a wavelength of 1064 nm, a laser spot size of 100 µm, and a production volume of 250 mm x 250 mm x 300 mm was used to construct the SLM CuCrZr samples.

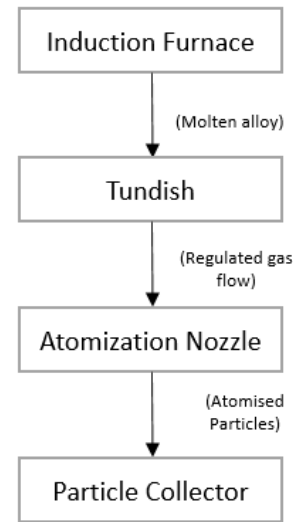


Figure 1. Schematic demonstration of the atomization process of CuCrZr alloy powder.

A schematic of the SLM CuCrZr alloy manufacturing process is shown in Figure 2. CuCrZr samples were treated in a high-purity argon environment to avoid material oxidation.

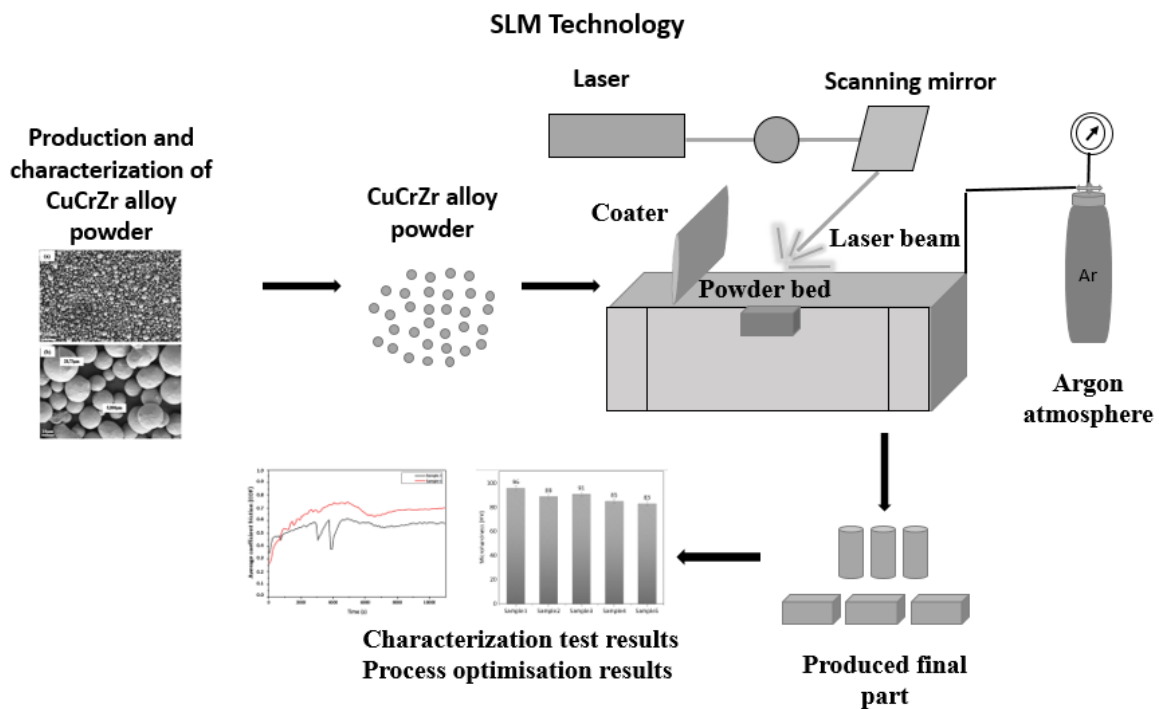


Figure 2. Schematic demonstration for the SLM production process of the CuCrZr alloy.

The oxygen content was kept below 2500 ppm in the chamber. To prevent the balling effect, a 316 L stainless steel substrate was preheated to 80 °C. Due to its high thermal conductivity, the substrate needs to be heated between 80 °C and 120 °C to reduce heat dissipation and ensure better adhesion of the copper sample to the substrate (Raab *et al.* 2016). A 67° rotation angle between layers was used, and a zigzag and remelting scanning

pattern was used. Energy density was calculated according to the formula given in Eq.1. Zaneta (2019).

$$E = \left(\frac{P}{vxhxt} \right) \quad (1)$$

where E (J/mm³) is the energy density, P (W) is the laser power, v (mm/s) is the scanning speed, h (mm) is the hatch distance and t (mm) is the layer thickness Zaneta (2019), Xu (2024).

Table 1 shows the process parameters that were used for this search.

Table 1. Process parameters of the study

Sample number	1	2	3	4	5
Laser Power (w)	435	435	435	435	435
Scanning speed (mm/s)	350	500	350	500	650
Layer thick. (mm)	0.02	0.02	0.03	0.03	0.03
Laser spot size (mm)	0.1	0.08	0.12	0.14	0.08
Hatch distance (mm)	0.1	0.09	0.10	0.09	0.08
Energy density (J/mm ³)	621	483	414	322	278

Figure 3 shows the image of cuboid samples processed by ENA 250 SLM printers. Characterization and test samples were produced with dimensions of 10 mm × 10 mm × 10 mm to determine relative density, microhardness, and wear resistance. The chemical composition of the powder is analyzed via X-ray fluorescence spectroscopy (XRF, Rigaku Supermini 200). Particle size analyzer equipment (Malvern Mastersizer 3000E), which is a liquid dispersion analysis method based on the principle of laser diffraction was used, and the analysis was performed according to the ASTM B822 standard to determine the size distribution of CuCrZr powders. Powder density measurement was done via a micrometric AccuPyc II 1340 gas pycnometer.

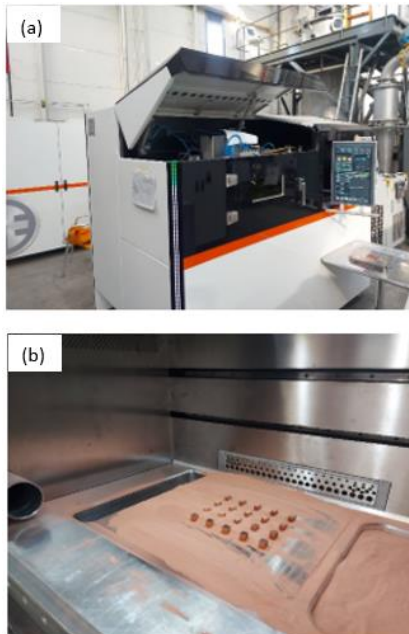


Figure 3. a) Image of produced cuboid parts via SLM process of CuCrZr alloy and b) ENA 250 SLM printer.

Figure 4 shows the powder density and powder flow ability testers. Apparent density measurement was done according to ASTM B212. Compressed density testing was performed via an auto-tapping denser (auto-tapping single station) according to ASTM B527. Additionally, to measure the flow ability of the CuCrZr powder, a hall flow

test was performed with LPW brand equipment according to ASTM B213. Using Cu K α radiation ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$, 40 kV, 40 mA, and 2θ range of 30–80°), X-ray diffraction (XRD, BrukerTM D8 Advanced Series Powder Diffractometer) was used to perform the analysis. An energy dispersive spectrometer (EDS)-equipped Carl Zeiss/Gemini 300 scanning electron microscopy, (SEM) was used to analyze the morphological characteristics and chemical composition of CuCrZr powders and SLM samples. The Archimedes approach was utilized to analyze the relative density values of bulk samples produced via the SLM technology.

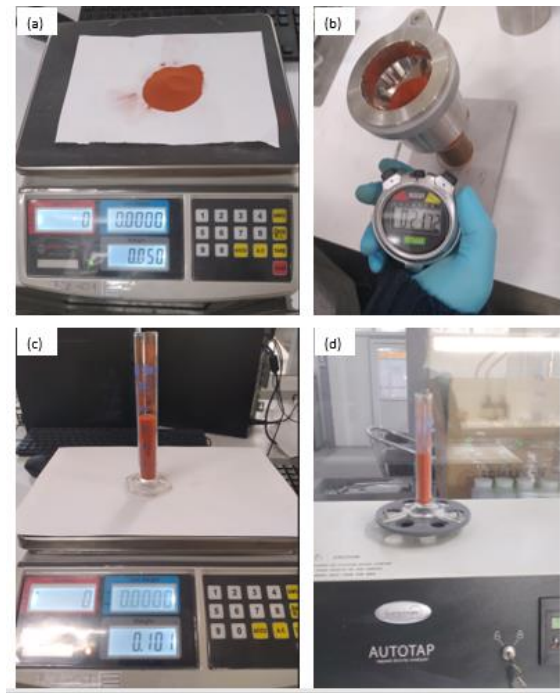


Figure 4. shows an image of powder density and flow ability tester equipment a) Copper powder b) Apparent density tester c) Graduated glass cylinder d) Compression density measurement device.

The process involved calculating the average of three weightings by measuring dry and wet weights in ethanol and air conditions Özkan *et al.* (2024), Tang *et al.* (2022) calculated the relative densities of the samples using a theoretical density of CuCrZr of 8.95 g/cm³. Samples were prepared for metallographic analysis using an ATM brand sanding and polishing tool and a Metkon Ecompress 100 brand mounting device. SiC grinding papers with grits of 400, 600, 800, 1200, and 2500 were used to sand all of the samples. Then, 1 μm diamond suspensions were used to polish each sample to conduct a metallographic examination on CuCrZr. The obtained bulk samples were examined microstructurally using an optical microscope (Nikon-Eclipse LV150N). Measurements of Vickers hardness were performed using a Qness Q10 microhardness tester for CuCrZr with 100gr and a dwell time of 15 seconds. Five measurements were taken for

the hardness measurement from randomly selected regions in the sample, and the average of these values was computed.

The wear test parameters of CuCrZr, which were manufactured via the SLM technique, are shown in Table 2. To investigate the wear resistance of bulk samples, reciprocating dry wear tests were performed using 5 mm chrome steel balls in a BRUKERTM UMT2 tribometer according to ASTM E52100. A Leica stereo microscope was used to assess the wear volumes of bulk materials. The wear resistance of pure copper produced by SLM was examined for the first time by Aksa et al. (2022) and the test load, stroke, velocity and total distance were determined by taking into account this work and device capacity which was used in this study. The wear rate of CuCrZr was calculated using Eq. 2 (Aksa et al. 2022).

$$Wear\ rate\left(\frac{mm^3}{Nm}\right) = \frac{Wear\ volume\ (mm^3)}{Total\ wear\ distance(m)\times\ test\ load\ (N)} \quad (2)$$

Table 2. Wear test parameters of the search.

Test parameters	Values
Test type	Dry reciprocating
Test load (N)	3.5
Wear stroke (mm)	4
Velocity (mm/s)	7
Cycle	3750
Total distance (m)	30
Ball type	ASTM 52100 chrome steel balls
Temperature (C°)	Room temperature (23±2)

3. Results and Discussions

As shown in Table 3, According to the XRF analysis result, the powder composition complies with the EN 12420:2014 standard.

Table 3. Chemical composition of the CuCrZr alloy powder.

Element	Composition	EN 12420:2014
Cu	98.5	Rest
Cr	1.02	(0.5-1.2)
Zr	0.0779	(0.03-0.3)
Fe	0.0320	Max.(0.08)
Si	0.0428	Max.(0.1)
Others	< 0.3	-

Powder particle size results are shown in Figure 5 (a). Powder particle size is in the 24.4-50.8 µm range; it has been determined that it is suitable for use in SLM. As seen in Figure 5 (b), XRD results of powder CuCrZr show the face-centered cubic microstructure. The diffraction peaks were found to be associated with the Cu phase. The (111), (200), and (220) planes of the face-centered Cu were identified as the source of the diffraction peaks at 2θ =

43.24°, 50.38°, and 74.03° (Hu et al. 2023). Because of their low concentrations in the copper matrix, no peaks for the Zr and Cr particles were seen. Tang et al. (2022) and Ma et al. (2020) worked with CuCrZr powder by selective laser melting method in their study, and as stated in their study, the Cr and Zr elements in the powder could not be detected in the XRD analysis due to the small amount and limited device detection capacity (Tang et al. 2022), (Ma et al. 2020).

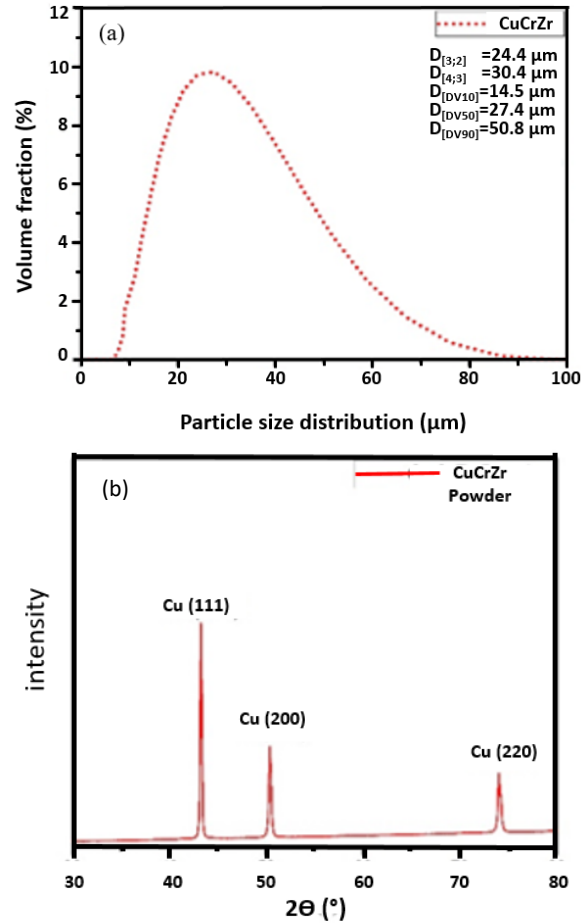


Figure 5. (a) Particle size distribution analysis result of CuCrZr powder (b) XRD patterns of the SLM CuCrZr powder.

SEM images of CuCrZr powder were shown in Figure 6 (a) 1000x image, b) 100x image. It can be seen that the powder particles have a smooth surface and spherical morphology, and some small particles are stuck to larger particles. It also has a good surface quality that positively affects fluidity. According to the SEM-EDS analysis given in Figure 7, Cr and Zr elements were detected in the Cu matrix. The analysis was made from the spectrum 1 region.

Figure 8 shows the microstructures of the samples produced with different parameters by the SLM method. All samples have non-circular and interconnected pores. As can be seen in Fig. 8 (a–e), the diameter of the porosities of the sample produced at the highest energy

density (621.42 J/mm^3) is smaller, and the shape of the porosities is more circular than the samples produced with a lower energy density (278.84 J/mm^3). In this investigation, we obtained a similar relationship between porosity and energy density as a study by Zaneta (2019) on processing titanium with DMLS technology.

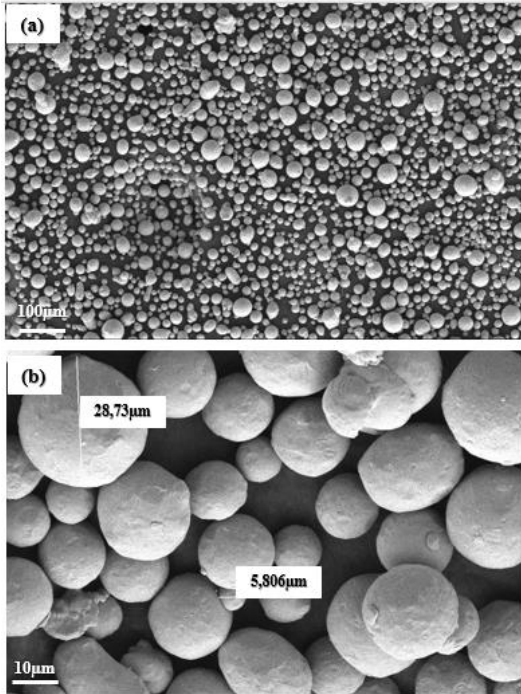


Figure 6. (a) shows 1000X, (b) 100X SEM images of CuCrZr powder.

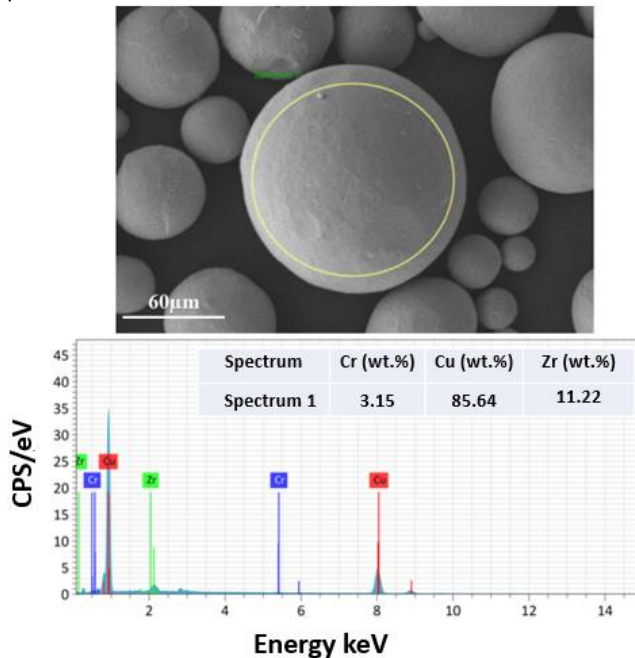


Figure 7. SEM-EDS results of CuCrZr powder

In their study they investigated the changes in porosity in the material caused by energy density. It's reported that porosity increased with the decrease in energy density. Low energy density ($33\text{--}71 \text{ J/mm}^3$) caused insufficient melting of powder grains, small laser penetration depth,

and a small melt pool. It was observed that the porosity decreased significantly in the range of $78\text{--}127 \text{ J/mm}^3$, and more spherical and smaller porosities emerged due to gas bubbles in the powder. This is explained the filling of voids between particulates with liquid. Also while the energy density above 127 J/mm^3 the porosity was increased again (Zaneta 2019). Yunzhe et al (2024) studied on CuCrZr produced by EBM (electron beam melting) process and investigated the effect of the linear energy density on microstructure, nanoprecipitation, electrical and mechanical properties. It has been reported that low energy density results in low relative density, while high energy density results in microvoids.

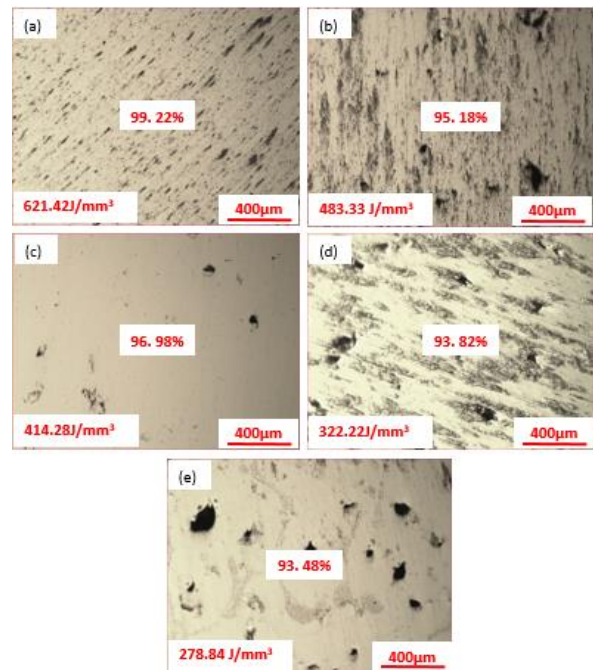


Figure 8. (a-e) shows 100X sample (1-5) optical microscope images of CuCrZr before etching respectively.

Fig. 9 (a-c) shows the microstructure of sample 1 after etching 100X, 200X, 1000X respectively. There are many spherical, regular, and small porosities in the microstructure. Grain boundaries are visible, and grain sizes were observed in the range of $6\text{--}120 \mu\text{m}$.

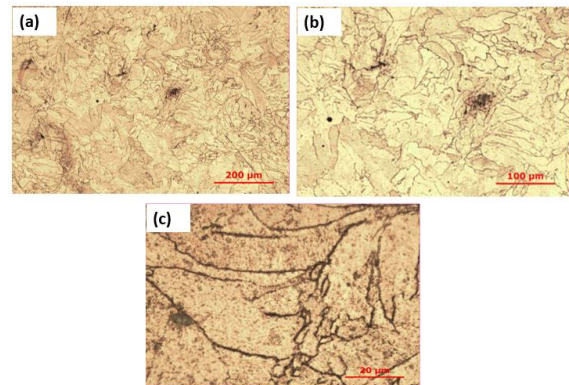


Figure 9. (a-c) shows sample 1 optical microscope images of CuCrZr after etching 100X, 200X, 1000X respectively.

Figure 10 show density value of fabricated sample with various parameters via SLM and results were obtained ranging from 93.48% to 99.22%. Xingchen *et al.*(2020) determined that the optimum linear energy density (laser power/laser scanning speed) was 0.50J/mm. And they observed in their study that as linear energy density increased, it increased in parallel with relative density and started to decrease after the peak point. In this study maximum relative density value %99.22 was obtained with optimum energy density as 621 J/mm³.

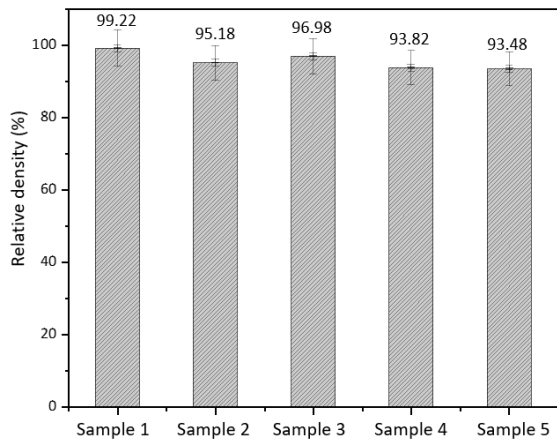


Figure 10. Relative density results of the study.

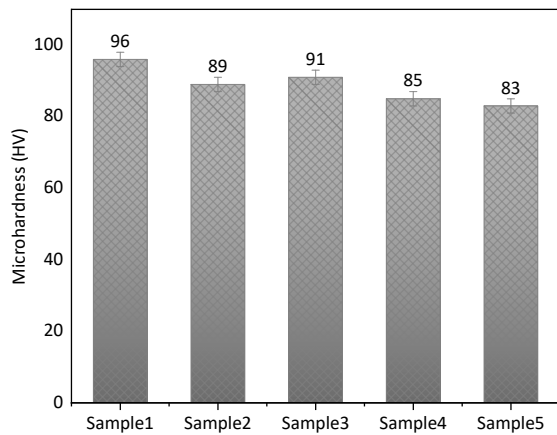


Figure 11. Microhardness of the SLM CuCrZr alloy.

Figure 11 shows the hardness test results of the CuCrZr samples. In this study, the highest microhardness value and the highest density were obtained with sample 1. Hardness and density values in an alloy are mostly proportional to each other (Wang *et al.* 2022). In their study, researchers determined that the highest hardness value was at the optimum linear energy density and stated that this was due to fewer defects in the microstructure and higher relative density. And in their study, it was observed that the hardness was lower under the optimum energy density and decreased again after reaching the optimum value (Yan *et al.* 2020). The results show that the sample produced with the optimum energy density of 621J/mm³ has the highest hardness value and decreases in parallel with the energy density.

In the SLM process, as the CuCrZr powder melts at high temperatures and solidifies by rapidly cooling, a supersaturated solid solution that provides high strength is obtained, creating an effect similar to the solution heat treatment process (Wang *et al.* 2022). Wear test results are reported in Figure 12 and Table 4. At the beginning of the test, COF values increase and then become stable. The COF values were shown in Figure 12 and determined to be quite close to each other. The width and depth of the wear traces of the sample with the highest hardness and relative density and the sample with the lowest were obtained as close to each other as possible. The wear values of the CuCrZr sample are correlated by energy density, hardness, and relative density.

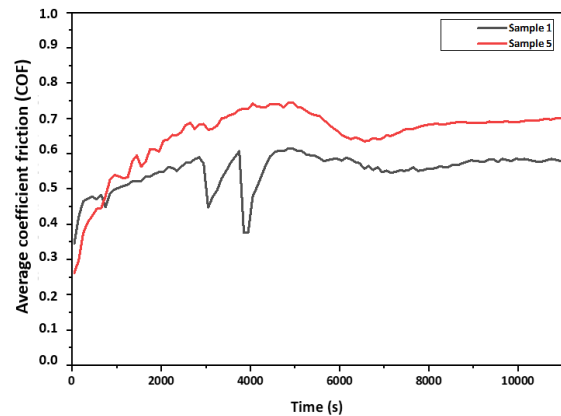


Figure 12. Average COF value of sample 1 and sample 5

Table 4. COF value of the CuCrZr via SLM process

Sample number	Average COF value	Specific wear rate (mm ³ /Nm)
1	0.5520 ± 0.1648	1.17 x 10 ⁻⁴
5	0.6536 ± 0.2042	2.50 x 10 ⁻⁴

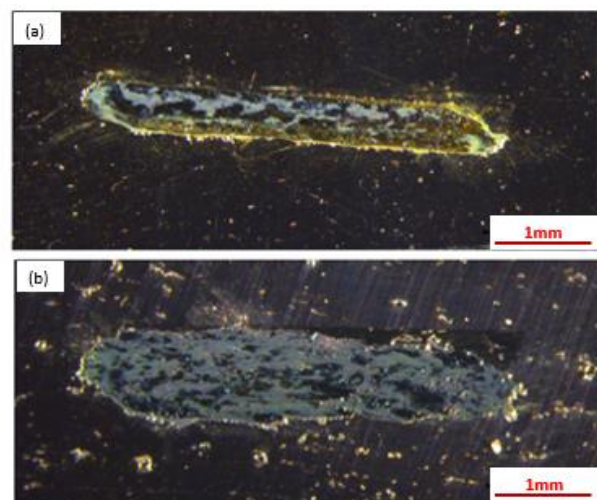


Figure 13. (a, b) Wear track image of SLM processed sample 1 and sample 5)

Stereomicroscope images of samples are shown in Fig.13. With a deeper and wider wear track image denser wear was seen in sample 5 than in sample 1. At the same time, it indicates higher wear volume and lower wear resistance

through its wear volume loss value and wear profile. The higher hardness values of CuCrZr allow a higher level of wear resistance to the loads during the sliding test. Also, Figures 13 a) and b) show that the worn surface track image of sample 1 is wider than sample 5.

4. Conclusions

This study investigated the optimization of production parameters of domestically produced CuCrZr powder with the domestic SLM printer Ermaksan ENA 250 and the effect of process parameters on relative density, hardness, microstructure, and wear properties. CuCrZr alloy samples with different parameters were successfully fabricated via the SLM method. The optimum parameters were determined by revealing the density, hardness, and wear resistance results of the domestically produced CuCrZr powder samples processed by the SLM method.

Optimal process parameters for CuCrZr powder were determined. Energy density is 621.42 J/mm³, layer thickness is 0.02 mm, laser spot size is 0.1 mm, hatch distance is 0.1 mm, and laser power is 435 W, scanning speed is 350 mm/s. The relative density, hardness, COF value, and wear rate values of fabricated samples via optimal SLM process parameters were obtained as 99.22%, 95.88 HV, 0.5520 ±0.1648, and 1.17 x 10⁻⁴ Nm, respectively. The highest relative density obtained with sample 1. It is predicted that at optimum energy density, the metallurgical bond between the layers is stronger, porosity and other defects are less, and therefore higher relative density and therefore higher hardness values are achieved. As a result, the sample's hardness, density, and wear rate were obtained in direct proportion. The sample produced at the highest energy density has a smaller and more circular porosity diameter than the sample manufactured at a lower energy density, as seen by the optical microstructure images.

All samples have noncircular and interconnected pores. Considering the results, it can be said that when energy density is higher, porosity diameter is smaller, relative density is higher, hardness values are higher, and specific wear rate values are lower. As a result of this study, production with good mechanical properties has been successfully carried out via the domestically produced Ermaksan ENA 250 SLM printer using domestically produced CuCrZr powder. Future studies are planned to investigate the effect of heat treatment on mechanical properties.

Declaration of Ethical Standards

The authors declare that the article complied with all ethical rules

Credit Authorship/ Contribution Statement

Author 1: Investigation, Visualization and Writing, Methods, experimental design, Orjinal draft

Author 2: Investigation, Methods, Experimental design, Writing

Author 3: Investigation, Methods, Experimental design

Author 4: Methods, Experimental design

Author 5: Method, Review and Editing

Author 6: Methods, Experimental design, Formal analysis, Review and Editing

Author 7: Methods, Experimental design, Project Manager, Review and Editing

Declaration of Competing Interest

There are no conflicts of interest, for the authors.

Data Availability Statement

All data generated or analyzed during this study are included in this published article.

Acknowledgement

This study was supported by "TUBITAK TEYDEB SAYEM Projects" with the project number of 121D022.

5. References

- Aksa, H.C., Hacısalıhoğlu, İ., Yıldız, F., Varol, T., Güler, O., Kaya, G., 2022. Effects of Fabrication Parameters and Post-Processing Treatments on the Mechanical and Tribological Behavior of Surface-Enhanced Copper Based Materials by Selective Laser Melting. *Journal of Materials Processing Technology*, **304**, 117564. <https://doi.org/10.1016/j.jmatprotec.2022.117564>
- Fank, X., Xia, W., Wei, Q., Yiping, W., Lv, W., Guo, W. 2021. Preparation of Cu-Cr-Zr Alloy by Laser Powder Bed Fusion: Parameter Optimization, Microstructure, Mechanical and Thermal Properties for Microelectronic Applications. *Metals*. **11**(9), 1410. <https://doi.org/10.3390/met11091410>
- Frazier, W. E. 2014., 2024. Metal Additive Manufacturing: A Review. *Journal of Materials Engineering and Performance* **23** (6): 1917–28. <https://doi.org/10.1007/s11665-014-0958-z>
- Gokuldoss, P. K., Kolla S., and Eckert J., 2017. Additive Manufacturing Processes: Selective Laser Melting, Electron Beam Melting and Binder Jetting—Selection Guidelines. *Materials* **10** (6): 672. <https://doi.org/10.3390/ma10060672>
- Hu, R., Su, K., Lao, Z., Cai, Y., Fu, B., Yuen, M.M F, Gao Z, Cao M, and Wang, Y., 2023. Process of Pure Copper Fabricated by Selective Laser Melting (SLM) Technology under Moderate Laser Power with Re-Melting Strategy. *Materials* **16** (7): 2642. <https://doi.org/10.3390/ma16072642>
- Ma, Z., Zhang, K., Ren, Z., Zhang, D., Tao, G., Xu, H., 2020. Selective laser melting of CuCrZr copper alloy: Parameter optimization, microstructure and

- mechanical properties. *Journal of Alloys and Compounds* **828** (February) 154350.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.154350>
- Murugesan S.K., Natarajan J., Yang C.H., 2024. Enhancing the wear resistance by mitigation of defect formations in laser powder bed fusion process of Cu–Cr–Zr alloy. *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology*. **133**:1845–1864.
<https://doi.org/10.1007/s00170-024-13883-3>
- Özkan, B., Dilsiz, Y., Küçükelyas, B., Sever, A., Bademlioglu, A.H., Kaboğlu, C., and Uzunsoy, D. 2024., Comprehensive Optimization of Selective Laser Melting Process Parameters for Microstructure, Density, Hardness, and Tribological Performance of Pure Copper. *Science of Sintering*. **56** 349-365
<https://doi.org/10.2298/SOS2402150070>
- Prabu, G., Yang, C.H., Alnaser, İ.A., and Jeyaprakash, N., 2024. Nanowear Characterization of LPBF Fabricated CuCrZr Alloy. *Tribology International* **194** (June): 109430.
<https://doi.org/10.1016/j.triboint.2024.109430>
- Prashanth, K.G., Scudino S., Klaus H.J, Surreddi K.B, Löber L., Wang Z, Chaubey A.K., Kühn U., and Eckert J., 2014. Microstructure and Mechanical Properties of Al–12Si Produced by Selective Laser Melting: Effect of Heat Treatment'. *Materials Science and Engineering: A* **590** (January): 153–60.
<https://doi.org/10.1016/j.msea.2013.10.023>
- Raab, S. J., Guschlbauer R., Lodes M.A., and Körner C., 2016. Thermal and Electrical Conductivity of 99.9% Pure Copper Processed via Selective Electron Beam Melting. *Advanced Engineering Materials* **18** (9): 1661–66.
<https://doi.org/10.1002/adem.201600078>.
- Salvan, C., L. Briottet, T. Baffie, L. Guetaz, and C. Flament., 2022. CuCrZr Alloy Produced by Laser Powder Bed Fusion: Microstructure, Nanoscale Strengthening Mechanisms, Electrical and Mechanical Properties. *Materials Science and Engineering: A* **826** (October):
<https://doi.org/10.1016/j.msea.2021.141915>.
- Sun, F., Liu P., Chen X., Zhou H., Guan P., and Zhu B., 2020. Mechanical Properties of High-Strength Cu–Cr–Zr Alloy Fabricated by Selective Laser Melting *Materials* **13** (21): 5028.
<https://doi.org/10.3390/ma13215028>
- Tang, X., Chen, X., Sun, F., Li, L., Liu, P., Zhou, H., Fu, S and Li. A., 2022. A Study on the Mechanical and Electrical Properties of High-Strength CuCrZr Alloy Fabricated Using Laser Powder Bed Fusion'. *Journal of Alloys and Compounds* **924** (November): 166627.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2022.166627>
- Wang, Q., Zhang, Y., Wang, K., Liu, S., Zhang, X and Shao H., 2022. Effect of Process Parameters and Heat Treatment on the Microstructure and Properties of CuCrZr Alloy by Selective Laser Melting'. *Materials Science and Engineering: A* **857**: 144054.
<https://doi.org/10.1016/j.msea.2022.144054>
- Xu L., Zhang, Y., Zhao, L., Ren, W and Han, Y., 2024. Performance Improvement for the CuCrZr Alloy Produced by Laser Powder Bed Fusion Using the Remelting Process. *Materials* **17** (3): 624.
<https://doi.org/10.3390/ma17030624>
- Yang X., Chang C.C., Dong D., Gao S., Ma W., Liu M., Liao H., Yin S., 2020. Microstructure and mechanical properties of pure copper manufactured by selective laser melting. *Materials Science & Engineering A* **789** 139615.
<https://doi.org/10.1016/j.msea.2020.139615>
- Yaolong, C., Qiang, H., Linshan, W., Wenqian, G., and Jinhui, Z., 2024. Study on Densification and Defects of Cu-Cr-Zr Alloy Formed by Selective Laser Melting. *Journal of Physics: Conference Series* **2785** 012139.
<https://doi.org/10.1088/1742-6596/2785/1/012139>
- Yap, C. Y., Chua, C. K., Dong, ZL., Liu, ZH., Zhang, D. Q., Loh, L.E., Sing, SL., 2015. Review of Selective Laser Melting: Materials and Applications'. *Applied Physics Reviews* **2** (December): 041101.
<https://doi.org/10.1063/1.4935926>
- Yunzhe L., Shifeng L., Yan W., Jianyong W., Liangliang Z., Ping Y., Wenbin W., 2024. Effect of electron beam energy density on the microstructure and properties of CuCrZr alloy prepared by electron beam powder bed fusion (EB-PBF), *Materials Characterization*. 214 114031.
<https://doi.org/10.1016/j.matchar.2024.114031>
- Zaneta A. M., 2019. Effect of Laser Energy Density, Internal Porosity and Heat Treatment on Mechanical Behavior of Biomedical Ti6Al4V Alloy Obtained with DMLS Technology,. *Materials*, **12**, 2331.
<https://doi.org/10.3390/ma12142331>
- Ze Zhou K, Li Z, Liu B, Chen Y, Li H, and Bai P., 2023. Microstructure and Mechanical Properties of CuCrZr/316L Hybrid Components Manufactured Using Selective Laser Melting'. *Journal of Alloys and Compounds* **955** (September): 170103.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2023.170103>
- Zhangping, H., Zunfeng, D., Zhenwen, Y., Liming, Y., Zongqing, M., 2022. Preparation of Cu–Cr–Zr alloy by selective laser melting: Role of scanning parameters on densification, microstructure and mechanical properties *Materials Science & Engineering A* **836** 142740.
<https://doi.org/10.1016/j.mesa.2022.142740>

Improving the mechanical and wear performance of AISI D2 steel with a cryogenic treatment

*Makale Bilgisi / Article Info

Alındı/Received: 06.06.2024

Kabul/Accepted: 16.11.2024

Yayımlandı/Published: xx.xx.xxxx

AISI D2 çeliğinin mekanik ve aşınma performansının kriyojenik işleme ile iyileştirilmesi

Hediye AYDIN* 

Department of Metallurgy and Material Engineering, Kütahya Dumlupınar University, Kütahya, 43020, Turkey



© Afyon Kocatepe Üniversitesi

© 2025 The Authors | Creative Commons Attribution-NonCommercial 4.0 (CC BY-NC) International License

Abstract

This research investigated the effect of cryogenic treatment on the notch impact strength, wear behaviour, microstructure, and hardness of AISI D2 steels. The samples prepared in the research were subjected to cryogenic treatment four times (12-48 hours) at -145°C and -196°C after heat treatment to achieve the desired mechanical improvement. The cryogenic process was carried out by cooling to -196 °C with a cooling rate of 2 °C per minute and keeping at this temperature for the specified time. Room temperature reached -196 °C with a heating rate of 2 °C per minute. Afterward, the specimens were tempered for an hour at two different temperatures, 200°C and 520°C. After cryogenic treatment, microhardness, microstructural investigations, wear, and notch impact tests were conducted and compared with the untreated material. Under optimum conditions, the cryogenic treatment caused a maximum increase of 4% in the microhardness of AISI D2 steels. After notch impact tests, the fracture energy of the material decreased at different rates in all groups except for the tempered sample with a holding time of 12 hours. Following cryogenic treatment at -196°C for 12 hours and then tempering at 520°C for 1 hour, the wear resistance of specimen D11 increased by up to 88%. In conclusion, in this study, cryogenic treatment at -196°C and subsequent tempering positively affected the abrasive wear resistance of D2 steel.

Keywords Cryogenic (sub-zero) treatment; AISI D2 steel; hardness; impact resistance; abrasive wear

Öz

Bu araştırma, kriyojenik işlemin AISI D2 çeliklerinin çentik darbe dayanımı, aşınma davranışı, mikro yapısı ve sertliği üzerindeki etkisini incelemiştir. Araştırmada hazırlanan numuneler, ısı işleminden sonra -145°C ve -196°C'de dört kez (12-48 saat) kriyojenik işlem uygulanarak istenilen mekanik iyileşmeyi sağlamak için işleme tabi tutulmuştur. Kriyojenik işlem, dakikada 2 °C soğutma hızıyla -196 °C'ye soğutularak belirlenen sürelerde bu sıcaklıkta tutularak gerçekleştirilmiştir. -196 °C'den oda sıcaklığına yine dakikada 2 °C ısıtma hızı ile ulaşılmıştır. Daha sonra numuneler, 200°C ve 520°C olmak üzere iki farklı sıcaklıkta birer saat süreyle temperlenmiştir. Kriyojenik işleminden sonra, mikro sertlik, mikro yapısal incelemeler, aşınma ve çentik darbe testleri yapılmış ve işlem görmemiş malzeme ile karşılaştırılmıştır. Optimum koşullar altında, kriyojenik işlem AISI D2 çeliklerinin mikro sertliğinde maksimum %4'lük bir artışa neden olmuştur. Çentik darbe testlerinden sonra, malzemenin kırılma enerjisi, 12 saat bekletilen temperlenmiş numune hariç tüm gruplarda farklı oranlarda azalmıştır. Kriyojenik işlem sonrası -196°C'de 12 saat ve ardından 520°C'de 1 saat temperleme işlemi uygulanan D11 numunesinin aşınma direnci %88'e kadar artmıştır. Sonuç olarak, bu çalışmada -196°C'de uygulanan kriyojenik işlem ve sonrasında yapılan temperleme işlemi, D2 çeliğinin abrasive aşınma dayanımı üzerinde pozitif etkiler bırakmıştır.

Anahtar Kelimeler Kriyojenik (sıfır-altı) işlem, AISI D2 çelik, Sertlik, Darbe direnci, Abrasive aşınma.

1. Introduction

In the 1960s, a continuously evolving heat treatment method for materials was sub-zero treatment, which has been developed up to the present day. Cryogenic treatment refers to an additional process conducted to enhance material properties following conventional heat treatment. This process involves the controlled cooling of materials to cryogenic temperatures (< -145°C), holding them at these temperatures for a specific period (typically between 12 to 72 hours), and then gradually heating them back to room temperature (Baldisseara and Delprete 2008). Based on existing literature, cryogenic treatment is observed to transform any remaining

austenite within the tool steel structure into martensite, while also boosting wear resistance by fostering the development of secondary carbides (Meng *et al.* 1994, Collins 1996). These processes collectively improve wear resistance by hindering the movement of dislocations and refining the microstructure (Lal *et al.* 2001).

Tool steels are widely used in industry due to their chemical compositions and the prominent properties resulting from them (Arslan 2010). In the classification established by the American Iron and Steel Institute (AISI), cold work tool steel characterized by elevated levels of carbon and chromium has been classified as group D, denoted for its proficiency in deep hardening processes.

AISI D2 steel is a commonly used cold work tool steel for blades, forming knives, and various applications due to its low wear, cost, sufficient hardness, and toughness. One of the main problems with conventional hardening and tempering of these steels is the persistent austenite (R) content, which is soft and unstable at low temperatures and changes to brittle martensite in service. The transformation from austenite to martensite is associated with a volume expansion of approximately 4%, which leads to component degradation. Therefore, to minimize the amount of R content in automotive steels, either subzero treatment or multiple quenching and tempering at relatively high temperatures and/or for long periods of time is used (Das *et al.* 2010).

When the relevant literature is examined, numerous studies on the mentioned material and process are encountered. (Das *et al.* 2010, Dhokey *et al.* 2020, Moscoso *et al.* 2020, Pillai *et al.* 2017). Das *et al.* (2010) observed improvements in toughness in their shallow and deep cryogenic treatment studies, primarily focusing on AISI D2 tool steels. Molinari *et al.* (2001) specified materials and cutting tools were subjected to a dry cooling process at -196°C to examine the wear behavior of certain tool steels and uncoated sintered carbide cutting tools. Subsequently, a wear test was conducted. Results showed an approximately 200% enhancement in wear resistance, consistent with findings from other tool steels. In another study, a researcher investigated the effect of deep cryogenic treatment on the wear resistance of AISI D2. In this work, steel was exposed to temperatures ranging from -140°C to -196°C. They found that steel treated at -196°C exhibited increased hardness, toughness, and wear resistance (Collins and Dormer 1997). Bourithis *et al.* examined the changes in the wear resistance and mechanical properties of D2 steel in their study. The deep cryogenic process provided higher hardness and wear resistance compared to shallow cryogenic treatment. In another study conducted by Villa *et al.*, D2 steel was subjected to various austenitization treatments, followed by various cryogenic treatments and tempering treatments. The results obtained revealed that regardless of the austenitization conditions and applied cryogenic treatments, there was generally a certain amount of retained austenite present in the material prior to tempering (Villa *et al.* 2018). Korade *et al.* conducted research on the role of multiple tempering processes on the tribological behavior of D2 tool steel, both before and after deep cryogenic treatment. The optimal heat treatment combination obtained was hardening, cryotreatment, and single-stage tempering. In specimens tempered at a single stage, a significant

decrease in wear volume, wear rate (WR), and coefficient of friction was observed, along with a notable increase in the hardness of the D2 tool steel (Korade *et al.* 2017).

Abrasive wear, which can be defined as the process where a hard substance wears away a softer one, occurs when a cut or shaped workpiece abrades the cutting tool through its own hardness or the presence of hard particles. To prevent this form of wear, the desirable attributes in tool steel involve possessing elevated hardness levels and a substantial concentration of hard, coarse carbides (Bensely *et al.* 2007, Baldissera 2009, Zhirafar *et al.* 2007). In published works, there is more research on the adhesive wear behavior of AISI D2 steel, while studies on the abrasive wear behavior are still relatively limited. Singh *et al.* have investigated the effect of heat treatment applied to AISI D2 steel on the steel's microstructure and abrasive wear resistance. The increase in tempering temperature was observed to result in an increase in abrasive wear volume loss. (Singh *et al.* 2015). Collins and Dormer (2012) investigated the hardness and impact toughness of conventionally heat treated and several types of cryogenically treated samples of AISI D2 steel. However, the abrasive wear rate measurements did not include cold-treated samples and the microstructural characterization was limited to conventionally heat treated and cryogenically treated samples. Therefore, it is scientifically and technologically important to investigate the effect of cryogenic treatments under different conditions on the abrasive wear behavior of D2 steel and its relationship with microstructure and hardness, which was done in this study. The impact of cryogenic treatment, conventional heat treatment, and tempering process on the abrasive wear behavior of AISI D2 steels was investigated in the present study.

2. Materials and Methods

Table 1 displays the material composition of AISI D2 steel. AISI D2 steel was obtained from Özgün Iron and Steel Company. The samples were prepared as rectangular bars with dimensions of 25×100×447 mm. Sample codes are given in Table 2. The samples supplied and prepared in appropriate dimensions were subjected to the austenitization process at 1030 °C for 30 min, the recommended austenitization temperature for steels, and then quenched using compressed air. After quenching, the steel samples underwent cryogenic treatment at temperatures of -145°C and -196°C for varying durations (12, 24, 36, and 48 hours) as shown in Table 2. The samples were subjected to cryogenic treatment for the specified time, then removed from the cooling oven and allowed to reach room temperature. Cryogenic

treatments were carried out using the “Cryo Manufacturing” brand device from MMD Machinery and Material Technologies R&D Consultancy Engineering Services Industry and Trade Ltd. The device has an internal volume of 80 liters and can reach a temperature of -196°C. Cryogenic treatments were applied by holding at -196°C, reached with a cooling rate of 2°C per minute, for different durations as mentioned above. The introduction of liquid nitrogen into the system for cooling to these temperatures was carried out using a liquid nitrogen dosing system. After cryogenic treatments, AISI D2 steel specimens have undergone a two-stage tempering process at temperatures of 200°C and 520°C, each lasting 1 hour.

Table 1. Chemical content of AISI D2 steel (Özgün Iron and Steel Comp.).

ISO/DIN	AISI	%C	%Cr	%Mo	%V	%Si
1.2379	D2	1.55	12	0.7	1	0.4

Table 2. Treatments applied to samples.

Sample	Cryogenic treatment	Tempering
D1	HT	HT
D2	-145°C – 12 h	200°C – 1 h
D3	-145°C – 12 h	520°C – 1 h
D4	-145°C – 24 h	200°C – 1 h
D5	-145°C – 24 h	520°C – 1 h
D6	-145°C – 36 h	200°C – 1 h
D7	-145°C – 36 h	520°C – 1 h
D8	-145°C – 48 h	200°C – 1 h
D9	-145°C – 48 h	520°C – 1 h
D10	-196°C – 12 h	200°C – 1 h
D11	-196°C – 12 h	520°C – 1 h
D12	-196°C – 24 h	200°C – 1 h
D13	-196°C – 24 h	520°C – 1 h
D14	-196°C – 36 h	200°C – 1 h
D15	-196°C – 36 h	520°C – 1 h
D16	-196°C – 48 h	200°C – 1 h
D17	-196°C – 48 h	520°C – 1 h

Cryogenic process parameters and tempering temperatures were investigated to reveal the changes in the microstructure of steel samples. SEM (Scanning Electron Microscopy) was used for the micro structural analysis, while X-ray diffraction (XRD) and Rietveld analysis were used to determine the types and quantities of structures formed in the material. Microhardness measurements were conducted to observe the impact of cryogenic process parameters and tempering temperatures on the hardness of AISI D2 steel. Charpy notch impact tests were performed to reveal the effect on

dynamic toughness. The abrasive wear resistance of the samples was determined by carrying out tests according to the ASTM G105 standard. The effect of different temperatures and times applied during the cryogenic process, as well as different tempering temperatures used on the samples afterward, on the specific wear rate was investigated.

3. Results and Discussions

3.1 Microstructure Analysis

The samples were prepared by hot moulding, sanding, and polishing in a standard metallographic process. The grinding and polishing processes of the samples were carried out using the Metkon brand Forcipol-2V+Forcimat model automatic grinding (120#→320#→600#→800#→1200#) and polishing (6 µm→3 µm→1 µm) device. The samples were polished and then etched with a 2% Nital solution for different durations. The surfaces of the prepared samples were examined using the FEI NOVA NanoSEM 650 brand electron microscope. The microstructures of AISI D2 steel treated under the conditions specified in Table 2 are given in Figures 1-3.

Abrasive wear in multiphase steels is influenced by carbide morphology, abrasive particle properties and material properties. In addition, both the fineness of the matrix grain and the uniform distribution of the carbide grains play an effective role in improving the wear resistance of the D2 steel.

The results of microstructure analyses reveal carbides of varying dimensions observed on the martensitic structure. It is reported that after the traditional quenching process in tool steels, large-sized carbides form. These carbides are referred to as primary carbides in the literature. Das *et al.* (2010) associated the observed improvement in toughness during their shallow and deep cryogenic treatment studies on AISI D2 tool steels with the formation of micro-layers resulting from the cracking of large and long primary carbides, as well as the decomposition of secondary carbides (Das *et al.* 2010). Researchers [Akhbarizadeh *et al.* 2009, Gill *et al.* 2011, Huang *et al.* 2003 and Das and Ray 2012) have clearly stated that deep cryogenic treatment significantly alters the size and distribution of carbide particles, but they have not provided quantitative data to support these claims. Furthermore, it is well known that the average size of carbide particles and their spacing have a strong influence on the mechanical properties of tool and die steels (Güney and Kam, 2022, Şenel *et al.* 2021). After the traditional heat treatment, some residual austenite remains in the structure. Cryogenic treatment is applied to reduce the amount of residual austenite and form new

secondary carbides in smaller sizes (Das *et al.* 2010). The presence of secondary carbides is confirmed by observing smaller carbide structures in the microstructures of samples that underwent cryogenic treatment. When examining the microstructures in Figures 1-3, it is observed that primary carbides (PCs), along with a dissolved austenite phase, exhibit uniformly distributed secondary carbides

(SCs) at the grain boundaries of tempered martensitic phase, along with the non-uniform distribution of primary carbides. The primary carbides are represented by the wide, elongated dendritic-type regions, while the secondary carbides (SCs) are visible as small white regions. EDS analyses were conducted on all samples. Since the results were similar for all samples, the EDS analyses of the sample coded as D2 are provided as an example. The SEM image in Figure 4 shows the points where EDS analysis was performed on the D2 coded sample, and the

elements present in the selected area are listed in Table 3. The existence of carbide structures formed after cryogenic treatment was confirmed in the EDS analyses. EDS analyses were used to examine the chemical compositions of carbide structures in the samples. The carbide structures contained C, Fe, Si, Mo, V, and Cr elements, suggesting they may be M7C3 and M23C6 carbide types (Serna *et al.* 2006).

3.2 Rietveld Analysis Results

XRD and Rietveld analyses were conducted to determine the types and quantities of phases in the materials. Rietveld analyses were performed using the MAUD (Material Analysis Using Diffraction) program. The Rietveld analyses were continued until the Sigma value, reflecting the goodness-of-fit, was closest to 1. The types and quantities of phases obtained for the samples are presented in Table 4.

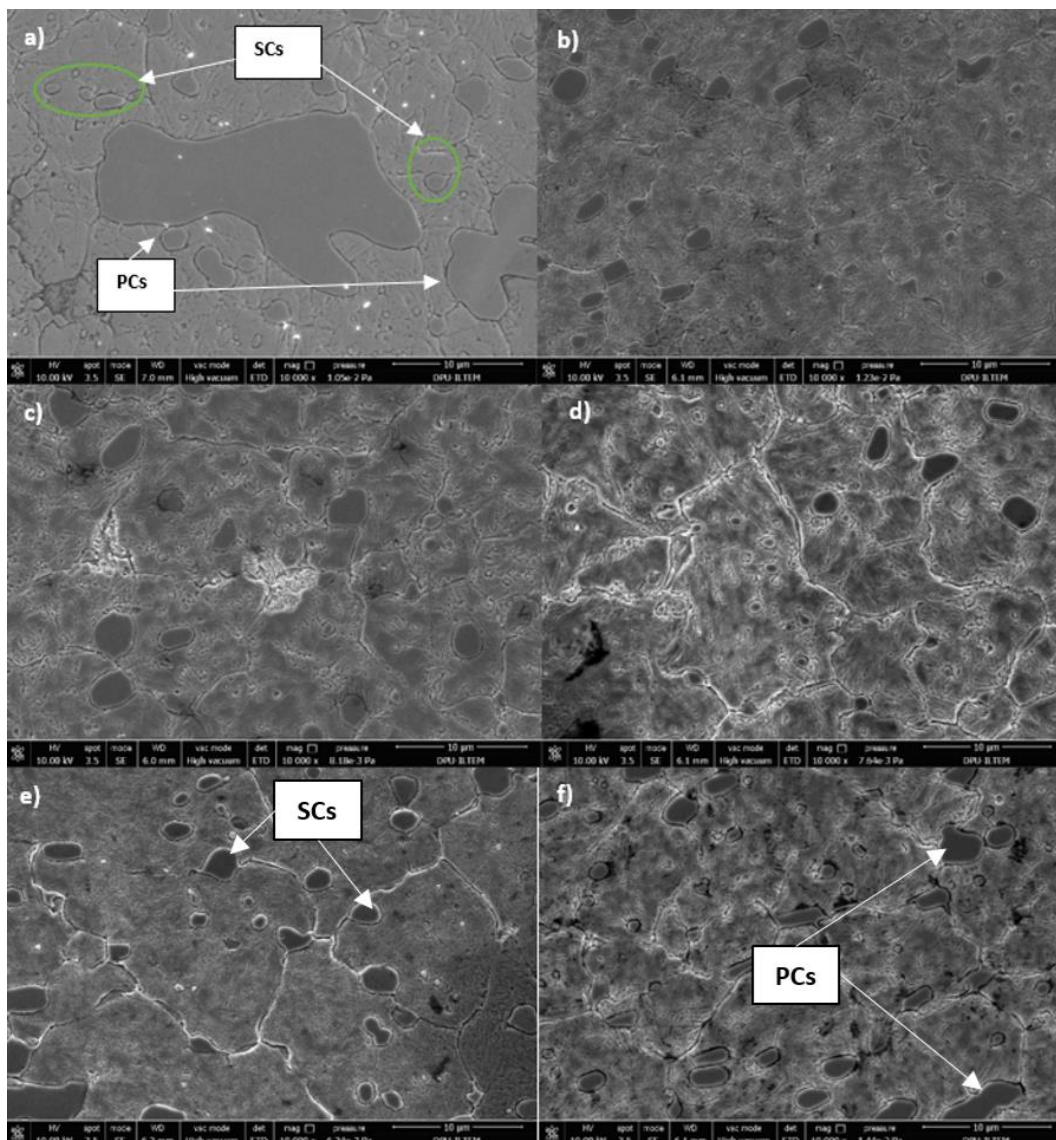


Figure 1. Microstructure images of the samples (10,000x): (a) D1; (b) D2; (c) D3; (d) D4; (e) D5; (f) D6.

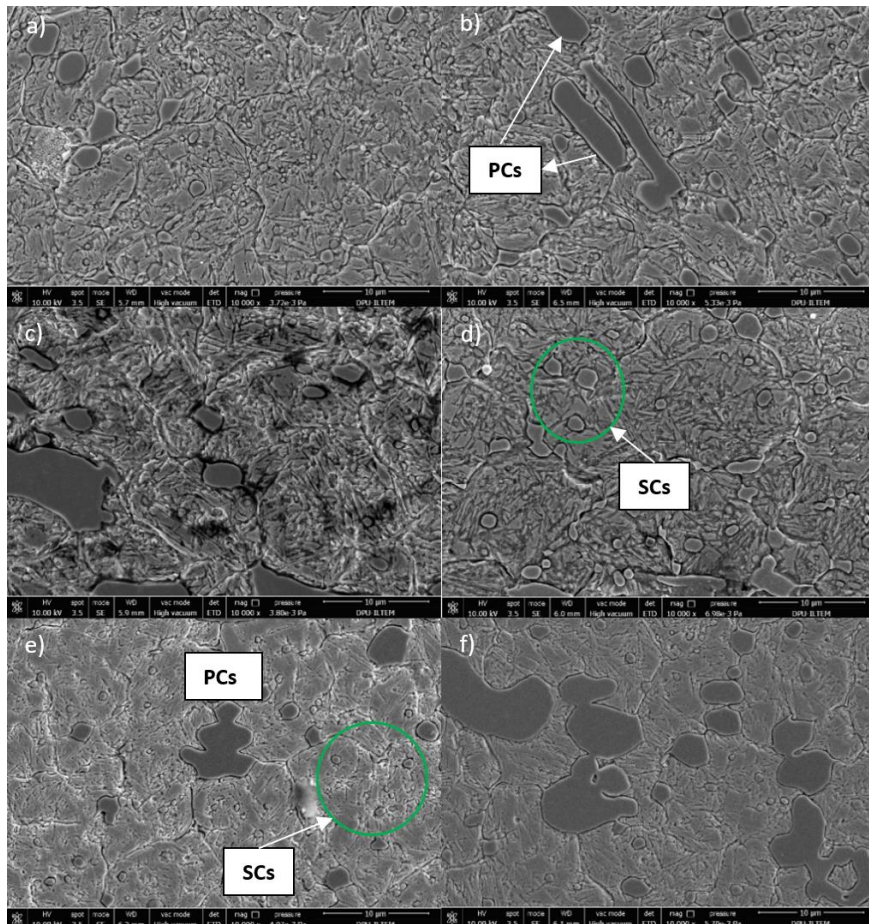


Figure 2. Microstructure images of the samples (10,000x): (a) D7; (b) D8; (c); D9; (d) D10; (e) D11; (f) D12.

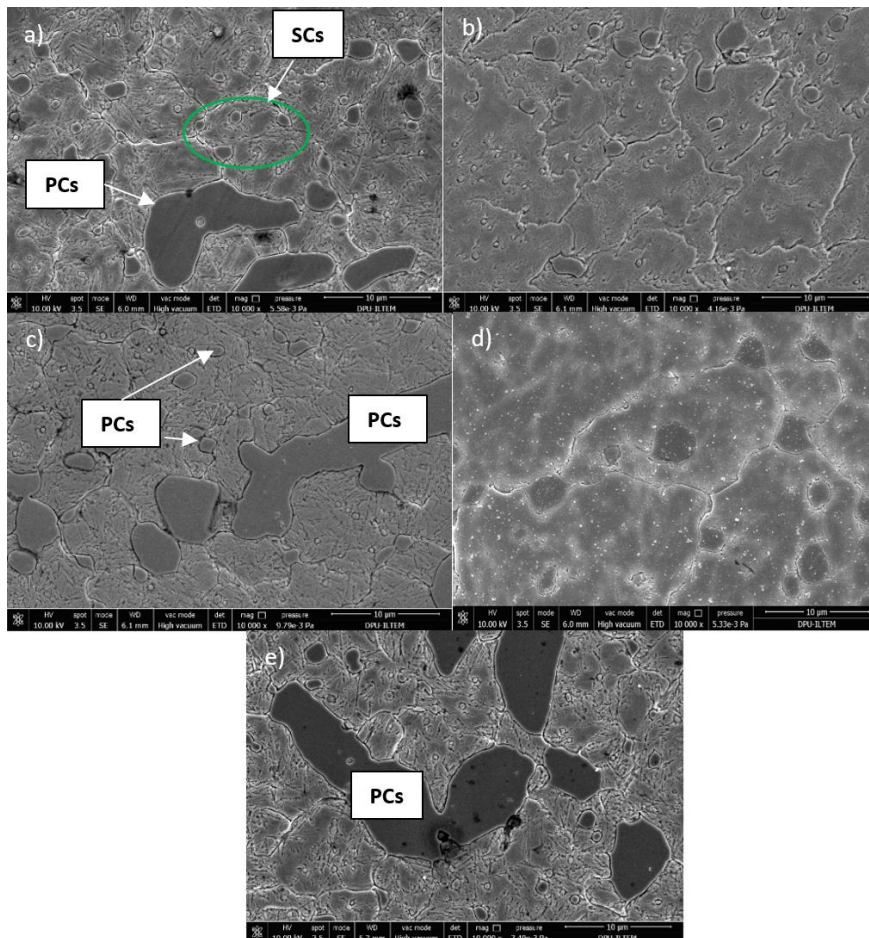


Figure 3. Microstructure images of the samples (10,000x): (a) D13; (b) D14; (c); D15; (d) D16; (e) D17.

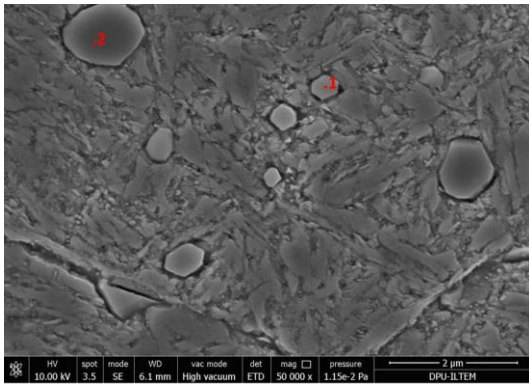


Figure 4. SEM image showing the points where EDS analysis was performed on the sample coded as D2.

Table 3. Elements present in the selected area.

Element	Area 1	Area 2
C	7,76	8,07
N	0,32	0,58
Fe	22,71	15,13
Si	0,39	0,36
Mo	1,57	1,91
V	5,44	6,65
Cr	61,8	67,29

Table 4. Rietveld analysis results for samples.

Phase/Sample	D1	D2	D3	D4	D5	D6	D7	D8	D9
Martensite	77,4	85,4	85,7	84,7	84,4	84,5	84,1	84,1	83,9
Cr ₇ C ₃	6,9	7,1	7	7,1	7	6,9	7,1	7,2	6,9
Austenite	9,6	1,2	1,1	1	1,2	0,8	1,2	1,1	1,3
Cr ₂₃ C ₆	6,1	6,3	6,2	7,2	7,4	7,8	7,6	7,6	7,9
Phase/Sample	D10	D11	D12	D13	D14	D15	D16	D17	
Martensite	83,6	83,11	82,53	81,82	82,49	82	81,78	80,83	
Cr ₇ C ₃	7,2	7,1	7,3	7,3	6,9	7,4	7,3	7,6	
Austenite	0,9	1,19	0,77	1,28	0,41	0	0,62	1,07	
Cr ₂₃ C ₆	8,3	8,6	9,4	9,6	10,2	10,6	10,3	10,5	

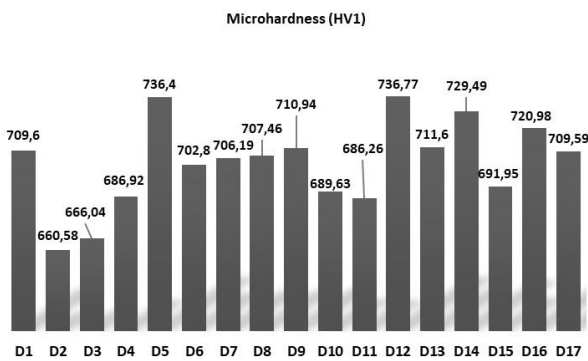


Figure 5. Microhardness values for the samples.

In Rietveld analyses, it has been determined that the samples contain phase types such as martensite, austenite, Cr₇C₃, and Cr₂₃C₆. According to the results of the Rietveld analyses, it is observed that a significant portion of the remaining austenite in the structure of the samples transforms into martensite after traditional heat treatment. Increasing cryogenic treatment duration has been observed to increase the amount of carbides in the samples. This observation is consistent with studies in the literature (Amini *et al.* 2012). Additionally, it has been noted that in deep cryogenic treatment (-196°C), carbide formation is promoted compared to shallow cryogenic treatment (-145°C).

3.3 Microhardness Analysis Results

Microhardness analyses were conducted using the Metkon brand DUROLINE-M model device, applying a load of 1000 gf for 10 seconds, hardness measurements

were taken from 5 different points on the surface and the results are shown as an average in Figure 5.

After examining the microhardness results, it was observed that the samples subjected to a 12-hour cryogenic treatment showed a slight decrease in hardness. Depending on the holding times, the tempering process at 520°C provided higher hardness than tempering at 200°C for samples subjected to shallow cryogenic treatment. According to the hardness test results, except for the sample coded D5, shallow cryogenic treatment did not lead to a significant change in material hardness. However, deep cryogenic treatment was observed to slightly increase the hardness in samples D12, D14, and D16 tempered at 200°C. The D12-coded sample showed a maximum increase in hardness of almost 4%. The main effects believed to contribute to this improvement are the occurrence of β-α phase transformation, reduction in residual stresses in the specimens, and rearrangement of the microstructure. There has not been a significant increase in microhardness for the D-coded samples with cryogenic treatment (Das and Ray 2012).

Cryogenic processing generally increases the hardness of materials because the crystalline structures of the material become denser at low temperatures. This leads to changes in the atomic arrangement of the material and crystal defects that can cause the material to be harder. However, in some cases, cryogenic treatment may not

increase the hardness of the material or the increase may be limited. These cases vary depending on the properties of the material, the processing conditions and the techniques used. To conclude, the effect of cryogenics on material hardness is complex and needs to be carefully studied.

3.4. Notch Impact Analysis Results

Impact tests were conducted on three U-notched samples prepared for each group according to the ASTM A370 standard using a Zwick Roell Amsler RKP450 model notch impact testing device located in the Department of Metallurgical and Materials Engineering at Eskişehir Osmangazi University, and average values were taken for each group. The notch impact analysis results for the samples are presented in Figure 6.

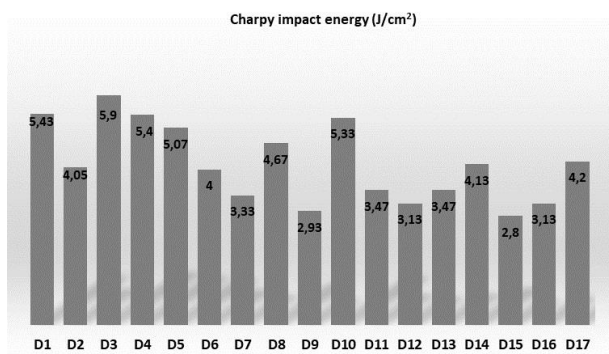


Figure 6. Notch impact analysis results for the samples.

After examining the results, it was observed that the notch impact analysis of the D2-coded sample decreased after 12 hours of cryogenic treatment at -145°C and tempering at 200°C, while an increase was observed in the sample tempered at 520°C (D3). A similar situation is observed in hardness values for these samples. However, this increase is not significant. The impact test results of the notched samples were lower after deep cryogenic treatment at -196°C than those treated with shallow cryogenic treatment. After deep cryogenic treatment, a decrease in fracture energy of the material was observed in all groups except for the tempered sample group with a 12-hour waiting period. The reason why the impact test results of notched samples subjected to deep cryogenic treatment are lower than those subjected to shallow cryogenic treatment could be that deep cryogenic treatment has a greater effect on the material. Deep cryogenic treatment exposes the material to lower temperatures, which can lead to changes in material properties. These changes typically occur in the microstructure and internal structure of the material, consequently negatively impacting impact resistance. Therefore, the impact resistance of samples subjected to

deep cryogenic treatment is generally lower compared to those subjected to shallow cryogenic treatment. This supports Carlson's (1991) thesis that tempering after cryogenic treatment can improve the impact resistance of processed materials. The tempering process should be based on material characteristics and desired properties. In their study on the mechanical properties and microstructure of AISI 4340 steel, Zhirafar et al. (2007) found that cryogenic treatment resulted in a 14.3% decrease in the material's impact energy and toughness. In their study on the effects of cryogenic treatment on the mechanical properties of AISI 4140 steel, Senthilkumar et al. (2001) found that both shallow and deep cryogenic treatment groups experienced a decrease in impact energy.

3.5 Wear Test Results

The abrasive wear resistances of the samples were determined through wear tests conducted by ASTM G105 standards. The wear volume is determined by mass loss and density measurements. Under 5 N load, the wear behavior of the samples was evaluated in terms of volume loss, wear rate, and speed. Figure 7 shows graphs showing the samples' wear rate and wear speed. The wear rate and wear speeds for each sample were calculated using the equations given below.

$$Wr = \Delta V / S \tag{3.1}$$

Wr=Wear speed (mm³/m)
 ΔV =Volume loss (mm³)
 S= Sliding distance (m)

$$K = Wr / P \tag{3.2}$$

K=Wear rate (mm³/N.m)
 Wr=Wear speed (mm³/m)
 P=Load (N)

When Figure 7 is evaluated, it is determined that the D11-coded sample of D2 steel has the lowest wear rate, and the D2-coded sample has the highest wear rate.

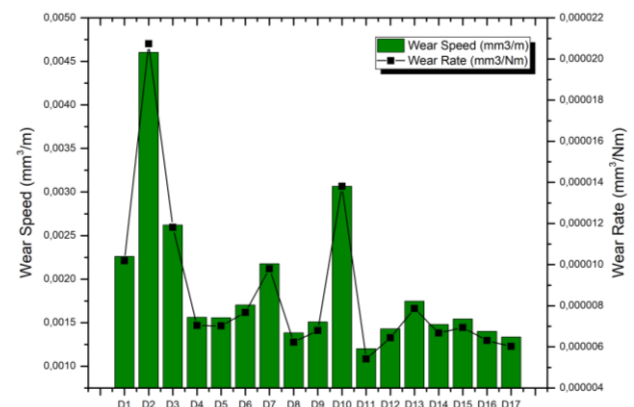


Figure 7. Wear rate and speed of the samples.

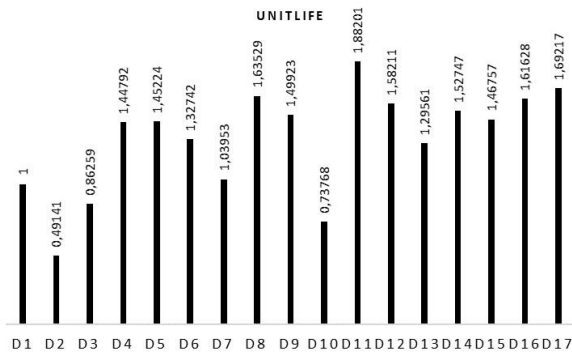


Figure 8. Unit lifetimes of the samples.

Based on the results of the wear tests, the unit lifetimes of the samples were calculated. Figure 8 shows the unit lifetimes for the samples.

Upon examining the wear test results, it was found that cryogenic treatment generally increased the abrasive wear resistance of the D2 specimens. The wear test results show that the D11-coded sample of D2 steel had the highest increase in wear resistance, approximately 88%. This finding is consistent with research by numerous researchers (Das *et al.* 2009, Singh *et al.* 2015, Cho *et al.* 2015) who have emphasized the effect of cryogenic treatment in improving the wear resistance of tool steels.

The effect of cryogenic processing temperature on the wear resistance of AISI D2 steel has been investigated.

Accordingly, it has been observed that in deep cryogenic processing, where the amount of austenite is minimized but the quantity and density of secondary carbides are higher, a more significant improvement in wear resistance is observed (Das and Dutta 2010). According to Rhyim *et al.* (2006), cryogenic processing has increased the necessary power for carbide nucleation and allowed for more abundant, finer carbide precipitation; consequently, toughness has increased, leading to an increase in wear resistance. Yun *et al.* (1998) have suggested that longer holding times are required for the formation of fine carbides. Unlike residual austenite transformation into martensite, the formation of fine carbides is a time-dependent phenomenon. When literature is examined, researchers claim that there is still no established mechanism regarding the increase in materials' wear resistance due to cryogenic treatment (Guney *et al.* 2022). Therefore, compiling and combining the existing results to obtain a comprehensive picture is challenging. SEM examination was conducted on the samples that gave the most and the least favourable surface wear after the wear tests to determine the effective wear mechanisms in both material groups. Figure 9 shows the worn surface images for D2 and D11 coded samples.

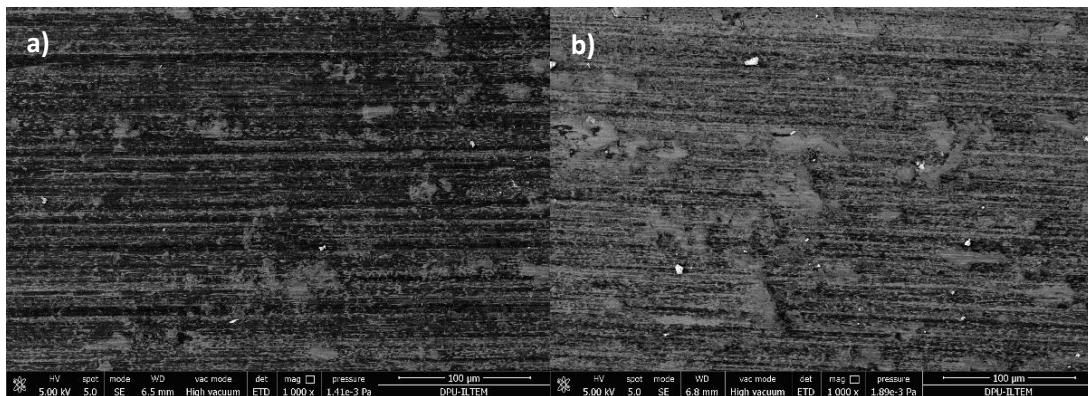


Figure 9. Worn surface images of the samples, (a) D2, (b) D11.

When examining the worn surface images, it is observed that wear marks occur parallel to the direction of sliding on the samples. During the wear test, it is observed that abrasive silica sand caused scraping on the sample surfaces. It is determined that the wear marks are deeper on the D2-coded sample, while they are shallower on the D11-coded sample.

4. Conclusion

The results obtained from cryogenic and subsequent tempering processes applied at different temperatures and times to improve the performance of AISI D2 steel are as follows.

- Cryogenic processing has resulted in a maximum increase of 4% in the microhardness of AISI D2 steels.
- When notch-impact results were examined, it was determined that the maximum impact resistance was achieved in samples under shallow cryogenic treatment conditions for 12 hours and at a tempering temperature of 520°C. Overall, it was observed that cryogenic processing did not consistently increase impact resistance.
- Wear tests showed an 88% increase in wear resistance for the sample coded D11.
- Cryogenic treatment was found to increase the hardness of the material by redistributing the primary

carbides in the microstructure and converting the residual austenite to martensite. This, in turn, has reduced tool wear and resulted in an increase in tool life. Cryogenic processing generally improves the abrasive wear behaviour of AISI D2 steels. Considering this improvement, a 38% increase in the lifespan of AISI D2 steel has been observed.

In consideration of the obtained findings, it has been ascertained that cryogenic processing, coupled with the subsequent tempering operation, imparts substantial contributions to the longevity of AISI D2 steels. The cryogenic treatment, commonly employed in our country for mold and tool steels predominantly utilized in mold fabrication, exhibits a significant potential for playing a pivotal role in the reduction of tool-related expenses within the industry through the augmentation of wear resistance. Prospective investigations delving into the ramifications of cryogenic processing on diverse materials and types, encompassing both mold and cutting tools, will consequently pave the way for novel research avenues for scholars engaged in this particular domain.

Declaration of Ethical Standards

The author declare that they comply with all ethical standards.

Credit Authorship Contribution Statement

References, Research, Experiment, Writing - original draft Visualisation, Writing - original draft

Declaration of Competing Interest

The author has no conflicts of interest to declare regarding the content of this article.

Data Availability Statement

The authors declare that the main data supporting the findings of this work are available within the article.

Acknowledgement

This study was supported by Dumlupınar University Scientific Research Projects Coordination Unit (DPU, BAP, Project Number: 2022-04). I would like to thank the Scientific Research Coordination Unit for its support.

5. References

- Akhbarizadeh, A., Shafyei, A. and Golozar, M.A., 2009. Effects of cryogenic treatment on wear behaviour of D6 tool steel, *Material Design*, **30**, 3259-3264. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2008.11.016>
- Amini, K., Akhbarizadeh, A. and Javadpour, S., 2012. Investigating the effect of holding duration on the microstructure of 1.2080 tool steel during the deep cryogenic heat treatment, *Vacuum*, **86**, 1534-1540. <https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2012.02.013>
- Arslan, F.K., 2010. The effect of subzero treatment temperature on the mechanical properties of cold work tool steels. PhD Thesis, Sakarya University Science Institute of Sciences, Sakarya, 308.
- Baldisseara, P., Delprete, C., 2008. Deep cryogenic treatment: a bibliographic review. *Open Mechanical Engineering Journal*, **2**,1-11. <https://doi.org/10.2174/1874155X00802010001>
- Baldissera, P., 2009. Fatigue scatter reduction through deep cryogenic treatment on the 18NiCrMo5 carburized steel, *Material Design*, **30**, 3636-3642. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2009.02.019>
- Bensely, A., Senthilkumar, D., Lal, D.M., Nagarajan, G. and Rajadurai, A., 2007. Effect of cryogenic treatment on tensile behavior of case carburized steel-815M17, *Material Characterization*, **58**, 485-491. <https://doi.org/10.1016/j.matchar.2006.06.019>
- Bourithis, L., Papadimitriou, G., Sideris, J., 2006. Comparison of wear properties of tool steels AISI D2 and O1 with the same hardness, *Tribology International*, **39**, 479-489. <https://doi.org/10.1016/j.triboint.2005.03.005>
- Carlson, E.,1991. Cold treating and cryogenic treatment of steel, *ASM Int., ASM Handbook*, **4A**, 203-206.
- Cho, K.T., Lee, Y.K. and Lee, W.B., 2015. Wear behaviour of AISI D2 steel by enhanced ion nitriding with atomic attrition, *Tribology International*, **87**,82-90 <https://doi.org/10.1016/j.triboint.2015.02.020>
- Collins, D. N., 1996. Deep cryogenic treatment of tool steels: a review, *Heat Treatment of Metals*, **2**, 40-42.
- Collins, D. N., Dormer, J., 1997. Deep cryogenic treatment of a D2 cold-work tool steel, *Heat Treatment of Metals*, **3**, 71-74.
- Das, D., Dutta, A.K. and Ray, K.K., 2009. Influence of varied cryotreatment on the wear behavior of AISI D2 steel, *Wear*, **266**, 297-309. <https://doi.org/10.1016/j.wear.2008.07.001>.
- Das, D., Dutta, A.K. and Ray, K.K., 2009. Sub-zero treatments of AISI D2 steel: Part I. Microstructure and hardness, *Material Science Engineering A*, **527**, 2182-2193. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2009.10.070>
- Das, D., Dutta, A.K. and Ray, K.K., 2010. Sub-zero treatments of AISI D2 steel: Part I. Microstructure and hardness, *Material Science Engineering A*, **527**, 2182-2193. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2009.10.070>
- Das, D., Dutta, A.K. and Ray, K.K., 2010. Sub-zero treatments of AISI D2 steel: Part II. Wear behaviour, *Material Science Engineering A*, **527**, 2194-2206, <https://doi.org/10.1016/j.msea.2009.10.071>
- Das, D., Ray, K.K., 2012. Structure-property correlation of sub-zero treated AISI D2 steel, *Material Science Engineering A*, **541**, 45-60. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2012.01.130>.
- Dhokey, N.B., Thakur, C., Ghosh, P., 2020. Influence of intermediate cryogenic treatment on the microstructural transformation and shift in wear

- mechanism in AISI D2 steel, *Tribology Transactions*, **64**, 91-100.
<https://doi.org/10.1080/10402004.2020.1804652>
- Gill, S.S., Singh, J., Singh, R. and Singh, H., 2011. Effect of cryogenic treatment on AISI M2 high speed steel: metallurgical and mechanical characterization, *Journal of Materials Engineering and Performance*, **21**, 1320-1326.
<https://doi.org/10.1007/s11665-011-0032-z>
- Güney, F., & Kam, M., 2022. Investigation of the Effect of Cryogenic Treatment on the Mechanical Properties of AISI 8620 (20NiCrMo2) Steel, *Manufacturing Technologies and Applications*, **3(2)**, 22-31.
<https://doi.org/10.52795/mateca.1137112>
- Güney, F., et al. 2022. Investigation of the Effect of Deep Cryogenic Treatment with Different Holding Times on the Corrosion Behavior of Case-Hardened Steel. Bilecik Şeyh Edebali University Journal of Science, **9(2)** 703-712.
- Huang, J.Y., et al., 2003. Microstructure of cryogenic treated M2 tool steel, *Material Science Engineering A*, **339**, 241-244.
[https://doi.org/10.1016/S0921-5093\(02\)00165-X](https://doi.org/10.1016/S0921-5093(02)00165-X)
- Korade, D.N., et al. 2017. Effect of deep cryogenic treatment on tribological behaviour of D2 tool steel-an experimental investigation, *Materials Today: Proceedings*, **4**, 7665-7673.
<https://doi.org/10.1016/j.matpr.2017.07.100>
- Lal, D. M., Renganarayanan, S., Kalanidhi, A., 2001. Cryogenic treatment to augment wear resistance of tool and die steels, *Cryogenics*, **41**, 149-155.
[https://doi.org/10.1016/S0011-2275\(01\)00065-0](https://doi.org/10.1016/S0011-2275(01)00065-0)
- Meng, F., Tagashira, K., Azuma, R. and Sohma, H., 1994. Role of eta-carbide precipitations in the wear resistance improvements of Fe-12Cr-Mo-V-1.4C tool steel by cryogenic treatment. *ISIJ International*, **34**, 205-210.
<https://doi.org/10.2355/isijinternational.34.205>
- Molinari A., et al., 2001. Effect of Deep Cryogenic Treatment on the Mechanical Properties of Tool Steels, *Journal of Materials Process Technology*, **118**, 350-355.
[https://doi.org/10.1016/S0924-0136\(01\)00973-6](https://doi.org/10.1016/S0924-0136(01)00973-6)
- Moscoso, M. F. C., et al., 2020. Effects of cooling parameter and cryogenic treatment on microstructure and fracture toughness of AISI D2 tool steel, *Journal of Materials Engineering and Performance*, **29**, 7929-7939.
<https://doi.org/10.1007/s11665-020-05285-9>
- Pillai, N., Karthikeyan, R., Davim, J. P., 2017. A Review on Effects of Cryogenic Treatment of AISI 'D' Series Cold Working Tool Steels, *Reviews on Advanced Material Science*, **51**, 149-159.
- Rhyim, Y.M., et al. 2006. Effect of deep cryogenic treatment on carbide precipitation and mechanical properties of tool steel, *Solid State Phenomena*, **118**, 9-14.
<https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/SSP.118.9>
- Serna, M. M., et al., 2006. An overview of the microstructures present in high-speed steel-carbides crystallography, *Materials Science Forum*, **530**, 48-52.
<https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.530-531.48>
- Senel, Serdar, et al, 2021. Investigation of the Mechanical and Microstructural Properties of AISI 430 Steels After Deep Cryogenic Treatment, *Eurasian Journal of Science and Technology*, **32**, 1000-1005.
<https://doi.org/10.31590/ejosat.1039413>
- Singh, K., et al. 2015. Microstructure evolution and abrasive wear behavior of D2 steel, *Wear*, **328**, 206-216.
<https://doi.org/10.1016/j.wear.2015.02.019>
- Villa, M, et al. (2018). *Effect of cryogenic treatment on microstructure and properties of D2 tool steel*. 25th Congress of International Federation for Heat Treatment and Surface Engineering. Xian, China, 1-2
- Yun, D., Xiaoping, L., Hongshen, X., 1998. Deep cryogenic treatment of high-speed steel and its mechanism, *Heat Treatment Materials*, **3**, 55-59.
- Zhirafar, S., Rezaeian, A., Pugh, M., 2007. Effect of cryogenic treatment on the mechanical properties of 4340 steel, *Journal of Materials Processing Technology*, **186**, 298-303.
<https://doi.org/10.1016/j.jmatprotec.2006.12.046>
- Zhirafar, S, 2005. Effect of cryogenic treatment on the mechanical properties of steel and aluminum alloys, Thesis Master of Applied Science, Concordia University Gina Cody School of Engineering and Computer Science, Canada, 119.

Maden İşletmelerinde Kaza ve Risk Analizlerinin Geliştirilmesi: Yeni Bir Risk Skorlama Modeli

*Makale Bilgisi / Article Info

Alındı/Received: 23.10.2024

Kabul/Accepted: 12.11.2024

Yayımlandı/Published: xx.xx.xxxx

Development of Accident and Risk Analysis in Mining Operations: A New Risk Scoring Model

Ali Kemal EYÜBOĞLU¹, Muharrem Kemal ÖZFIRAT^{2*}

¹ Dokuz Eylül Üniversitesi, Bergama Meslek Yüksekokulu, Alternatif Enerji Kaynakları Bölümü, İzmir, Türkiye

² Dokuz Eylül Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Maden Mühendisliği Bölümü, İzmir, Türkiye



© Afyon Kocatepe Üniversitesi

© 2025 The Authors | Creative Commons Attribution-NonCommercial 4.0 (CC BY-NC) International License

Öz

Bu çalışma, madencilik gibi çok tehlikeli sektörlerde risk değerlendirme süreçlerini iyileştirmek amacıyla yarı niceliksel bir risk skorlama modeli önermektedir. Geleneksel risk matrislerinin çok sayıda tehlike unsuru içeren sektörlerde yetersiz kaldığı gözlemlenirken, yola çıkılarak, İSG profesyonellerinin kolayca anlayabileceği bir model geliştirilmiştir. Önerilen model, Hata Türü ve Etkileri Analizi (HTEA) metodolojisinden uyarlanan Olasılık parametresini temel alırken, kapsamlı literatür araştırmaları sonucunda geliştirilen Şiddet ve İSG Seviyesi parametrelerini de içermektedir. Risk skoru, logaritmik bir yaklaşımla hesaplanmakta ve 1-100 arasında yüzdelerle ifade edilmektedir. Araştırma kapsamında, Türkiye'nin Soma bölgesindeki üç yeraltı kömür madeni ve Orhanlı bölgesindeki iki yeraltı metal madeninde İSG profesyonelleriyle anket çalışması gerçekleştirilmiştir. Çoklu regresyon analizi sonucunda, model parametrelerine atanan ağırlık katsayıları belirlenmiş olup, İSG Seviyesi parametresinin %50,04 ile risk skoruna en çok etki eden parametre olduğu saptanmıştır. Bunu sırasıyla Şiddet (%31,82) ve Olasılık (%18,14) parametreleri izlemektedir. Bu sonuçlar, önerilen modelin madencilik sektöründe risk değerlendirme süreçlerine katkı sağlayabileceğini ve İSG profesyonellerine alternatif bir yaklaşım sunabileceğini göstermektedir.

Anahtar Kelimeler: Madenlerde iş sağlığı ve güvenliği; Risk değerlendirme; Yarı kantitatif risk analizi; Regresyon analizi

Abstract

This study proposes a semi-quantitative risk scoring model to improve risk assessment processes in highly hazardous sectors such as mining. Based on the observation that traditional risk matrices are inadequate in sectors with a large number of hazard elements, a model that OHS professionals can easily understand has been developed. The proposed model is based on the probability parameter adapted from the Failure Mode and Effects Analysis (FMEA) methodology, and also includes severity and OHS Level parameters developed as a result of extensive literature research. The risk score is calculated with a logarithmic approach and expressed as percentage values between 1 and 100. Within the scope of the research, a survey was conducted with OHS professionals in three underground coal mines in the Soma region of Turkey and two underground metal mines in the Marmara region. As a result of multiple regression analysis, the weight coefficients assigned to the model parameters were determined, and it was determined that the OHS Level parameter had the greatest impact on the risk score with 50.04%. This was followed by Severity (31.82%) and Probability (18.14%) parameters, respectively. These results show that the proposed model can contribute to risk assessment processes in the mining industry and offer an alternative approach to OHS professionals.

Keywords Occupational health and safety in mining; Risk assessment; Semi-quantitative risk analysis; Regression analysis

1. Giriş

Madencilik endüstrisi, dünya ekonomisine önemli katkılar sağlamasına rağmen, çalışanları için en tehlikeli sektörlerden biri olmaya devam etmektedir (Dhillon 2010). Özellikle yeraltı madenciliği, karmaşık jeolojik koşullar, değişken çalışma ortamları ve yüksek risk faktörleri nedeniyle iş sağlığı ve güvenliği (İSG) açısından kritik öneme sahiptir (Saleh ve Cummings 2011). Uluslararası Çalışma Örgütü'nün (ILO) verilerine göre, madencilik sektöründe çalışanlar, diğer sektörlerle kıyasla 3 ile 7 kat daha fazla kaza ve meslek hastalığı riski altındadır (İnt. Kyn.12).

Bu tehlikelerin varlığı, iş sağlığı ve güvenliği açısından ciddi sonuçlar doğurabilir ve hatta ölümcül kazalara yol açabilir (Arıtan ve Ataman 2017). Örneğin, 2014 yılında Türkiye'de meydana gelen Soma maden faciası, 301 madencinin hayatını kaybetmesine neden olmuş ve risk değerlendirmenin önemini bir kez daha gözler önüne sermiştir (Derin vd. 2017). Etkili bir risk değerlendirmesi, potansiyel tehlikelerin önceden tespit edilmesini ve uygun kontrol önlemlerinin alınmasını sağlar. Bu sayede, iş kazaları ve meslek hastalıklarının önüne geçilebilir, çalışanların güvenliği ve sağlığı korunabilir. Ayrıca, risk değerlendirmesi, işletmelerin yasal yükümlülüklerini

yerine getirmesine ve operasyonel verimliliğin artırılmasına katkıda bulunur (Özfirat 2014).

Geleneksel risk matrisleri, risklerin olasılık ve şiddet düzeylerine göre sınıflandırılmasını sağlayan basit ve yaygın olarak kullanılan araçlardır. Ancak madencilik gibi çok tehlikeli ve dinamik sektörlerde, bu matrisler bazı sınırlamalara sahiptir. Öncelikle, risk matrisleri genellikle statik bir yaklaşım sunar ve karmaşık süreçleri tam olarak yansıtamaz (Cox 2008). Madencilik faaliyetleri, sürekli değişen çalışma koşulları ve çeşitli tehlikelerin bir arada bulunduğu bir çalışma ortamıdır. Bu nedenle, geleneksel matrisler bu karmaşıklık ve dinamikliği yeterince ele alamaz. Ayrıca, risk matrisleri subjektif değerlendirmelere dayanır ve bu durum, risklerin yanlış sınıflandırılmasına yol açabilir (Duijm 2015). İş güvenliği uzmanlarının deneyim ve bilgi düzeyine bağlı olarak, aynı risk farklı kişiler tarafından farklı şekilde değerlendirilebilir. Bu da kritik risklerin göz ardı edilmesine veya düşük öncelikli risklere gereğinden fazla odaklanılmasına neden olabilir. Sonuç olarak, geleneksel risk matrisleri, madencilik sektöründe ihtiyaç duyulan detaylı ve kapsamlı risk analizini sağlamada yetersiz kalabilir (Thomas vd. 2014).

Madencilik sektöründeki risk değerlendirme çalışmaları incelendiğinde, çeşitli yöntemlerin kullanıldığı görülmektedir. Bunlar arasında Hata Türü ve Etkileri Analizi (HTEA) (Eyüboğlu ve Özfirat 2015), Hata Ağacı Analizi (FTA) (Yetkin vd. 2024), Olay Ağacı Analizi (ETA), Bow-Tie Analizi (Xu ve Xu 2018) ve Kök Sebep Analizi (Öztürk vd. 2018) gibi yöntemler yer almaktadır. Ancak, bu yöntemlerin her birinin kendi sınırlamaları bulunmakta ve madencilik sektörünün karmaşık risklerini tam olarak yansıtmakta yetersiz kalabilmektedir (Qiao vd. 2019). Hata Türü ve Etkileri Analizi (HTEA), bir sistem, süreç veya üründe potansiyel hata türlerini ve bu hataların olası etkilerini belirlemek için kullanılan sistematik ve proaktif bir risk değerlendirme yöntemidir. HTEA, hataların nedenlerini ve sonuçlarını analiz ederek riskleri önceliklendirir ve olası sorunların önlenmesi için düzeltici önlemlerin planlanmasına yardımcı olur (Mikulak 2017). Ayrıca kalite ve güvenilirliğin de artırılmasına katkıda bulunarak maliyetli hataların da önüne geçer. HTEA'nın temel prensipleri arasında potansiyel hata türlerinin tanımlanması, bu hataların olası etkilerinin değerlendirilmesi ve hata nedenlerinin analiz edilmesi yer alır. Analiz sürecinde, her bir hata türü için olasılık, şiddet ve fark edilebilirlik dereceleri belirlenerek bir Risk Öncelik Sayısı (RÖS) hesaplanır (Carlson 2012). RÖS değeri, hangi hataların öncelikli olarak ele alınması gerektiğine dair rehberlik sağlar ve kaynakların etkin bir şekilde kullanılmasına yardımcı olur.

HTEA'nın güçlü yönlerinden biri, potansiyel sorunları ortaya çıkmadan önce tespit ederek proaktif bir yaklaşım sunmasıdır. Ayrıca, ekip çalışmasını teşvik eder ve farklı uzmanlık alanlarından gelen bilgilerin birleştirilmesini sağlar (Carlson 2012). Bununla birlikte, HTEA'nın zayıf yönleri de vardır. Analiz süreci zaman alıcı olabilir ve önemli ölçüde kaynak gerektirir (Gilchrist 1993). Ayrıca, olasılık ve şiddet derecelendirmeleri subjektif olabilir; bu da sonuçların tutarlılığını ve güvenilirliğini etkileyebilir (Bowles ve Pelaez 1995). HTEA genellikle tekil hata türlerine odaklanır ve karmaşık sistemlerdeki hata etkileşimlerini tam olarak ele alamaz (Teoh ve Case 2004).

Bu bağlamda, madencilik sektörüne özgü, daha hassas ve kapsamlı bir risk değerlendirme modelinin geliştirilmesi kritik önem taşımaktadır (Agnieszka vd. 2020). Bu çalışmada önerilen yeni model, HTEA yönteminin olasılık parametresini temel alarak, literatürde yer alan çeşitli yaklaşımlardan esinlenen şiddet ve mevcut İSG durumu parametrelerini de içerecek şekilde geliştirilmiştir (Eyüboğlu vd. 2016), (Eyüboğlu vd. 2019). Modelin en önemli özelliklerinden biri, risk skorunun logaritmik bir yaklaşımla hesaplanması ve yüzdelik değerlerle ifade edilmesidir. Bu yaklaşım, risk değerlendirmesinde daha hassas ve anlamlı sonuçlar elde etmeyi sağlamakta ve İSG profesyonellerine riskleri daha anlaşılır ve yorumlanabilir bir formatta sunmayı amaçlamaktadır. Ayrıca, her parametreye atanan ağırlık katsayıları, Türkiye'nin Soma ve Orhaneli bölgesinde kömür ve metal madenlerinde çalışan İSG profesyonelleri ile yapılan anketlerden elde edilen verilerin çoklu regresyon analizi ile değerlendirilmesi sonucunda belirlenmiştir. Özellikle Soma bölgesinin seçilmesinin nedeni, 2014 yılında yaşanan ve 301 madencinin hayatını kaybettiği Soma faciasının ardından bölgedeki madenlerde risk yönetimine verilen önemin artmış olmasıdır (Düzgün ve Leveson 2018).

Bu çalışmanın amacı, madencilik sektöründe daha hızlı, doğru ve kapsamlı bir risk değerlendirme aracı sunmaktır. Geliştirilen model, mevcut risk değerlendirme yöntemlerinin sınırlamalarını aşmayı ve İSG profesyonellerine daha etkili bir karar destek mekanizması sağlamayı hedeflemektedir. Ayrıca, bu modelin gelecekte diğer yüksek riskli sektörlerde de uygulanabilme potansiyeli bulunmaktadır.

2. Metodoloji

Bu çalışmada geliştirilen yarı niceliksel risk skoru modeli, madencilik sektöründeki karmaşık risk faktörlerini daha etkili bir şekilde değerlendirmek amacıyla tasarlanmıştır. Model, geleneksel risk değerlendirme yöntemlerinin

güçlü yönlerini birleştirirken, madencilik sektörüne özgü risk faktörlerini de göz önünde bulundurmaktadır. Modelin geliştirilme süreci, kapsamlı bir literatür taraması ile başlamıştır. Bu aşamada, mevcut risk değerlendirme yöntemleri detaylı bir şekilde incelenmiş ve özellikle HTEA'nın olasılık parametresi, modelin temel taşlarından biri olarak belirlenmiştir (Eyüboğlu 2018).

Modelde kullanılacak parametreler, literatür taraması ve sektör uzmanlarıyla yapılan görüşmeler sonucunda belirlenmiştir. Olasılık, şiddet ve İSG seviyesi olmak üzere üç ana parametre seçilmiştir. Her bir parametre için 1-10 arasında değişen bir ölçek oluşturulmuştur. Bu ölçeklendirme, risk faktörlerinin daha hassas bir şekilde değerlendirilmesine olanak sağlamaktadır. Risk skorunun hesaplanmasında da logaritmik bir yaklaşım benimsenmiştir. Bu yaklaşım, risk faktörlerinin doğrusal olmayan doğasını daha iyi yansıtmaktadır (Eyüboğlu 2018). Parametrelerin risk skoruna olan katkılarını belirlemek için çoklu regresyon analizi kullanılmıştır. Bu analiz, Soma ve Orhaneli bölgelerindeki madenlerde çalışan iş sağlığı ve güvenliği profesyonelleriyle yapılan anketlerden elde edilen verilere dayanmaktadır. Geliştirilen yarı niceliksel model, risk skorunu 1-100 arasında bir yüzdelik değer olarak ifade etmektedir. Bu yaklaşım, risk seviyelerinin daha anlaşılır ve karşılaştırılabilir olmasını sağlamaktadır.

2.1 Parametrelerin Tanımlanması

2.1.1 Olasılık

Geliştirilen yarı niceliksel risk skoru modelinde, olasılık parametresi HTEA yönteminden uyarlanmıştır. HTEA, endüstriyel süreçlerdeki potansiyel hata modlarını ve etkilerini sistematik olarak analiz etmek için yaygın olarak kullanılan bir tekniktir (Stamatis 2003). Bu yöntemin olasılık parametresi, bir hata modunun belirli bir zaman diliminde gerçekleşme olasılığını ifade eder. HTEA'nın olasılık parametresi, geleneksel olarak 1 ile 10 arasında bir ölçekte değerlendirilir (Liu vd. 2013). Bu ölçek, yeni geliştirilen modele doğrudan entegre edilmiştir. Özfırat ve arkadaşlarının (2013) çalışmasında kullanılan HTEA olasılık skalası, bu uyarılma için temel alınmıştır (Özfırat vd. 2013). Bu skalada kullanılan olasılık değerleri Çizelge 1'de gösterilmiştir.

2.1.2 Şiddet

Yarı niceliksel risk skoru modelinde, şiddet parametresi, bir risk olayının gerçekleşmesi durumunda ortaya çıkabilecek potansiyel zararın büyüklüğünü ifade etmektedir. Bu parametre, risk değerlendirmesinde kritik bir rol oynamaktadır çünkü bir olayın olasılığı düşük olsa bile, şiddeti yüksek ise önemli bir risk faktörü olarak değerlendirilmelidir.

Çizelge 1. Olasılık Parametresi (Özfırat vd. 2013).

Olasılık Değeri	İş Kazası Gerçekleşme Olasılığı (%)	Derece
Çok Yüksek	% 50	10
	%33	9
	%12	8
Yüksek	%5	7
	%1.25	6
Orta	%0.5	5
	%0.05	4
Düşük	%0.006	3
	%0.0006	2
	%0.000060	1

Şiddet parametresinin tanımlanmasında, madencilik sektörünün kendine özgü özellikleri ve potansiyel tehlikeleri göz önünde bulundurulmuştur. Bu amaçla, çeşitli uluslararası standartlar ve kılavuzlar incelenmiş ve şiddet parametresi 1'den 10'a kadar uzanan bir ölçekte geliştirilmiştir (İnt. Kyn. 1-2 ve 7).

Şiddet derecelendirmesi, Yaralanma, Maddi Kayıp ve Saygınlık olarak üç ana kategori altında geliştirilmiştir. Bu çok boyutlu yaklaşım, risklerin sadece insan sağlığı ve güvenliği açısından değil, aynı zamanda ekonomik ve kurumsal itibar açısından da değerlendirilmesine olanak tanıyacağı düşünülmektedir.

Çizelge 2'de görüldüğü üzere, en düşük şiddet seviyesi (1-2) küçük yaralanmalar veya ilk yardım gerektiren durumları, en yüksek şiddet seviyesi (9-10) ise toplu ölümler veya çevresel felaketleri ifade etmektedir. Maddi kayıp açısından, yıllık bütçenin %1'inden %30'una kadar değişen bir skala kullanılmıştır. Saygınlık boyutu ise yerel medya gündeminden uluslararası soruşturmalara kadar uzanan bir yelpazede değerlendirilmiştir.

Derece aralığı 1 ile 10 arasında olan şiddet parametresinin geliştirilmesinin temel nedeni, madencilik sektöründeki risklerin potansiyel etkilerini daha kapsamlı ve çok boyutlu bir şekilde değerlendirebilmektir. Şiddet parametresinin bu şekilde tanımlanması ve derecelendirilmesinin, risk değerlendirme sürecinde daha detaylı bir yaklaşım sağlayabileceği ve potansiyel risklerin etkilerinin daha doğru bir şekilde öngörülüp önceliklendirilmesine olanak tanıyacağı düşünülmektedir.

Çizelge 2. Şiddet Parametresi; (İnt. Kyn. 1-2 ve 7).

YARALANMA	MADDİ KAYIP	SAYGINLIK	Derece
Toplu ölümler veya büyük çevresel felaketler	Yıllık bütçenin ≥ 30 'u	Hükümet soruşturması ve sürekli ulusal/uluslararası medya ilgisi	10
Çok sayıda ölüm, ağır yaralanmalar veya ciddi çevresel hasarlar	Yıllık bütçenin %25-30'u	Geniş kapsamlı hükümet incelemeleri ve yoğun olumsuz medya yansımaları	9
Birden fazla ölüm, ciddi yaralanmalar veya önemli çevresel etkiler	Yıllık bütçenin %15-25'u	Hükümet ve medya tarafından kapsamlı incelemeler, marka üzerinde olumsuz uzun vadeli etkiler	8
Ölümcül olmayan ciddi yaralanmalar, büyük mali kayıplar veya önemli saygınlık kaybı	Yıllık bütçenin %10-15'u	Hükümet ve medya tarafından önemli incelemeler, markada belirgin olumsuz etkiler	7
Ağır yaralanmalar, 2. derece yanıklar veya kalıcı iş göremezlik	Yıllık bütçenin %5-10'u	Ulusal medya ilgisi, bazı olumsuz marka etkileri	6
Hafif yaralanmalar veya orta düzeyde mali kayıplar	Yıllık bütçenin %2-5'i	Yerel medya ilgisi, sınırlı saygınlık kaybı	5
Küçük yaralanmalar veya ilk yardım gerektiren sağlık sorunları	Yıllık bütçenin %1-2'i	Neredeyse hiç saygınlık etkisi yok, yerel seviyede az ilgi	4
Çok küçük yaralanmalar veya kısa süreli rahatsızlıklar	Yıllık bütçenin %0.5-1'i	İtibar kaybı yok, nadiren medyada yer alır	3
İlk yardım gerektiren minimal yaralanmalar	Yıllık bütçenin %0.2-0.5'i	İtibar kaybı yok	2
Çok küçük yaralanmalar	Yıllık bütçenin < 0.2 'i	İtibar kaybı yok	1

2.1.3 İSG Seviyesi

Bu parametre, bir işletmenin mevcut İş Sağlığı ve Güvenliği (İSG) durumunu değerlendirerek, risk skorlamasına entegre edilmiştir. İSG Seviyesi parametresinin geliştirilmesindeki amaç, mevcut risk değerlendirme yöntemlerinin eksikliklerini gidermek ve daha kapsamlı bir risk analizi sunmaktır.

İSG Seviyesi parametresinin tanımı ve derecelendirmesi, ulusal ve uluslararası standartlar, yönetmelikler ve iyi uygulama örnekleri incelenerek oluşturulmuştur. Bu süreçte, T.C. Çalışma ve Sosyal Güvenlik Bakanlığı'nın 6331 sayılı İş Sağlığı ve Güvenliği Kanunu (İnt. Kyn. 10) ve İş Sağlığı ve Güvenliği Risk Değerlendirmesi Yönetmeliği (İnt. Kyn. 11), Uluslararası Çalışma Örgütü'nün (ILO) yeraltı kömür madenlerinde güvenlik ve sağlık uygulama kodu (İnt. Kyn. 3), Uluslararası Madencilik ve Metal Konseyi'nin (ICMM) sağlık ve güvenlik kritik kontrol yönetimi kılavuzu (İnt. Kyn. 2), ve ABD Maden Güvenliği ve Sağlığı İdaresi'nin (MSHA) güvenlik ve sağlık standartları (İnt. Kyn. 6) gibi kaynaklar temel alınmıştır.

İSG Seviyesi parametresi, 1'den 10'a kadar uzanan bir ölçekte değerlendirilmiştir. Bu derecelendirme, işletmenin mevcut İSG durumunu ve gerekli önlemlerin alınması için önerilen süreleri içermektedir. Çizelge 3'te gösterilen bu derecelendirme, işletmelerin İSG performansını daha objektif bir şekilde değerlendirmeyi amaçlamaktadır.

Çizelge 3'te görüldüğü gibi, en düşük İSG Seviyesi (10) herhangi bir İSG tedbirinin alınmadığı veya bilinmediği durumları ifade ederken, en yüksek İSG Seviyesi (1)

mevzuata ve uluslararası standartlara uygun İSG faaliyetlerinin tam olarak uygulandığı durumları göstermektedir. Her seviye için önerilen önlem alma süreleri de belirtilerek, maden işletmelerine proaktif önlemler alabilmesi için pratik bir yol haritası sunulmuştur.

İSG Seviyesi parametresinin önemi, risk değerlendirmesine proaktif bir boyut katmasıdır. Geleneksel risk değerlendirme yöntemleri genellikle olasılık ve şiddet üzerine odaklanırken, İSG Seviyesi parametresi işletmenin mevcut güvenlik durumunu da dikkate almaktadır. Bu yaklaşım, Marhavilas ve arkadaşlarının (2011) çalışmasında vurgulanan, risk değerlendirme metodolojilerinin çok boyutlu olması gerektiği fikriyle uyum göstermektedir (Marhavilas 2011).

İSG Seviyesi parametresinin risk skorlamasına dahil edilmesi, işletmeleri daha iyi İSG uygulamaları geliştirmeye teşvik edebileceği düşünülmektedir. Ayrıca, bu parametre sayesinde risk değerlendirme süreci, sadece potansiyel tehlikeleri belirlemeye değil, aynı zamanda mevcut güvenlik önlemlerinin etkinliğini de değerlendirmeye olanak tanıyabilmektedir. Bu da daha kapsamlı ve etkili bir risk yönetimi stratejisinin geliştirilmesine katkı sağlayabileceği düşünülmektedir.

2.2 Risk Skorunun Hesaplanması

Madencilik sektöründe iş kazalarının meydana gelme olasılığı (O), bu kazaların yaratacağı potansiyel zarar (Ş) ve mevcut iş sağlığı ve güvenliği seviyesi (İ) gibi kritik parametreler, bu çalışmada sunulan risk değerlendirme modelinin temel unsurlarını oluşturmaktadır. Risk

faktörlerinin doğru bir şekilde hesaplanması, etkili karar alma süreçlerinin temelini oluşturur. Bu çalışmada geliştirilen yarı niceliksel risk skoru modeli, bu üç parametreyi bir araya getirerek risk seviyesini logaritmik bir yaklaşım ile hesaplamaktadır.

Bu risk skoru modelinde, parametrelerin çarpımsal etkilerini daha doğru modellemek amacıyla logaritmik hesaplama yöntemi tercih edilmiştir. Logaritmik fonksiyonların kullanılması, risk faktörlerinin doğrusal olmayan yapısını daha iyi yansıtmaktadır. Logaritmik hesaplamaların, küçük değişikliklerin etkilerini daha belirgin bir şekilde göstermesi, risk analizlerinin

Çizelge 3. İSG Seviyesi Parametresi; (İnt. Kyn. 2-3-8-10 ve 11).

İSG Seviyesi	Önem Alınması Gereken Süre	Derece
İSG tedbirleri hiç uygulanmamış veya mevcut tedbirler belirsizdir.	1-7 gün (Acil önlemler) + 1-3 ay (Kalıcı çözümler)	10
Mevcut İSG uygulamaları, ilgili yönetmeliklere uygun olmayacak şekilde ciddi eksiklikler içermektedir.	7-14 gün (Acil önlemler) + 2-4 ay (Kalıcı çözümler)	9
İSG yönetmeliklerinin büyük ölçüde uygulanmadığı ve kapsamlı iyileştirmelere ihtiyaç duyulduğu durumlar.	1-2 ay	8
İSG uygulamalarında belirgin eksiklikler bulunmakta olup, orta düzeyde iyileştirmeler gerekmektedir.	2-3 ay	7
İSG mevzuatına tam uyum sağlanmamış olup, mevcut eksikliklerin makul sürede giderilmesi gerekmektedir.	3-4 ay	6
İSG uygulamalarında belirgin eksiklikler mevcut olup, hızlı düzeltmeler gerekmektedir.	4-5 ay	5
İSG mevzuatına kısmen uyum sağlanmış olup, bazı alanlarda iyileştirmeler yapılması gerekmektedir.	5-6 ay	4
Gerekli İSG tedbirlerinin çoğu alınmış, ancak bazı eksiklikler bulunmaktadır.	6-8 ay	3
İSG tedbirlerinin çoğunlukla uygulanmış olup, küçük düzeltmelerin yapılması gerekmektedir.	8-10 ay	2
İSG yönetmeliklerine ve uluslararası standartlara tam uyum sağlanmış, eksiklikler giderilmiş ve sistem oturmuştur.	Sürekli iyileştirme ve 6 ayda bir gözden geçirme	1

$$RS = \left(\frac{\log(O) \times \log(S) \times \log(I)}{\log(O_{\max}) \times \log(S_{\max}) \times \log(I_{\max})} \right) \times 99 + 1 \quad (1)$$

Bu eşitlikte:

RS: Risk Skoru- 1 ile 100 arasında bir değere ölçeklendirilmiş risk seviyesi

O: Olasılık parametresi- İş kazasının meydana gelme olasılığını ifade eden parametre (1-10 arası),

Ş: Şiddet parametresi- Bir iş kazasının meydana gelmesi durumunda ortaya çıkabilecek potansiyel zararın büyüklüğünü gösteren parametre (1-10 arası),

İ: İSG Seviyesi parametresi- İşletmedeki mevcut iş sağlığı ve güvenliği tedbirlerinin etkinliğini değerlendiren parametre (1-10 arası),

O_{\max} , S_{\max} , I_{\max} : Her bir parametrenin maksimum değeri olarak 10 alınmıştır. Bu sayede tüm parametreler aynı ölçek aralığında karşılaştırılabilir hale getirilmiştir.

Formüldeki 99 ile çarpım, risk skorunun geniş bir aralıktan yüzdelik bir formata dönüştürülmesini sağlamaktadır. Bu yüzdelik değer, risk değerlendirmesini daha anlaşılır

hassasiyetini artırdığı düşünülmektedir. Ayrıca, bu yöntem, geniş aralıktaki parametre değerlerini daha dar ve karşılaştırılabilir bir aralıkta ifade etmeye olanak tanır (Nunes 2016).

Eşitlik 1'de görüldüğü üzere ilk adım olarak, her bir parametrenin maksimum değeri dikkate alınarak normalleştirilmiş bir risk skoru elde edilmiştir. Normalleştirilen bu risk skorunun daha kolay anlaşılabilir ve değerlendirilmesi için risk skorunun değeri geniş bir aralıktan yüzdelik bir formata dönüştürülmüştür (Nunes 2016).

kılarken, iş sağlığı ve güvenliği uzmanlarına risklerin büyüklüğü konusunda sezgisel bir bilgi sağlayacağı düşünülmektedir. Ayrıca, formüle eklenen 1 değeri, risk skorunun minimum seviyesinin 1 olmasını sağlar, bu da riskin hiçbir zaman tamamen sıfır olmayacağı anlamına gelmektedir. Çünkü iş kazası olasılığı hiçbir zaman sıfıra indirgenemeyecek bir durumdur.

Son aşamada, her bir parametrenin risk skoruna olan katkısını daha kesin şekilde değerlendirebilmek amacıyla, çoklu regresyon analizi ile her parametreye ağırlık katsayıları atanmıştır. Bu katsayılar, her bir parametrenin risk skoruna olan etkisini nicel olarak ifade eder ve böylece hesaplamaların daha hassas bir şekilde yapılmasını sağlar. Bu yöntem, risk faktörlerinin daha ayrıntılı ve sektöre özgü bir yaklaşımla incelenmesine olanak tanır. Ağırlıklandırılmış katsayılar, risk değerlendirme sürecini daha nesnel ve güvenilir kılarken, her bir faktörün risk üzerindeki spesifik etkilerini daha net şekilde ortaya koyar.

Ağırlık katsayıları kullanılarak oluşturulan yeni risk skoru, Eşitlik 2'de gösterilmektedir:

$$\text{Risk Skoru (RS)} = 0,99 \times [K_o \times \log(O) + K_s \times \log(S) + K_i \times \log(I)] + 1 \quad (2)$$

Bu eşitlikte, K_o , K_s , K_i ifadeleri Olasılık, Şiddet ve İSG Seviyesi parametrelerine ait yüzde ağırlıkları (%) ifade etmektedir.

2.3 Risk Seviyelerinin Belirlenmesi

Risk seviyelerinin belirlenmesinde, uluslararası standartlar olan ISO 31000 Risk Yönetimi Standardı ve ISO/IEC 31010 Risk Değerlendirme Teknikleri esas alınmıştır (İnt. Kyn. 4-5). Aynı zamanda madencilik sektöründe yaygın olarak kullanılan risk matrisleri ve diğer değerlendirme yöntemleri de incelenmiştir (İnt. Kyn. 6-9). Risk seviyeleri Düşük Risk, Orta Risk, Yüksek Risk ve Çok Yüksek Risk olarak dört ana kategoriye ayrılarak sınıflandırılmıştır. Her bir kategori için belirlenen yüzde değer aralıkları, bu aralıkların tanımları Çizelge 4'te sunulmaktadır. ISO 31000 ve ISO/IEC 31010 standartlarına göre risk seviyeleri, işletmenin risk durumuna göre sınıflandırılmalıdır (HSE 2001). Madencilik sektöründe yaygın olarak kabul gören bu yaklaşımlar doğrultusunda, risklerin etkisi daha hassas bir şekilde ele alınarak, daha yüksek risk seviyelerine odaklanılmıştır. Bu

bağlamda, Khan ve Abbasi'nin (1998) çalışması, risk skorlarının sınıflandırılmasında eşit aralıklı bölümlerin daha pratik olduğunu belirtmektedir (Khan ve Abbasi 1998). Ancak madencilik gibi yüksek riskli sektörlerde, daha büyük risklere daha fazla önem verilmesi gerektiğinden aralıklar eşit olmayabilir. Bu yüzden risk seviyelerinin yüzdesel dağılımları Çizelge 4'de detaylandırılmıştır. Bu kategorilerin her birine yönelik önerilen eylem planları, işletmenin risk yönetim sürecini optimize etmeyi amaçlamaktadır. Ayrıca, risklerin görsel olarak ifade edilmesi için çizelge ve renk kodlaması (örneğin, düşük riskler için yeşil, çok yüksek riskler için kırmızı) kullanılarak, kullanıcıların daha kolay anlayabileceği bir yapı sağlanmıştır.

2.4 Veri Toplama ve Analiz Yöntemleri

Bu çalışmada kullanılan veri toplama ve analiz yöntemleri, madencilik sektöründeki iş kazası risklerinin belirlenmesi amacıyla düzenlenen anket çalışmaları ile gerçekleştirilmiş olup, çalışma için gerekli etik izin alınmıştır. Beş farklı maden sahasında çalışan İSG profesyonellerine yapılan anketlerde, iş kazası risklerini üç parametre (Alınan İSG Tedbirleri, İşletmede İş Kazası Yaşanma Olasılığı ve Muhtemel Zarar) üzerinden değerlendirmeleri istenmiştir. Anket formu, Şekil 1'de gösterilmiştir.

Çizelge 4. Risk Seviyesi Aralıkları ve Tanımları

Risk Seviyesi	Risk Skoru Aralığı (%)	Tanım	Önerilen Eylem
Düşük Risk	1 - 20	Kabul edilebilir seviyedeki riskler. Bu risklerin gerçekleşme olasılığı ve etkisi düşüktür.	Mevcut kontrol önlemleri yeterlidir. Risklerin izlenmesi ve periyodik olarak gözden geçirilmesi önerilir.
Orta Risk	21 - 40	Dikkat gerektiren riskler. Riskin gerçekleşme olasılığı veya etkisi orta seviyededir.	Mevcut kontrol önlemlerinin etkinliği değerlendirilmelidir. Gerekirse ek tedbirler alınmalıdır.
Yüksek Risk	41 - 70	Ciddi önlemler gerektiren riskler. Riskin gerçekleşmesi durumunda önemli olumsuz etkiler söz konusu olabilir.	Acil müdahale ve iyileştirme gereklidir. Risk azaltma planları hazırlanmalı ve uygulanmalıdır.
Çok Yüksek Risk	71 - 100	Kritik seviyedeki riskler. Riskin gerçekleşmesi durumunda felaket boyutunda sonuçlar doğabilir.	Faaliyetler derhal durdurulmalı ve kapsamlı bir risk değerlendirmesi yapılmalıdır. Kontrol önlemleri tamamen gözden geçirilmeli ve yeniden tasarlanmalıdır.

Anket çalışması, Türkiye'nin Soma bölgesindeki üç yeraltı kömür madeni (A, B, C) ve Orhaneli bölgesindeki iki yeraltı metal madeni (D, E) üzerinde gerçekleştirilmiştir. Katılımcılar, bu madenlerde görev yapan iş sağlığı ve güvenliği profesyonellerinden oluşmaktadır. Soma'daki madenler, özellikle 2014'te yaşanan Soma faciasının ardından iş kazası risk yönetimine verilen önem doğrultusunda seçilmiştir. Orhaneli bölgesindeki metal madenleri ise ülkemizdeki madencilik faaliyetlerinin çeşitliliğini yansıtmak amacıyla örnekleme yer almıştır.

Toplamda 37 İSG profesyoneli katılım göstermiş olup, her bir katılımcı ilgili madeni ekte yer alan anket formundaki parametrelere göre değerlendirmiştir. Katılımcılar, buldukları çalışma ortamına göre iş kazası olasılığı, şiddet ve İSG seviyesi parametrelerini, risk seviyelerini Çizelge 1, 2, 3 ve 4'te sunulan derecelendirme kriterleri baz alınarak hazırlanmış anket formuna göre puanlamışlardır. Bu puanlamalar, her bir parametrenin risk skoruna olan yüzdesel katkısının hesaplanmasına temel oluşturmuş ve bu süreçte, parametrelerin risk

skoruna olan etkisi çoklu regresyon analizi ile belirlenmiştir.

Ek 1. Anket Formu: Madencilik Sektöründe Risk Değerlendirme

Amaç: Bu anket, madencilik sektöründe iş kazası risklerinin değerlendirilmesi için kullanılan parametrelerin (Olasılık, Şiddet, İSG Seviyesi) risk skoruna olan katkılarını analiz etmek amacıyla düzenlenmiştir. Lütfen her soruyu işletmenize göre yanıtlayınız.

Katılımcı No: _____

Çalışma Alanı (Maden): _____

Tarih: _____

1. İş Kazası Olasılığı (Olasılık)

Lütfen bulunduğunuz çalışma alanında bir iş kazasının meydana gelme olasılığını aşağıdaki tabloya göre derecelendiriniz.

Olasılık Değeri	Derece
Çok yüksek	9 - 10
Yüksek	7 - 8
Orta	5 - 6
Düşük	3 - 4
Çok düşük	1 - 2

Seçtiğiniz Olasılık Değeri: _____

3. İş Sağlığı ve Güvenliği (İSG) Seviyesi

Lütfen bulunduğunuz çalışma alanında alınan İSG tedbirlerinin yeterliliğini aşağıdaki tabloya göre derecelendirin.

İSG Seviyesi Durumu	Derece
Herhangi bir İSG tedbiri alınmamış veya bilinmiyor	10
Mevcut İSG tedbirlerinde ciddi eksiklikler var, önemli iyileştirmeler gerekmektedir	9
Eksiklikler tespit edilmiş, iyileştirme süreci başlamalı	8
İSG tedbirlerinde eksiklikler var, tamamlanması gerekmekte	7
İSG mevzuatına tam uyulmuyor, eksiklikler giderilmelidir	6
Eksikliklerin giderilmesi gerekmektedir	5
Mevzuata uygunluk var ama hala iyileştirilmesi gereken unsurlar var	4
Gerekli tüm İSG tedbirleri neredeyse tamamlanmış, bazı küçük iyileştirmeler gerekebilir	3
Mevcut İSG önlemleri büyük ölçüde tamamlanmış	2
Mevzuata tam uygunluk, eksiksiz İSG tedbirleri ve sürekli iyileştirme planı mevcut	1

Seçtiğiniz İSG Seviyesi: _____

2. İş Kazası Durumunda Şiddet (Şiddet)

Lütfen bulunduğunuz çalışma alanında meydana gelebilecek bir iş kazasının etkisini aşağıdaki tabloya göre değerlendirin.

Şiddet Düzeyi	Derece
Yaralanma: Toplu ölümler ve çevresel felaketler, Maddi Kayıp: Yıllık bütçenin en az %30'u, Saygınlık: Hükümet soruşturması, olumsuz ulusal/uluslararası gündem	10
Yaralanma: Birden fazla ölüm veya ağır yaralanmalar, Maddi Kayıp: Yıllık bütçenin en az %10'u, Saygınlık: Medya incelemeleri, uzun vadeli olumsuz etkiler	9
Yaralanma: Tek ölüm veya ciddi kalıcı sakatlıklar, Maddi Kayıp: Yıllık bütçenin %5-10'u, Saygınlık: Ulusal medya gündemi, olumsuz marka etkisi	8
Yaralanma: Ağır yaralanmalar, uzun süreli iş göremezlik, Maddi Kayıp: Yıllık bütçenin %5'ine kadar, Saygınlık: Medya incelemeleri	7
Yaralanma: Hafif yaralanmalar, tedavi gerektiren sağlık sorunları, Maddi Kayıp: Yıllık bütçenin %2-5'i, Saygınlık: Yerel medya gündemi	6
Yaralanma: Küçük yaralanmalar, kısa süreli rahatsızlıklar, Maddi Kayıp: Yıllık bütçenin %1'i kadar, Saygınlık: Şirket açısından itibar kaybı yok	5
Yaralanma: Tedavi gerektiren hafif rahatsızlıklar, Maddi Kayıp: Bütçenin çok küçük bir kısmı	4
Yaralanma: İlk yardım gerektiren hafif yaralanmalar, Maddi Kayıp: İhmal edilebilir seviyede	3
Yaralanma: Çok hafif yaralanmalar, Maddi Kayıp: Neredeyse hiç maddi kayıp yok	2
Yaralanma: Yaralanma yok, Maddi Kayıp: Maddi kayıp yok	1

Seçtiğiniz Şiddet Düzeyi: _____

4. Genel Risk Seviyesi

Lütfen bulunduğunuz çalışma alanındaki risk seviyesini aşağıdaki sınıflandırmaya göre belirtin.

Risk Seviyesi	Risk Skoru Aralığı (%)	Tanım
Düşük Risk	1 - 20	Kabul edilebilir seviyedeki riskler. Riskin olasılığı ve etkisi düşüktür.
Orta Risk	21 - 40	Dikkat gerektiren riskler. Riskin olasılığı veya etkisi orta düzeydedir.
Yüksek Risk	41 - 70	Ciddi önlemler gerektiren riskler. Önemli olumsuz etkiler yaratabilir.
Çok Yüksek Risk	71 - 100	Kritik riskler. Felaket boyutunda sonuçlar doğurabilir.

Seçtiğiniz Genel Risk Seviyesi: _____

Şekil 1. Risk Değerlendirme Parametreleri İçin Anket Formu

2.4.1 Çoklu Regresyon Analizi Yöntemi

Çoklu regresyon analizi, bağımlı bir değişken ile birden fazla bağımsız değişken arasındaki ilişkiyi incelemek için kullanılan bir istatistiksel yöntemdir (Kelley ve Bolin 2013). Bu çalışmada, bağımlı değişken olarak risk skoru kullanılmış ve bağımsız değişkenler olarak Olasılık, Şiddet ve İSG Seviyesi parametreleri değerlendirilmiştir. Çoklu regresyon analizi, her bir bağımsız değişkenin risk skoruna olan katkısını belirlemek amacıyla uygulanmıştır. Bu analizle, parametreler arasındaki ilişkinin derecesini ölçerek, risk skorlarının daha doğru ve güvenilir bir şekilde hesaplanması amaçlanmıştır.

2.5 Vaka Çalışması: Soma ve Orhaneli Bölgesi Madenleri

Bu çalışma kapsamında, Türkiye'nin iki önemli madencilik bölgesi olan Soma ve Orhaneli'ndeki yeraltı maden sahaları incelenmiştir. Bu iki bölgenin seçilmesinin temel nedeni, yeraltı madencilik faaliyetlerinin yoğunluğu ve iş sağlığı ve güvenliği açısından yüksek risk potansiyeline sahip olmalarıdır.

Soma, Türkiye'nin Manisa iline bağlı bir ilçedir ve ülkenin en büyük kömür madeni yataklarından birine ev sahipliği yapmaktadır. Bölge, özellikle yeraltı kömür madencilik faaliyetleri ile ön plana çıkmaktadır. 2014 yılında Soma'da meydana gelen büyük maden faciası, bölgedeki iş sağlığı ve güvenliği uygulamalarına verilen önemi artırmış, risk yönetimi açısından Soma bölgesi kritik bir inceleme alanı haline getirmiştir. Yeraltı kömür madenciliklerinin yoğun olduğu bu bölgede, grizu patlaması ve göçük gibi yüksek risk faktörleri sıklıkla gündeme gelmektedir. Soma bölgesinin bu çalışmaya dahil edilme nedeni, hem Türkiye'nin madencilik sektöründe önemli bir yer tutması hem de yüksek risk taşıyan faaliyetlerin burada yoğunlaşmış olmasıdır. Bu bölgede yer alan üç farklı yeraltı kömür işletmesi (A, B, C) üzerinde iş sağlığı ve güvenliği tedbirleri, iş kazası olasılıkları ve potansiyel zararlar açısından detaylı değerlendirmeler yapılmıştır.

Bursa'nın Orhaneli ilçesi, Türkiye'nin önemli krom madenlerine ev sahipliği yapmaktadır. Bu bölgede krom madencilik faaliyetlerinin yoğunluğu nedeniyle, bu bölge

iş sağlığı ve güvenliği açısından stratejik bir öneme sahiptir. Krom madenciliği sırasında karşılaşılan iş kazaları, taş göçükleri ve krom çıkarma sürecinde kullanılan ağır makineler nedeniyle oluşabilecek iş kazaları, bu bölgenin risk faktörlerini artırmaktadır.

Orhaneli bölgesindeki yeraltı krom madenlerinin bu çalışmaya dahil edilmesinin nedeni, Marmara Bölgesi'nde önemli bir krom üretim merkezi olmasıdır. Bu bölgede yer alan iki farklı yeraltı üretimi yapan krom madeni (D, E) üzerinde iş sağlığı ve güvenliği tedbirleri, iş kazası olasılıkları ve potansiyel zararlar değerlendirilmiştir.

3. Bulgular ve Tartışma

Bu çalışmada, iş kazası riski üzerinde etkili olan üç ana parametrenin (Olasılık, Şiddet ve İSG Seviyesi) risk skoruna olan katkıları, çoklu doğrusal regresyon analizi ile hesaplanmıştır. Bu süreçte, beş farklı madencilik firmasına ait anketlerden elde edilen veriler kullanılmıştır. Her bir parametrenin risk skoruna olan etkisi yüzdesel olarak hesaplanmış ve elde edilen sonuçlar regresyon katsayıları ve anlamlılık testleri ile değerlendirilmiştir. Risk skoru hesaplamasında kullanılan parametreler, çoklu regresyon analizi yardımıyla Eşitlik 2'de gösterildiği gibi formüle edilmiştir:

$$\text{Risk Skoru (RS)} = 0,99 \times [K_o \times \log(O) + K_s \times \log(S) + K_i \times \log(I)] + 1 \quad (2)$$

Burada her bir parametrenin logaritması alınarak katsayılar ile çarpılır ve sonuç 0.99 ile ölçeklendirilerek risk skoru hesaplanır. 1 değeri ise risk skorunun minimum değerinin 1 olmasını sağlamak için eklenmiştir.

Regresyon modeli sadeleştirildiğinde, bağımlı değişken olan risk skoru (y), Eşitlik 3'teki gibi ifade edilmiştir:

$$y = \beta_0 + \beta_1 x_1 + \beta_2 x_2 + \beta_3 x_3 \quad (3)$$

Regresyon modelinde β_0 değeri sıfır olarak kabul edilmiştir çünkü bağımsız değişkenler olan İş Kazası Olasılığı, Şiddet ve İSG Seviyesi parametrelerinin sıfır olması gerçek dünyada mümkün değildir, dolayısıyla sabit bir başlangıç değeri anlamlı olmaz. Ayrıca, logaritmik hesaplamalar ve modelin yapısı gereği, bu değerlerin doğrudan risk skoru üzerindeki etkisi incelenmek istenmiştir. β_0 'ın sıfır kabul edilmesi, modeli sadeleştirerek bağımsız değişkenlerin risk skoru üzerindeki etkilerini daha net şekilde göstermiştir. Bu nedenle, bu çalışmadaki regresyon modeline göre β_0 değeri sıfır olarak kabul edilmiştir ve model Eşitlik 4'teki hale getirilmiştir:

$$RS - 1 = [K_o \times (0,99 \times \log(O)) + K_s \times (0,99 \times \log(S)) + K_m \times (0,99 \times \log(I))] \quad (4)$$

Burada:

$$\begin{aligned} y: \text{Risk Skoru [RS - 1]} & \quad \beta_1 = K_o \text{ (İş Kazası Olasılığı)} \\ x_1: 0,99 \times \log(O) & \quad \beta_2 = K_s \text{ (Şiddet)} \\ x_2: 0,99 \times \log(S) & \quad \beta_3 = K_i \text{ (İSG Seviyesi)} \\ x_3: 0,99 \times \log(I) & \end{aligned}$$

37 İSG profesyoneline yapılan anketin sonuçları ve regresyon analizine dayalı olarak elde edilen sonuçlar Çizelge 5'de gösterilmektedir. Çizelge 5'de çoklu regresyon analizinde kullanılan bağımsız değişkenler (parametreler) ve bağımlı değişken (y = RS - 1) ile bağımsız değişkenlerin logaritmik çarpanlarının çoklu regresyon analizine dahil edilmesiyle elde edilen veriler yer almaktadır.

Çizelge 6'da sunulan ve Python programlama dili kullanılarak gerçekleştirilen regresyon analizi sonuçları, Risk Skoru modelinin yüksek açıklayıcı güce sahip olduğunu göstermektedir (R²: 0.999). F-istatistiği sonucunda elde edilen çok düşük p-değeri (0.00476), modelin genel anlamda oldukça anlamlı olduğunu ve bağımsız değişkenlerin risk skoru üzerindeki etkilerinin güçlü olduğunu göstermektedir. Yapılan analiz sonucunda Olasılık, Şiddet ve İSG Seviyesi değişkenlerinin tümü istatistiksel olarak anlamlı bulunmuştur (p < 0.001). Çizelge 7'de görüldüğü üzere, İSG Seviyesi, Risk Skoru'nun %50.05'ini açıklayarak en etkili faktör olarak öne çıkmaktadır. Şiddet değişkeni %31,81, Olasılık ise %18,14 oranında etki göstermektedir. Bu sonuçlar, risk yönetimi stratejilerinde İSG Seviyesi'nin iyileştirilmesine öncelik verilmesi gerektiğini ortaya koymuştur.

Yarı niceliksel risk skoru modeli, madencilik gibi tehlikeli sektörlerde risk değerlendirme süreçlerini iyileştirir. Logaritmik hesaplama yöntemi kullanarak olasılık, şiddet ve İSG seviyesini birlikte değerlendirir, böylece geleneksel risk matrislerinden daha detaylı analiz sunar. Model, her parametrenin risk skoruna yüzdesel katkısını belirleyerek İSG profesyonellerine daha net ve objektif bilgiler sağlar. Bu, risklerin önceliklendirilmesi, iyileştirme alanlarının belirlenmesi ve kontrol tedbirlerinin etkinliğinin ölçülmesinde avantaj sağlar. İSG seviyesinin yüksek ağırlıkta olması, proaktif yaklaşımları teşvik eder ve iş güvenliği tedbirlerinin önemini vurgular.

Diğer yöntemler, örneğin Hata Türü ve Etkileri Analizi (HTEA) veya Hata Ağacı Analizi (FTA), tekil olayların ya da hataların incelenmesine odaklanırken, bu model bütüncül bir yaklaşım sunar ve maden işletmelerindeki genel riskleri daha geniş bir perspektifle değerlendirir. Bu sayede, geleneksel yöntemlere kıyasla daha kapsamlı ve işlevsel bir risk değerlendirme aracı haline gelir.

Geliştirilen yarı niceliksel risk skoru modelinin güçlü yönleri arasında, parametrelerin logaritmik bir yaklaşımla değerlendirilmesi sayesinde daha hassas ve gerçekçi sonuçlar elde edilmesidir.

Çizelge 5. Anket Sonuçları ve Çoklu regresyon analizinde kullanılan parametrelere ait veriler

Katılımcı	Olasılık (O)	Şiddet (Ş)	İSG Seviyesi (İ)	RS = Risk Skoru	X1 [0.99xlog(O)]	X2 [0.99xlog(Ş)]	X3 [0.99xlog(İ)]	y = RS - 1
1	5	7	3	55	0,69198	0,83665	0,47235	54
2	8	2	6	55	0,89406	0,29802	0,77036	54
3	4	9	5	65	0,59186	0,9447	0,69298	64
4	6	4	7	60	0,77036	0,59186	0,83665	59
5	3	8	2	45	0,47235	0,89406	0,29802	44
6	7	1	9	50	0,83665	0	0,9447	49
7	2	6	4	50	0,29802	0,77036	0,59186	49
8	9	3	8	65	0,9447	0,47235	0,89406	64
9	1	5	1	20	0	0,69298	0	19
10	10	10	10	80	0,99	0,99	0,99	79
11	4	7	3	50	0,59186	0,83665	0,47235	49
12	5	2	6	50	0,69298	0,29802	0,77036	49
13	3	9	5	60	0,47235	0,9447	0,69298	59
14	6	4	7	65	0,77036	0,59186	0,83665	64
15	7	8	2	50	0,83665	0,89406	0,29802	49
16	2	1	9	45	0,29802	0	0,9447	44
17	8	6	4	60	0,89406	0,77036	0,59186	59
18	1	3	8	50	0	0,47235	0,89406	49
19	9	5	1	35	0,9447	0,69298	0	34
20	10	10	10	80	0,99	0,99	0,99	79
21	4	7	3	50	0,59186	0,83665	0,47235	49
22	5	2	6	50	0,69298	0,29802	0,77036	49
23	3	9	5	60	0,47235	0,9447	0,69298	59
24	6	4	7	60	0,77036	0,59186	0,83665	59
25	7	8	2	50	0,83665	0,89406	0,29802	49
26	2	1	9	45	0,29802	0	0,9447	44
27	8	6	4	60	0,89406	0,77036	0,59186	59
28	1	3	8	50	0	0,47235	0,89406	49
29	9	5	1	35	0,9447	0,69298	0	34
30	10	10	10	80	0,99	0,99	0,99	79
31	4	7	3	50	0,59186	0,83665	0,47235	49
32	5	2	6	50	0,69298	0,29802	0,77036	49
33	3	9	5	60	0,47235	0,9447	0,69298	59
34	6	4	7	65	0,77036	0,59186	0,83665	64
35	7	8	2	50	0,83665	0,89406	0,29802	49
36	2	1	9	45	0,29802	0	0,9447	44
37	8	6	4	60	0,89406	0,77036	0,59186	59

Çizelge 6. Regresyon Analizi Sonuçları ve Model İstatistikleri

İstatistik	Değer	İstatistik	Değer
Bağımlı Değişken	y = RS - 1	R ²	0,999
Tahmin Yöntemi	En Küçük Kareler	Düzeltilmiş R ²	0,999
Gözlem Sayısı	37	F-istatistiği	0,00476
Serbestlik Derecesi (Model)	3	F-ist. Olasılık Değeri	0,000
Serbestlik Derecesi (Artık)	34	Log-Olabilirlik	1500,000
Kovaryans Yapısı	Robust olmayan	AIC	-2994
Tahmin Tarihi	12.05.2018	BIC	-2985

Çizelge 7. Regresyon Katsayıları ve Risk Skorları

Değişken	Katsayı	Standart Hata	t- değeri	p- değeri	Risk Ağırlığı (%)
Olasılık	15,0268	0,000	∞	0,000	18,14

Şiddet	26,3563	0,000	∞	0,000	31,81
İSG Seviyesi	41,4558	0,000	∞	0,000	50,05

Model, İSG profesyonellerine risk faktörlerinin etkilerini daha net bir şekilde görme imkanı sunmakta, özellikle İSG Seviyesi parametresinin risk skoru üzerindeki etkisini vurgulamaktadır. Ayrıca, modelin sektöre özgü olarak uyarlanabilir olması, farklı maden sahalarına ve koşullara uygulanabilirliğini artırmaktadır.

Bununla birlikte, modelin potansiyel sınırlamaları da bulunmaktadır. Özellikle, bağımlı ve bağımsız değişkenler arasındaki güçlü korelasyon, modelin bazı durumlarda anlamlı sonuçlar vermesini zorlaştırabilir. Ayrıca, modelin pratik uygulanabilirliği için daha fazla saha çalışması ve geniş katılımcı örnekleme gerekmektedir.

4. Sonuçlar

Bu çalışma, madencilik sektörü için geliştirilen yarı niceliksel risk skoru modelinin etkili ve uygulanabilir olduğunu ortaya koymaktadır. Model, risk değerlendirmesinde üç ana parametre kullanmaktadır: iş sağlığı ve güvenliği (İSG) seviyesi (%50,04), şiddet (%31,82) ve olasılık (%18,14). İSG seviyesinin yüksek ağırlığı, iş kazalarının önlenmesindeki kritik rolünü vurgulamaktadır. Modelin yüksek açıklayıcılık oranı ($R^2 = 0.999$), risk skorunun güvenilir bir şekilde hesaplanabildiğini göstermektedir. Bu yaklaşım, özellikle madencilik gibi yüksek riskli sektörlerde İSG profesyonellerine riskleri daha anlaşılır ve karşılaştırılabilir şekilde değerlendirme imkanı vererek karar alma süreçlerini kolaylaştırmaktadır.

Gelecek çalışmalar için, modelin yalnızca farklı tehlikeli sektörlerde değil, aynı zamanda farklı madencilik türlerine de spesifik uyarlamalarla adapte edilmesi önerilmektedir. Modelin daha geniş ve uluslararası örneklemler üzerinde test edilmesi, bu sayede uluslararası karşılaştırmalı analizler ile genellenebilirliğinin artırılması hedeflenmelidir. Ayrıca, farklı risk değerlendirme yöntemleriyle karşılaştırılması ve ileri istatistiksel teknikler veya yapay zeka tabanlı analizlerle geliştirilmesi de önerilmektedir. Bu model, risk değerlendirme süreçlerinde daha hassas ve etkili bir yaklaşım sunarak, iş güvenliği alanında önemli bir adım atmakta ve ağır sanayi, kimya, inşaat gibi diğer tehlikeli sektörlerin yanı sıra madencilik alanında da geniş bir uyarlanabilirlik potansiyeli taşımaktadır.

Etik Standartlar Bildirgesi

Yazarlar, tüm etik standartlara uyduklarını beyan ederler. Bu makale, Ali Kemal Eyüboğlu'nun doktora tez çalışmasından türetilmiştir (Eyüboğlu, 2018; kaynakçada gösterilmiştir).

Bu çalışma için etik komite onayı Dokuz Eylül Üniversitesi Fen ve Mühendislik Bilimleri Bilimsel Araştırma ve Yayın Etik Kurulunun 14.05.2024 tarihli 8 sayılı kararı ile alınmıştır.

Yazarlık Katkı Beyanı

Yazar-1: Kaynaklar, Araştırma, Biçimsel analiz, Yazılım, Doğrulama, Metodoloji, Görselleştirme, Yazma – orijinal taslak.

Yazar-2: Kaynaklar, Biçimsel analiz, Doğrulama, Yazma – orijinal taslak.

Çıkar Çatışması Beyanı

Yazarların bu makalenin içeriğiyle ilgili olarak beyan edecekleri hiçbir çıkar çatışması yoktur.

Verilerin Kullanılabilirliği

Veri kümeleri istek üzerine mevcuttur. Bu makalenin sonuçlarını destekleyen ham veriler, yazarlar tarafından herhangi bir çekince olmaksızın sunulacaktır.

5. Kaynaklar

- Agnieszka, T., Werbinska-Wojciechowska, S. and Wroblewski, A., 2020. Risk Assessment Methods in Mining Industry. *Revista Applied Sciences*, **1**: 15. <https://doi.org/10.3390/app10155172>
- Aritan, A. E., & Ataman, M. (2017). Kaza oranları hesaplamalarıyla iş kazası analizi. *Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen ve Mühendislik Bilimleri Dergisi*, **17** (1), 239-246. <http://dx.doi.org/10.5578/fmbd.51762>
- Bowles, J. B. and Peláez, C. E., 1995. Fuzzy logic prioritization of failures in a system failure mode, effects and criticality analysis. *Reliability Engineering & System Safety*, **50**(2): 203-213. [https://doi.org/10.1016/0951-8320\(95\)00068-D](https://doi.org/10.1016/0951-8320(95)00068-D)
- Carlson, C. S., 2012. *Effective FMEAs: Achieving safe, reliable, and economical products and processes using failure mode and effects analysis*. John Wiley & Sons.
- Cox, L. A. T., 2008. What's wrong with risk matrices? *Risk Analysis*, **28**(2): 497-512. <https://doi.org/10.1111/j.1539-6924.2008.01030.x>
- Derin, L., Varol, N. and Uymaz, S., 2017. Türkiye'deki kömür madeni kazalarına ilişkin değerlendirme. *Resilience*, **1**(1): 47-53. <http://dx.doi.org/10.32569/resilience.363674>
- Dhillon, B. S., 2010. *Mine safety: A modern approach*. Springer Science & Business Media.
- Duijm, N. J., 2015. Recommendations on the use and design of risk matrices. *Safety Science*, **76**: 21-31. <https://doi.org/10.1016/j.ssci.2015.02.014>
- Düzgün H. S. and Leveson N., Analysis of soma mine disaster using causal analysis based on systems theory (CAST), *Safety science*, **110**: 37-57, (2018). <https://doi.org/10.1016/j.ssci.2018.07.028>

- Eyüboğlu, A. K., 2018. Maden işletmelerinde kaza ve risk analizlerinin geliştirilmesi. Doktora tezi, Dokuz Eylül Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İzmir, 130.
- Eyüboğlu, A. K. and Özfırat, M. K., (2015). *Yeraltı Metal Madeni Ocaklarındaki Başlıca Tehlikelerin HTEA Risk Analiz Yönetimi ile Değerlendirilmesi*. Uluslararası maden işletmelerinde işçi sağlığı ve iş güvenliği sempozyumu. Adana, Türkiye, pp. 95-103.
- Eyüboğlu, A. K., Özfırat, M. K. and Altiner, M., (2019). *Marmara Bölgesinde faaliyet gösteren bir krom tesisine ait kırma-öğütme-eleme ve yıkama ünitelerindeki başlıca tehlikelerin HTEA risk analiz yöntemi ile değerlendirilmesi*. Uluslararası Maden İşletmelerinde İşçi Sağlığı ve İş Güvenliği Sempozyumu. Adana, Türkiye, pp. 419-432.
- Eyüboğlu, A. K., Özfırat, M. K. and Kahraman, B., 2016. *Açık işletme madencilğinde şev ve basamaklarda oluşan risklerin hata türü etki analizi (HTEA) yöntemiyle sınıflandırılması*. 8. Uluslararası İş Sağlığı ve Güvenliği Konferansı. İstanbul, Türkiye, 1(61): 332-335.
- Gilchrist, W., 1993. Modelling failure modes and effects analysis. International Journal of Quality & Reliability Management, **10**(5).
<https://doi.org/10.1108/02656719310040105>
- Kelley, K., Bolin, J.H. 2013. Multiple Regression. In: Teo, T. (eds) Handbook of Quantitative Methods for Educational Research. SensePublishers, Rotterdam, pp. 69-101.
https://doi.org/10.1007/978-94-6209-404-8_4
- Khan, F. I. and Abbasi, S. A., 1998. Techniques and methodologies for risk analysis in chemical process industries. Journal of Loss Prevention in the Process Industries, **11**(4): 261–277.
[https://doi.org/10.1016/S0950-4230\(97\)00051-X](https://doi.org/10.1016/S0950-4230(97)00051-X)
- Liu, H. C., Liu, L. and Liu, N., 2013. Risk evaluation approaches in failure mode and effects analysis: A literature review. Expert Systems with Applications, **40**(2): 828-838.
<https://doi.org/10.1016/j.eswa.2012.08.010>
- Marhavilas, P. K., Koulouriotis, D. and Gemeni, V., 2011. Risk analysis and assessment methodologies in the work sites: On a review, classification and comparative study of the scientific literature of the period 2000–2009. Journal of Loss Prevention in the Process Industries, **24**(5): 477-523.
<https://doi.org/10.1016/j.jlp.2011.03.004>
- Mikulak, R. J., 2017. The basics of FMEA. CRC Press.
- Nunes, F. O., 2016. Application of a Configurable Model for Risk Assessment in the Work Sites. Open Journal of Safety Science and Technology, **6**(4): 99-125.
<http://dx.doi.org/10.4236/ojsst.2016.64009>
- Özfırat, M. K., Mızrak Özfırat, P., Kahraman, B., Can, Y. and Öney, Ö., 2013. *Yeraltı madeninde nakliyatla oluşan risklerin Hata Türü Etki Analizi (HTEA) yöntemiyle sınıflandırılması*. Maden İşletmelerinde İşçi Sağlığı ve İş Güvenliği Sempozyumu. Adana, Türkiye, pp. 289-295.
- Özfırat, P. M., 2014. Bulanık önceliklendirme metodu ve hata türü ve etkileri analizini birleştiren yeni bir risk analizi yöntemi. Gazi Üniversitesi Mühendislik Mimarlık Fakültesi Dergisi, **29**(4): 755-768.
<https://doi.org/10.17341/gummfd.04423>
- Qiao, W., Li, X. and Liu, Q., 2019. Systemic approaches to incident analysis in coal mines: Comparison of the STAMP, FRAM and "2-4" models. Resources Policy, **63**: 101453.
<https://doi.org/10.1016/j.resourpol.2019.101453>
- Saleh J. H. and Cummings A. M., 2011. Safety in the mining industry and the unfinished legacy of mining accidents: Safety levers and defense-in-depth for addressing mining hazards, Safety science, **49**(6): 764-777,
<http://dx.doi.org/10.1016/j.ssci.2011.02.017>
- Stamatis, D. H., 2003. Failure mode and effect analysis. Quality Press.
- Teoh, P. C. and Case, K., 2004. Failure modes and effects analysis through knowledge modelling. Journal of Materials Processing Technology, **153**: 253-260.
<https://doi.org/10.1016/j.jmatprotec.2004.04.298>
- Thomas, P., Bratvold, R. B. and Bickel, J. E., 2014. The Risk of Using Risk Matrices. SPE Economics & Management, **6**(2): 56-66.
<http://dx.doi.org/10.2118/166269-MS>
- Yetkin, M. E., Özfırat, M. K., Kun, M. and Pamukcu, C., 2024. The prediction of the risks of spontaneous combustion in underground coal mines using a fault tree analysis method. MethodsX, **13**: 102835.
<https://doi.org/10.1016/j.mex.2024.102835>
- Xu, Q. and Xu, K., 2018. Mine safety assessment using gray relational analysis and bow tie model. PLoS One, **13**(3): e0193576.
<https://doi.org/10.1371/journal.pone.0193576>
- Öztürk, İ., Mevsim, R. and Kınık, A., 2018. Ermenek Mine Accident in Turkey: The Root Causes of a Disaster. *Proceedings of the 20th Congress of the International Ergonomics Association*. Florence, Italy, pp. 1019-1028.

İnternet kaynakları

- 1-Health Service Executive (HSE), 2013. Risk assessment tool and guidance: Including guidance on application (Version 4),
<http://www.hse.ie/eng/about/who/riskmanagement/risk-assessment-tool-and-guidance-incl-application.pdf>, (27.09.2024).
- 2-International Council on Mining and Metals (ICMM), 2015. Health and safety critical control management: Good practice guide,

https://www.icmm.com/website/publications/pdfs/health-and-safety/2015/guidance_ccm-good-practice.pdf?cb=60007

https://www.ilo.org/sites/default/files/wcmsp5/groups/public/%40dgreports/%40dcomm/documents/publication/wcms_686645.pdf, (27.09.2024).

, (27.09.2024).

- 3- International Labour Organization, 2006. Code of practice on safety and health in underground coalmines, <https://webapps.ilo.org/public/english/standards/relm/gb/docs/gb297/pdf/meshcm-9.pdf>, (27.09.2024).
- 4- ISO 31000:2018, 2018. Risk management—Guidelines, <https://pecb.com/whitepaper/iso-310002018-risk-management-guidelines>, (27.09.2024).
- 5- ISO/IEC 31010:2009, 2009. Risk management, Risk assessment techniques, <https://www.iso.org/obp/ui/#iso:std:iec:31010:ed-1:v1:en>, (27.09.2024).
- 6- Mine Safety and Health Administration (MSHA), 2010. "Risk Assessment Guidelines", U.S. Department of Labor, <https://www.msha.gov/regulations/standards-and-regulations>, (27.09.2024).
- 7- Mine Safety and Health Administration (MSHA) 2014. The Development of Risk and Readiness Assessment Models for MSHA and Industry- Consolidated Final Report, <https://arlweb.msha.gov/readroom/FOIAarchive.asp>, (27.09.2024).
- 8-Occupational Safety and Health Administration (OSHA), 2023. Mine Safety and Health Administration (MSHA) - Safety and Health Standards, <https://www.msha.gov/regulations/standards-and-regulations>, (27.09.2024).
- 9-Safe Work Australia, 2018. Code of Practice: How to Manage Work Health and Safety Risks, https://www.safeworkaustralia.gov.au/system/files/documents/1901/code_of_practice_-_how_to_manage_work_health_and_safety_risks_1.pdf (27.09.2024).
- 10-T.C. Çalışma ve Sosyal Güvenlik Bakanlığı, 2012. 6331 sayılı İş Sağlığı ve Güvenliği Kanunu, <https://www.mevzuat.gov.tr/mevzuat?MevzuatNo=6331&MevzuatTur=1&MevzuatTertip=5>, (27.09.2024).
- 11-T.C. Çalışma ve Sosyal Güvenlik Bakanlığı, 2012. İş Sağlığı ve Güvenliği Risk Değerlendirmesi Yönetmeliği, <https://www.mevzuat.gov.tr/mevzuat?MevzuatNo=16925&MevzuatTur=7&MevzuatTertip=5>, (27.09.2024).
- 12- International Labour Organization (ILO), 2019. Safety and health at the heart of the future of work: Building on 100 years of experience,

S700 MC Çelik ile Yeni Bir Arka Alt Koruma Sistemi (RUPD) Tasarımı ve Statik Performans Analizi

*Makale Bilgisi / Article Info

Alındı/Received: 08.07.2024

Kabul/Accepted: 16.10.2024

Yayımlandı/Published: xx.xx.xxxx

Design and Static Performance Analysis of a New Rear Underrun Protection Device (RUPD) Using S700 MC Steel

Ahmet Mete SABAH* , Abdurrahman KARABULUT 

Afyon Kocatepe Üniversitesi, Teknoloji Fakültesi, Makine Mühendisliği Bölümü, Afyonkarahisar, Türkiye



© Afyon Kocatepe Üniversitesi

© 2025 The Authors | Creative Commons Attribution-Noncommercial 4.0 (CC BY-NC) International License

Öz

Ağır vasıtaların karıştığı trafik kazalarında, küçük araçların ağır vasıtaların altına girme riskini azaltmak amacıyla kullanılan Arka Alt Koruma Sistemi (RUPD), çarpma anında koruma sağlayarak ciddi yaralanma ve ölümleri azaltır. Bu çalışmada, S700 MC çelik malzemesi kullanılarak yeni bir RUPD tasarımı geliştirilmiş ve ECE R58-03 yönetmeliğine uygun olarak performansı değerlendirilmiştir. Tasarım sürecinde, bilgisayar destekli tasarım (CAD) modeli oluşturulmuş ve sonlu eleman analizleri (FEA) gerçekleştirilmiştir. Yapının doğru bir şekilde yüklenmesini sağlamak için belirli noktalardan kuvvetler uygulanmış ve analiz sonuçlarına göre, toplam deformasyon değerlerinin 100 mm sınırının altında kaldığı ve tüm gerilme değerlerinin S700 MC çeliğinin akma dayanımının altında olduğu tespit edilmiştir. Sonuçlar, yeni tasarımın yönetmelik gerekliliklerini karşıladığını ve güvenli bir yapısal performans sergilediğini göstermektedir. Ayrıca, literatürde yapılan dinamik analizlerin yerine, bu çalışmada statik analizler kullanılarak optimizasyon çalışmaları yapılmış ve kaynaklı bağlantıların kullanıldığı tasarımın daha sağlam ve güvenilir olduğu belirlenmiştir. Gelecek çalışmalarda dinamik analizlerin eklenmesiyle daha kapsamlı değerlendirmeler yapılabilir.

Anahtar Kelimeler: Arka Alt Koruma Sistemi (RUPD); ECE R58-03 Yönetmeliği; S700 MC Çelik Malzemesi; Sonlu Elemanlar Analizi (FEA); Yapısal Performans

Abstract

In traffic accidents involving heavy vehicles, the Rear Underrun Protection Device (RUPD) reduces the risk of smaller vehicles sliding under heavy vehicles, providing protection during collisions and reducing severe injuries and fatalities. This study developed a new RUPD design using S700 MC steel material, and its performance was evaluated under the ECE R58-03 regulation. A computer-aided design (CAD) model was created and finite element analyses (FEA) were conducted during the design process. Forces were applied at specific points to ensure proper loading of the structure, and according to the analysis results, total deformation values remained below the 100 mm limit, and all stress values were found to be below the yield strength of S700 MC steel. The results show that the new design meets regulatory requirements and demonstrates safe structural performance. Additionally, unlike the dynamic analyses performed in the literature, this study used static analyses for optimization studies and determined that the design with welded connections is more robust and reliable. Future studies may include dynamic analyses for more comprehensive evaluations.

Keywords: Rear Underrun Protection System (RUPD); ECE R58-03 Regulation; S700 MC Steel Material; Finite Element Analyses (FEA); Structural Performance

1. Giriş

Ağır vasıtaların karıştığı trafik kazaları, özellikle küçük araçlar ve yayalar için ciddi tehlikeler barındırmaktadır. Bu tehlikelerden biri, çarpışma anında küçük araçların ağır vasıtaların altına girme riskidir. Bu riski azaltmak ve kazaların ciddiyetini en aza indirmek amacıyla geliştirilen Arka Alt Koruma Sistemi (RUPD), ağır vasıtaların arka kısmına yerleştirilen ve çarpma anında koruma sağlayan bir güvenlik cihazıdır. RUPD'nin temel amacı, küçük araçların ağır vasıtaların altına girmesini önleyerek ciddi yaralanmalar ve ölümleri azaltmaktır. Bu sistem, trafikteki tüm kullanıcıların güvenliğini artırarak önemli bir rol oynar. RUPD sistemleri, çarpma anında enerjiyi absorbe eden ve dağıtan yapıları sayesinde kazaların şiddetini

hafifletir. Bu sistemler, küçük araçların ağır vasıtaların altına girmesini önleyerek, özellikle arka çarpışma kazalarında meydana gelen ciddi yaralanma ve ölümleri engeller. Bunun yanı sıra, RUPD sistemleri yayalar ve bisikletçiler için de ek bir güvenlik katmanı sunar. Enerji emici yapıları ve dayanıklı tasarımları sayesinde, bu sistemler trafik kazalarının etkilerini azaltmada önemli bir rol oynar.

Avrupa Birliği, ağır vasıtaların güvenlik standartlarını belirlemek ve trafik kazalarının ciddiyetini azaltmak amacıyla çeşitli düzenlemeler getirmiştir. Bu bağlamda, ECE R58 regülasyonu, RUPD sistemlerinin tasarımı ve performans kriterlerini belirleyen ana standart olarak kabul edilmektedir. ECE R58, RUPD sistemlerinin

dayanıklılığı, çarpma anındaki enerji emme kapasitesi ve sağladığı koruma seviyesini düzenler. Bu standartlar, RUPD sistemlerinin güvenilirliğini ve etkinliğini garanti altına alarak, Avrupa genelinde tutarlı bir güvenlik seviyesi sağlar (İnt. Kyn. 1).

RUPD tasarımlarının, ECE R58-03 yönetmeliğinde belirtilen kuvvetler altında bir dizi teste tabi tutulması gerekmektedir. Her tasarımın bu testlerle incelenmesi, hem ekonomik hem de zaman açısından firmaları ve tasarımcıları olumsuz etkilemektedir. Bu nedenle, RUPD tasarımlarının ve revizyonlarının testlerden önce değerlendirilmesi için sonlu elemanlar yöntemlerinden faydalanılması gerekmektedir. Statik veya dinamik analizler sonrasında elde edilen sonuçlar göz önünde bulundurularak test çalışmaları gerçekleştirilebilir ve analiz sonuçları ile karşılaştırma yapılabilir.

Kortağ ve Orhan (2022) çalışmasında yeni tasarlanmış oldukları RUPD sisteminin araç çarpışma analizleri ile farklı kalınlıklardaki destek braketlerinin enerji sönümlenme performanslarını incelemişlerdir (Al-Bahash vd. 2018, Carrera vd. 2018, Lerspalungsanti vd. 2021). Araştırmacılar, 6 mm'lik kalınlığa sahip destek braketlerinin olduğu RUPD tasarımının hem aksel yöndeki deplasmanları %56 oranında azalttığını, hem de binek otomobilin penetrasyonunu %21 oranında azalttığını gözlemlemişlerdir (Cappello vd. 2008, Al-Bahash vd. 2020).

Gökçe (2019) çalışmasında, yeni sabit bir RUPD sistemi tasarlanmış ve bu tasarım için çelik ve alüminyum malzemeler kullanarak yapı üzerinde optimizasyon çalışmalarını zamana bağlı kuvvet uygulama analizleri ile gerçekleştirmiştir. Analizler sonucunda, gerekli kuvvet değerleri altında çalışabilecek RUPD tasarımının alüminyum malzeme ile %35 oranında daha hafif olabileceği gözlemlenmiştir.

Çalışkan (2021), yeni yürürlüğe girmiş olan R58-03 yönetmeliğine göre en ideal arka alt koruma tampon tasarımını gerçekleştirmek ve alüminyum ile çelik malzemelerin kullanılarak ağırlık değişimlerini araştırmak amacıyla zamana bağlı kuvvet uygulanan dinamik analizlerle yapıların karşılaştırmasını yapmıştır. Çelik malzemeli C tipi ve yuvarlak standart profile tasarlanmış RUPD tasarımlarının R58-03 şartlarını sağlayabilmesi için ağırlık artışına gidilmesi gerektiği tespit edilmiştir. Dikdörtgen kesitli tasarlanan orta mukavemet sınıfındaki alüminyum ile tasarlanan RUPD sisteminin, diğer modellere göre daha hafif olduğu ve analizlerde başarılı olduğu gözlemlenmiştir. Kortağ ve Göncü (2021) çalışmasında, S235 çelik malzemenin tasarladıkları RUPD sisteminin zamana bağlı kuvvet uygulanan dinamik

analizlerini gerçekleştirmişlerdir. Bu çalışmanın amacı, tasarlanmış olan RUPD sisteminin ağırlığının en aza indirilebilmesi için, tüm RUPD sistemindeki parçaların kalınlık değerlerinin 3 ile 7 mm arasındaki 5 farklı kalınlık için karşılaştırılmasını yapmaktır. Akın vd. (2021) çalışmasında, farklı şasi bağlantı eksenlerinde R58-03'te belirtilen yüklemelerin statik analizlerini ve testlerini gerçekleştirmiş ve sonuçları karşılaştırmışlardır. En uzun şasi bağlantı eksenine olan 1300 mm'lik modelde, şasi üzerinde kritik gerilmeler hesaplanmış; bu nedenle, şasi üzerinde revizyon çalışması yapılarak analizler ve testler tekrarlanmıştır. Gidlewski vd. (2022) çalışmalarında, literatürde yapılmış olan RUPD tasarımlarının yenilikçi yönlerini, yüksek mukavemetli malzemeler kullanılarak elde edilen sonuçları ve bazı tasarımlarda darbe sönümleyici yapıların RUPD sistemine eklenmesi gibi farklı çalışmaları incelemiş ve bu tasarımların pazara uygunlukları hakkında yorumlar yapmışlardır (Manikandan vd. 2018, Hong-Fei vd. 2010, Al-Bahash vd. 2017, Xue ve Yang 2013).

Özcan vd. (2022) çalışmasında, ECE R58-03 yönetmeliğine uygun olarak yeni bir kayar arka koruma sisteminin (RUPD) tasarımı ve yapısal analizi gerçekleştirilmiştir. Tasarım sürecinde, treylerlerdeki küçük araç kazalarını önlemek amacıyla, özellikle cihazın zemin yüksekliği, tampon çubuğu boyutları ve menteşe mekanizması gibi kritik parametreler UN tarafından belirlenen normlara göre optimize edilmiştir (Smith vd. 2008, Brumbelow 2011). Sonlu elemanlar analizi (FEA) ile yapılan simülasyonlarda, cihazın farklı noktalardan yük altında nasıl davrandığı incelenmiş; ilk analizler, menteşe mekanizmasının pimlerinde yüksek gerilme seviyeleri olduğu ve bu nedenle malzemenin akma sınırına ulaşıldığını göstermiştir. P1 test koşulunda en yüksek gerilme değeri 839 MPa, P2 test koşulunda ise 1122 MPa olarak hesaplanmış, bu da malzemenin dayanımını aşan değerler olarak gözlemlenmiştir. Bu sonuçlar ışığında yapılan tasarım revizyonları, stres seviyelerini düşürmüş olsa da bazı kritik bölgelerde hala akma dayanımına yakın değerler elde edilmiştir. Sonuç olarak, tasarımın fiziksel testler için yeterince güvenilir olduğu, ancak test sonrasında küçük revizyonların gerekebileceği belirtilmiştir (Pooudom vd. 2019, Abid vd. 2019, Feng vd. 2018).

Bu çalışmada, çoğu tasarım kuralının değiştiği ve uygulanan yüklerin arttırıldığı ECE R58-03 yönetmeliğine göre arka alt koruma sistemi için yeni bir tasarım geliştirilmiştir. Tasarım sürecinde, gerekli kütle ve üretim maliyetini azaltmak ve seri üretim kolaylığını sağlamak amacıyla çok sayıda statik analiz gerçekleştirilmiş ve optimizasyon çalışmaları yapılmıştır.

2. Materyal ve Metot

Bu çalışmada, S700 MC çelik malzemesi kullanılarak üretilmesi planlanan arka alt koruma sistemi (RUPD) tasarımının performansının değerlendirilmesi amacıyla sonlu eleman analizleri (FEA) gerçekleştirilmiştir. İlk olarak, tasarım çalışmasının üç boyutlu bilgisayar destekli tasarım (CAD) modeli ANSYS SpaceClaim programında hazırlanmıştır. Oluşturulan modelin, ECE R58-03 yönetmeliğinde belirtilen test koşulları altındaki davranışlarını incelemek için ANSYS Mechanical modülü kullanılmıştır. Sonlu elemanlar analizlerinden elde edilen sonuçlar yorumlanmış ve gerekli revizyonlar yapılarak bir dizi analiz döngüsü gerçekleştirilmiştir.

2.1 ECE R58-03 Yönetmeliği

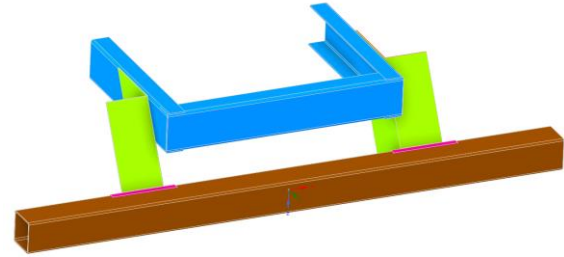
ECE R58-03 yönetmeliği, kamyon ve römorklar için arka alt koruma çerçevesi (rear underrun protective device - RUPD) gerekliliklerini belirler. Bu yönetmelik, aracın arka tarafında meydana gelen çarpışmalarda daha küçük araçların altına girmesini önlemek amacıyla tasarlanmıştır. ECE R58-03 yönetmeliğinin Avrupa'da kullanılacak araçlar için gerekli olan ölçülendirmeleri aşağıda paylaşmıştır.

- Arka alt koruma çerçevesinin alt kenarı, zemin seviyesinden en fazla 450 mm yükseklikte olmalıdır.
- RUPD'nin arka ucu, aracın en arka ucundan (tamponun arka ucu) 400 mm'den fazla uzağa yerleştirilemez.
- RUPD'nin en dış uçları, aracın genişliğinin dış kenarlarından en fazla 100 mm içeride olmalıdır.
- RUPD kirişinin minimum kesit yüksekliği 120 mm'den az olmamalıdır.
- Maksimum elastik deformasyon toplamı 100 mm'yi geçmemelidir.
- Maksimum elastik ve plastik deformasyon toplamı 400 mm'yi geçmemelidir.
- Yükler (P1, P2 ve P3), Şekil 10'da gösterilen konumlarda uygulanmalıdır.
 - **P1:** Araç brüt ağırlığının (GVW) %12.5'i ancak 100 kN'dan fazla olmamalıdır.
 - **P2:** Araç brüt ağırlığının (GVW) %50'si ancak 180 kN'dan fazla olmamalıdır.
 - **P3:** Araç brüt ağırlığının (GVW) %12.5'i ancak 100 kN'dan fazla olmamalıdır.

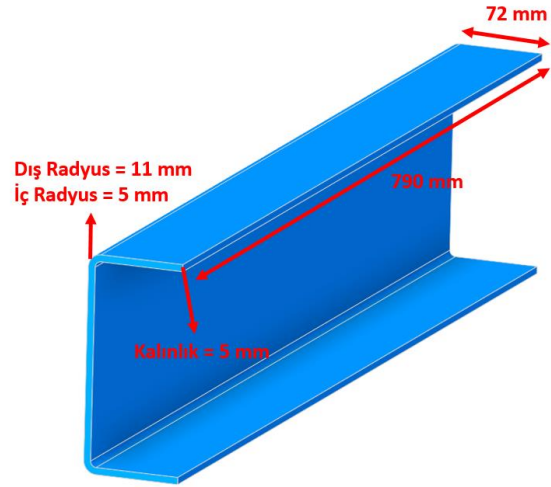
2.2 Geometrik Model

Treylerlerin arka kısmında bulunan RUPD sistemleri için dört farklı koruma yapısı bulunmaktadır. Bu yapılar, özel formu, C tipi, kare veya yuvarlak yapılardır (Çalışkan 2021). Bu çalışmada, içi boşaltılmış kare yapılar kullanılmıştır. Tasarım ve revizyon çalışmalarında en çok dikkat edilen ve üzerinde durulan iki önemli durum, en az parça ve kütle dağılımı ile ECE R58-03 yönetmeliğinin belirlediği test koşullarını sağlamaktır. Tasarım gösterimi

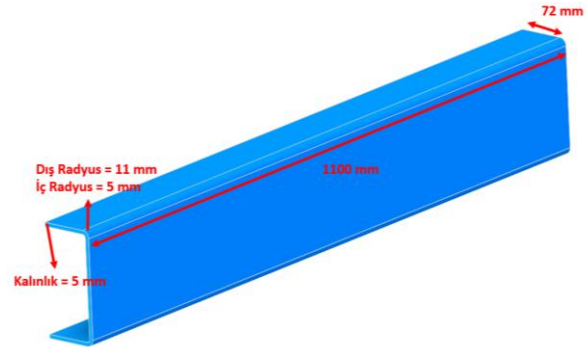
Şekil 1'de sunulmuştur. Tasarımda kullanılan şasi profilleri ölçü gösterimi Şekil 2 ve Şekil 3'te, alt kısımda bulunan kare profilin ölçü gösterimi Şekil 4'te, yan kısımlarda bulunan yapıların ölçü gösterimi Şekil 5'te yapılmıştır.



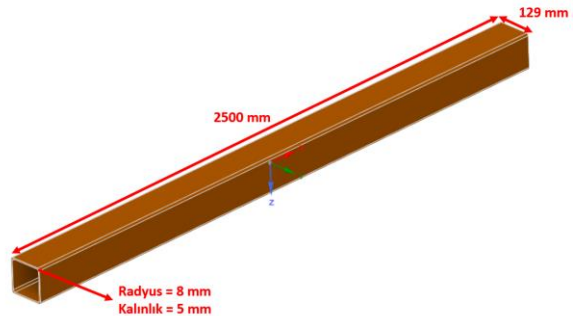
Şekil 1. Yeni tasarlanan RUPD sistemi katı modeli



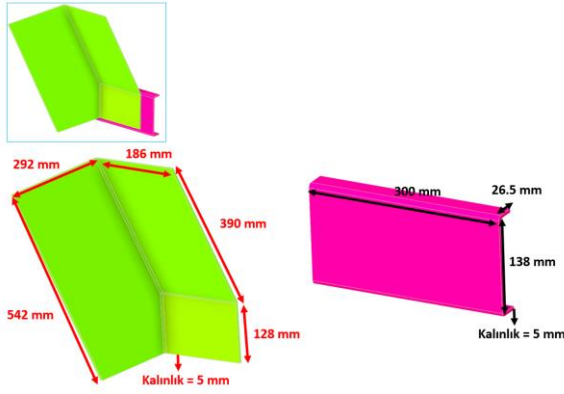
Şekil 2. Araç şasisinde kullanılan sağ ve sol kısımdaki C profil ölçüleri



Şekil 3. Araç şasisinde kullanılan orta kısımdaki C profil ölçüleri

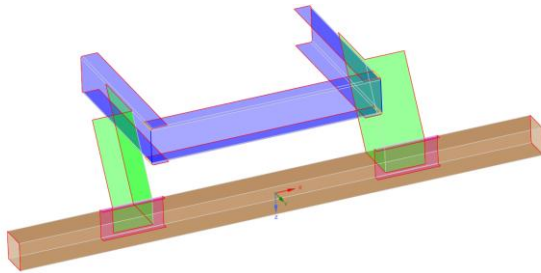


Şekil 4. RUPD tasarımı arka alt kısımdaki kare profil ölçüleri



Şekil 5. RUPD tasarımı yan saç parçaları ölçüleri

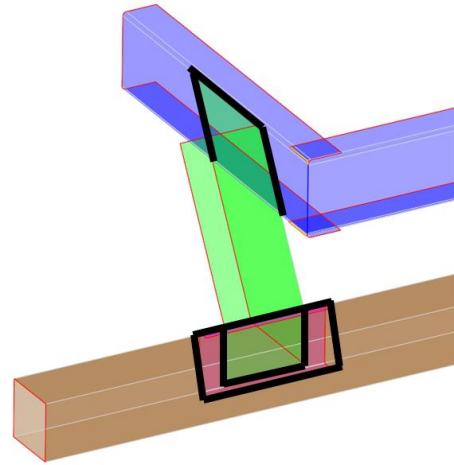
Analiz modelinde eleman ve düğüm noktası fazlalıklarının olmaması, ağ yapısının oluşturulurken oluşabilecek sorunların önüne geçmek ve tasarımda yapılan optimizasyon çalışmalarını hızlandırmak amacıyla kabuk modelleme tercih edilmiştir. Kabuk modelleme, özellikle ince yapılı ve büyük yüzey alanlarına sahip sistemlerin analizinde önemli avantajlar sağlamaktadır. Bu yöntem, hesaplama süresini ve kaynak kullanımını azaltarak, daha hızlı ve verimli sonuçlar elde edilmesine olanak tanır. Ayrıca, kabuk modelleme ile yapının gerçekçi bir temsiliyi sağlamak ve karmaşık geometrilerin doğruluğunu artırmak mümkündür. Analizlerde kullanılacak olan kabuk modelin detaylı görseli Şekil 6'da sunulmuştur.



Şekil 6. RUPD tasarımı kabuk analiz modeli

Analiz modelini kabuk teoremine göre hazırlarken, modelin karmaşıklığını azaltmak ve analiz sürecini hızlandırmak amacıyla radyus ve pahlar kaldırılmıştır. Bu yaklaşım, hesaplama süresini ve modelleme maliyetlerini önemli ölçüde düşürmektedir. Radyus ve pahların kaldırılması, modelin eleman sayısını azaltarak daha basit ve daha hızlı analiz yapılmasını sağlar. Ayrıca, bu sadeleştirme, özellikle büyük ve karmaşık yapıların simülasyonlarında, yazılımın daha verimli çalışmasına ve daha stabil sonuçlar elde edilmesine katkıda bulunur. Radyus ve pahların modelden çıkarılması, modelin genel mukavemetini ve rijitliğini önemli ölçüde etkilememekte, bu sayede daha hızlı sonuçlar elde edilmesine olanak tanımaktadır. Bu yöntem, tasarım sürecindeki optimizasyon çalışmalarının hızlanmasına ve kaynakların daha verimli kullanılmasına yardımcı olur. RUPD sisteminin treylerlerde kaynaklı olarak tasarlanması,

çeşitli önemli avantajlar sunmaktadır. Kaynaklı bağlantılar, sistemin genel mukavemetini ve dayanıklılığını artırarak daha güvenli ve sağlam bir yapı oluşturur. Bu yöntem, bileşenlerin birbirine sıkı bir şekilde bağlanmasını sağlayarak, mekanik performansı ve yük taşıma kapasitesini önemli ölçüde yükseltir. Ayrıca, kaynaklı tasarımlar, daha az bağlantı elemanına ihtiyaç duyulması sayesinde montaj süresini ve maliyetlerini azaltır. Kaynaklı yapılar, titreşim ve dinamik yükler altında daha stabil bir performans sergiler, bu da özellikle ağır yük taşıyan treylerlerde önemli bir avantajdır. Bunun yanı sıra, kaynaklı bağlantılar, bakım ve onarım işlemlerini de kolaylaştırır, çünkü kaynak noktaları genellikle daha az aşınır ve uzun ömürlüdür. Tüm bu faktörler, kaynaklı RUPD sistemlerinin hem maliyet etkin hem de güvenilir bir çözüm olmasını sağlamaktadır. Şekil 7'de yapıda bulunan kaynak bölgeleri gösterilmiştir.



Şekil 7. RUPD tasarım kaynak bölgelerinin siyah çizgiler ile gösterimi

2.3 Malzemeler

Tasarımda kullanılan tüm parçalar için S700 MC çelik malzeme tanımlaması yapılmıştır. Bu malzeme, yüksek mukavemetli ve düşük alaşımlı çelik sınıfına girer ve özellikle treyler firmaları tarafından yaygın olarak tercih edilmektedir. S700 MC çeliği, mükemmel mekanik özellikleri ve işlenebilirliği nedeniyle taşıma ve ağır yük uygulamaları için ideal bir malzemedir. Bu çeliğin yüksek elastisite modülü (210 GPa) ve uygun Poisson oranı (0,3), yapısal dayanıklılık ve deformasyon direnci sağlar. Ayrıca, bu çelik türünün yüksek akma dayanımı, tasarımda hafiflik ve mukavemetin dengelenmesine olanak tanır. Analizlerde kullanılan malzeme verileri, ANSYS yazılımının malzeme kütüphanesindeki "Structural Steel" kartı kullanılarak belirlenmiştir. Ancak, analiz sonuçları S700 MC çeliğinin akma dayanımına göre değerlendirilmiştir. Malzemelerin mekanik özellikleri ve ilgili parametreler, Çizelge 1'de ayrıntılı olarak özetlenmiştir. S700 MC çelik, treylerlerin dayanıklılığını artırırken, üretim süreçlerinde

esneklik ve verimlilik sağlar. Bu nedenle, sektörün önde gelen firmaları tarafından sıklıkla tercih edilmektedir.

Çizelge 1. S700 MC çelik mekanik malzeme özellikleri

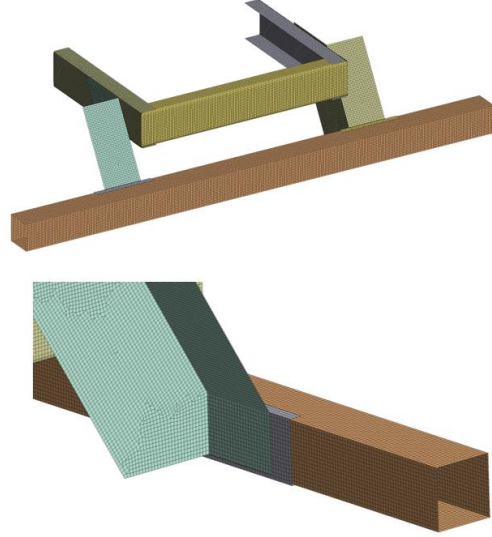
Malzeme	Yoğunluk [kg/m ³]	Poisson Oranı	Elastisite Modülü [MPa]	Akma Dayanımı [MPa]
S700 MC	7850	0.3	210000	700

2.4 Ağ Yapısı

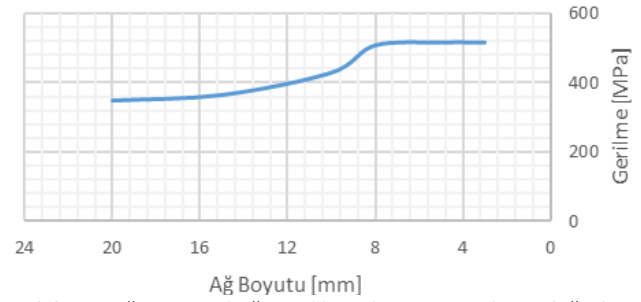
Analiz sonucunda oluşabilecek ağ yapısı kaynaklı tekilliklerin önüne geçmek için, yüksek kaliteli bir ağ yapısının kurulması hedeflenmiştir. Analizde, ANSYS yazılımında yer alan Quad4 ve Tri3 elemanları kullanılmıştır. Quad4 elemanı, dört düğüm noktasına sahip kare bir elemandır ve yüksek doğrulukla düzlemsel gerilme ve şekil değiştirme analizleri sunar. Tri3 elemanı ise, üç düğüm noktasına sahip üçgen bir elemandır ve karmaşık geometrilerin ağ yapısında esneklik sağlar. Bu eleman tipleri, hem doğruluğu sağlamak hem de analiz çözüm sürelerini yönetilebilir düzeyde tutmak amacıyla tercih edilmiştir.

Ancak, çok küçük eleman boyutlarına inildiğinde analiz çözüm sürelerinin uzaması gibi zorluklarla karşılaşmaktadır. Bu tür problemlerin önüne geçmek amacıyla, model genelinde 8 mm'lik eleman boyutları kullanılmıştır. Bu boyut, çözüm sürelerini makul seviyede tutarken, gerekli hassasiyeti sağlamaktadır. Analiz modelinde toplam 47,193 düğüm noktası ve 45,156 eleman bulunmaktadır. Bu yapı, hem hesaplama verimliliğini artırmakta hem de sonuçların doğruluğunu korumaktadır. Ayrıca, ağ yapısının dikkatli bir şekilde oluşturulması, analiz sonuçlarında oluşabilecek lokal gerilim yığılımları ve tekilliklerin önlenmesine katkı sağlamaktadır. Ağ yapısının görsel sunumu, Şekil 8'de detaylı bir şekilde gösterilmiştir, böylece modelin genel yapısı ve elemanların dağılımı net bir şekilde anlaşılabilir. Bu dikkatli yaklaşım, analizlerin güvenilirliğini ve doğruluğunu artırmakta, sonuçların geçerliliğini sağlamaktadır. Ağ yapısı (mesh) bağımsızlık çalışması, sayısal analizlerin doğruluğunu ve güvenilirliğini artırmak için gerçekleştirilen kritik bir adımdır. Bu çalışmada, farklı mesh yoğunluklarında (20 mm ile 3 mm arasında) modeller oluşturulmuş ve her bir model üzerinde aynı yükleme ve sınır koşulları uygulanmıştır (Erdoğan vd. 2023). Mesh yoğunlukları, kaba, orta ve ince kategorilere ayrılarak sistematik olarak eleman boyutları azaltılmış ve sonuçlar karşılaştırılmıştır. Gerilme ve deformasyon gibi kritik çıktılar incelenmiş, sonuçların mesh yoğunluğuna duyarlılığı değerlendirilmiştir. Belirli bir yoğunluktan sonra sonuçların stabilize olduğu ve değişmediği tespit edilerek optimal mesh yoğunluğu belirlenmiştir. Optimal mesh yoğunluğu için parçalarda

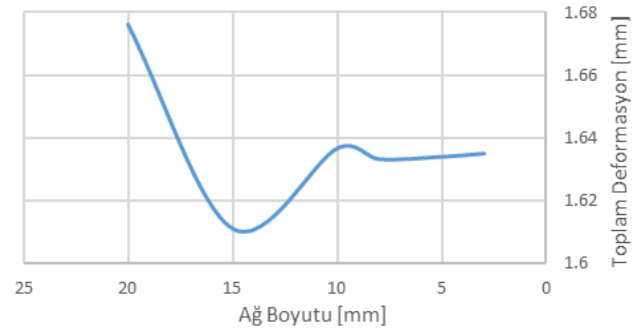
ortalama 8 mm boyutlarında bir ağ yapısı oluşturulmuştur. Ayrıca, gerçekleştirilen çalışmada elde edilen değerler grafiklerle desteklenerek Şekil 9 ve Şekil 10'da gösterilmiştir. Analizler, yoğun bir ağ yapısının hesaplama süresini artırmasına rağmen, sonuçların doğruluğunda anlamlı bir iyileşme sağlamadığını göstermiştir. Bu çalışma, elde edilen sonuçların ağ yapısından bağımsız olarak güvenilir olduğunu kanıtlamış ve kullanılan ağ yapısının uygunluğunu teyit etmiştir.



Şekil 8. RUPD tasarım ağ yapısı gösterimi



Şekil 9. Ağ yapısı bağımsızlık çalışması gerilme değerleri açısından



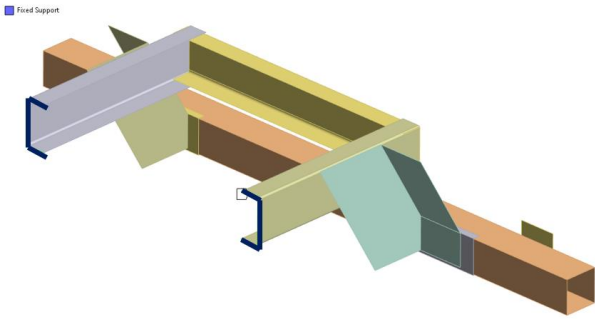
Şekil 10. Ağ yapısı bağımsızlık çalışması toplam deformasyon değerleri açısından

2.5 Sınır Koşulları

Kaynak bağlantılarının bulunduğu kısımlarda, iki parça arasındaki etkileşimi modellemek amacıyla "bonded contact" tanımlaması kullanılmıştır. Bu yaklaşım, kaynaklı bağlantı bölgelerinin gerçekte olduğu gibi tek bir bütün

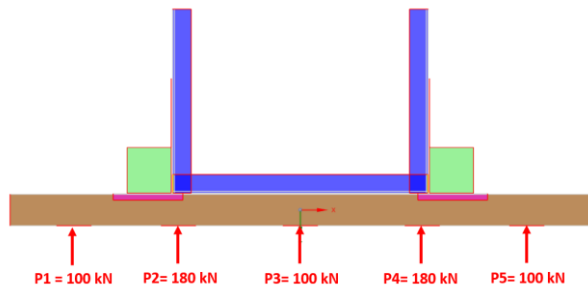
olarak davranmasını sağlamaktadır. Bonded contact tanımlaması, kaynak bölgelerindeki yük transferinin doğru bir şekilde simüle edilmesine olanak tanır, bu da yapısal analizlerin doğruluğunu artırır.

Analiz modelinde, yapının doğru bir şekilde yüklenmesini sağlamak amacıyla şasi bağlantı noktalarından tüm serbestlik derecelerinde sabitlenmiştir. Bu sabitleme, modelin hareketini önleyerek, yüklerin ve tepkilerin doğru bir şekilde dağıtılmasını ve analiz edilmesini sağlar. Sabitlenen lokasyonlar, modelin sınır koşullarını ve yükleme senaryolarını daha iyi anlayabilmek için Şekil 11’de detaylı olarak gösterilmiştir. Bu sabitleme stratejisi, yapısal analizlerde genellikle kullanılan bir yöntem olup, modelin stabilitesini ve analiz sonuçlarının güvenilirliğini artırmaktadır.



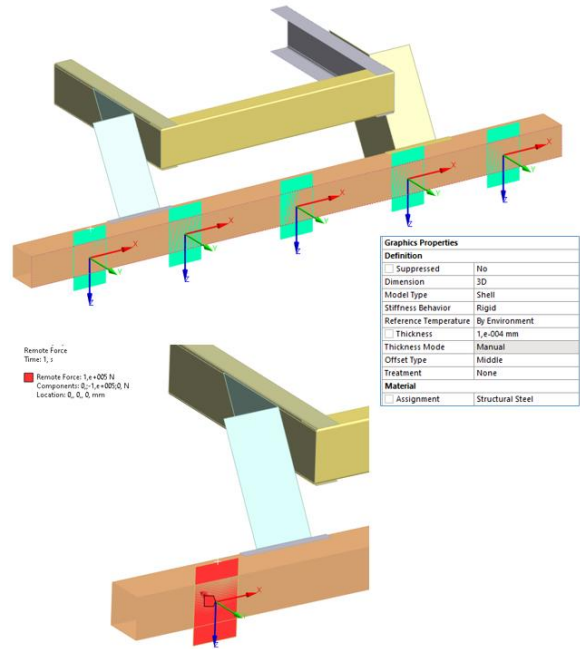
Şekil 11. Analiz modeli sabitleme çizgileri gösterimi

ECE R58-03 test koşullarına uygun olarak, arka kısımdaki kare profil yüzeyine çeşitli noktalardan farklı kuvvetler uygulanmıştır. Bu kuvvetlerin uygulanması, yapı elemanlarının dayanıklılığını ve performansını test etmek amacıyla gerçekleştirilmiştir. Her bir kuvvet uygulama noktası, yönetmelikte belirtilen kriterlere göre dikkatlice seçilmiş ve belirlenmiştir. Kuvvet uygulanan lokasyonlar ve uygulanan kuvvet değerleri, analizin doğruluğunu ve geçerliliğini artırmak amacıyla Şekil 12’de ayrıntılı olarak gösterilmiştir. Bu şekilde, yüklerin nasıl ve nerelerde uygulandığı açıkça anlaşılabilir, bu da analiz sonuçlarının yorumlanmasını kolaylaştırır. Bu test senaryoları, yapının gerçek kullanım koşullarına benzer şekilde davranışını simüle ederek, tasarımın güvenilirliğini ve etkinliğini değerlendirmeye olanak tanır.



Şekil 12. Kuvvet değerleri ve lokasyonları

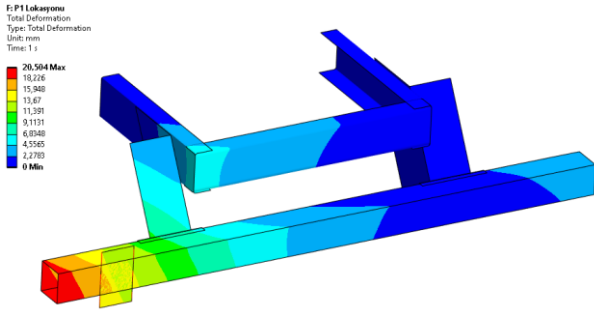
Yüklerin uygulanacağı noktalarda süreksizlik ve tekillik kaynaklı gerilmelerin önüne geçmek amacıyla, kalınlığı 0.0001 mm olan ince kabuk yüzeyler oluşturulmuştur. Bu kabuk yüzeyler, yükün uygulandığı alanlarda yerel gerilme yoğunluklarını azaltmak ve daha homojen bir gerilme dağılımı sağlamak amacıyla rijit olarak tanımlanmıştır. Rijit yüzeyler, yük aktarımının daha etkili ve dengeli olmasını sağlarken, yerel deformasyonların ve yüksek gerilme konsantrasyonlarının önüne geçer. Kuvvetin uygulandığı bu rijit kabuk yüzeyler ile arka kare profil arasında sürtünmeli bir temas modeli tanımlanmış ve sürtünme katsayısı 0,2 olarak belirlenmiştir. Bu temas modeli, yük aktarımının gerçekçi bir şekilde simüle edilmesine olanak tanır ve yüzeyler arasındaki relatif hareketi sınırlar. Kuvvet, rijit kabuk yüzeyler üzerine yayılı yük olarak uygulanmış, böylece yükün geniş bir alana dağıtılması sağlanmıştır. Bu yaklaşım, noktasal yük uygulamalarında meydana gelebilecek yerel deformasyonların ve yüksek gerilme yoğunluklarının önüne geçer. Şekil 13’te, bu kabuk yapılar ve uygulanan yayılı yük ayrıntılı bir şekilde gösterilmiştir. Bu sayede, modelin geometrik ve malzeme özelliklerinin yanı sıra, yükleme koşulları da net bir biçimde anlaşılabilir hale gelmiştir.



Şekil 13. Rijit kabuk plakalar, plaka tanımlaması ve yayılı yük uygulamasının gösterimi

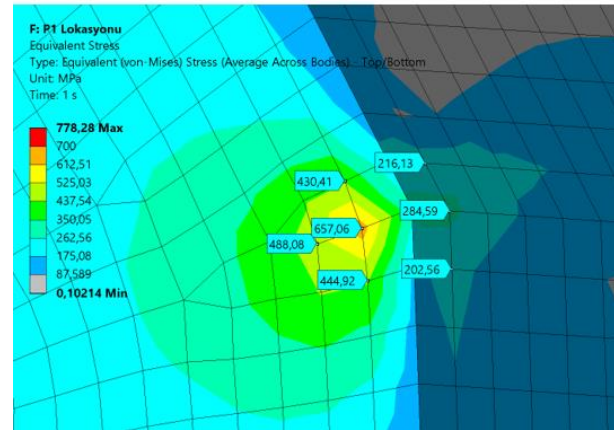
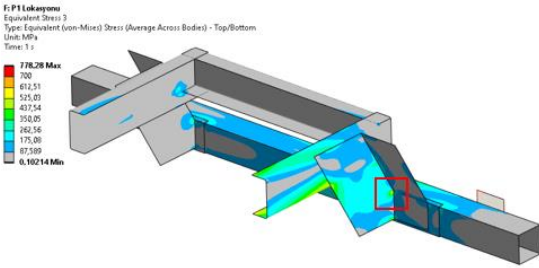
3. Bulgular

Çalışmamızda elde edilen bulgular, yeni tasarlanan arka alt koruma sisteminin ECE R58-03 yönetmeliği gerekliliklerini karşıladığını ve belirlenen hedeflere ulaştığını göstermektedir. P1 noktasından uygulanan kuvvet sonrasında yapı üzerinde en yüksek toplam deformasyon 20,50 mm olarak hesaplanmıştır. Sonuç görseli Şekil 14’te sunulmuştur.



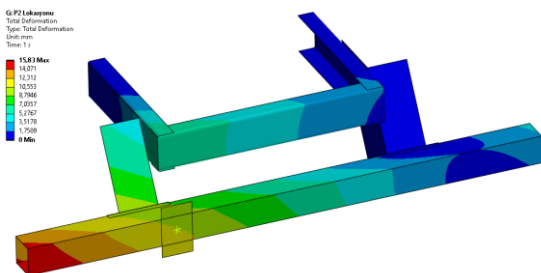
Şekil 14. P1 lokasyonuna uygulanan kuvvet sonrası toplam deformasyon sonucu

RUPD tasarımında akma dayanımının üzerinde kritik gerilmelere rastlanılmamıştır. En yüksek gerilme 488,08 MPa olarak hesaplanmıştır. Von Mises gerilme sonuçları Şekil 15'te gösterilmiştir.



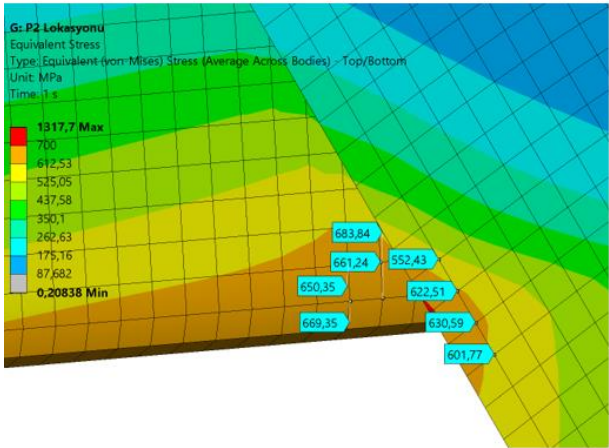
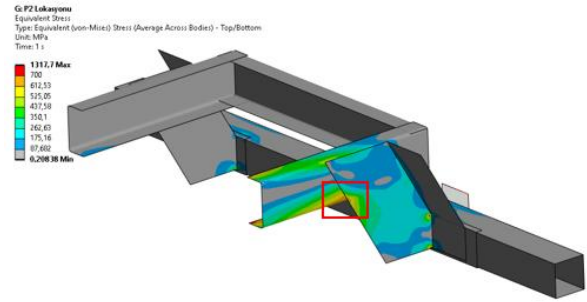
Şekil 15. P1 lokasyonuna uygulanan kuvvet sonrası maksimum Von Mises gerilme değerleri

P2 noktasından uygulanan kuvvet sonrasında yapı üzerinde en yüksek toplam deformasyon 15,83 mm olarak hesaplanmıştır. Sonuç görseli Şekil 16'da sunulmuştur.



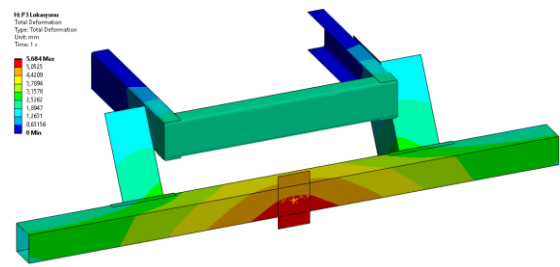
Şekil 16. P2 lokasyonuna uygulanan kuvvet sonrası toplam deformasyon sonucu

RUPD tasarımında akma dayanımının üzerinde kritik gerilmelere rastlanılmamıştır. En yüksek gerilme 630,59 MPa olarak hesaplanmıştır. Von Mises gerilme sonuçları Şekil 17'de gösterilmiştir.



Şekil 17. P2 lokasyonuna uygulanan kuvvet sonrası maksimum Von Mises gerilme değerleri

P3 noktasından uygulanan kuvvet sonrasında yapı üzerinde en yüksek toplam deformasyon 5,68 mm olarak hesaplanmıştır. Sonuç görseli Şekil 18'de sunulmuştur.

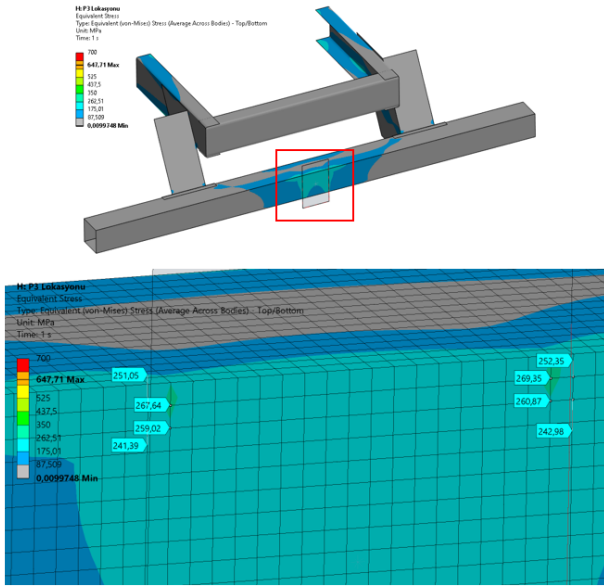


Şekil 18. P3 lokasyonuna uygulanan kuvvet sonrası toplam deformasyon sonucu

RUPD tasarımında akma dayanımının üzerinde kritik gerilmelere rastlanılmamıştır. En yüksek gerilme 269,35 MPa olarak hesaplanmıştır. Von Mises gerilme sonuçları Şekil 19'da gösterilmiştir.

Tüm sonuçlar değerlendirildiğinde, toplam deformasyon değerlerinin ECE R58-03 yönetmeliği kapsamında belirtilen 100 mm sınırının altında olduğu tespit edilmiştir. P1, P2 ve P3 noktalarına uygulanan kuvvetler sonucunda elde edilen gerilme değerleri incelenmiş ve tüm gerilme

değerlerinin S700 MC çeliğinin akma dayanımının (700 MPa) altında kaldığı gözlemlenmiştir.



Şekil 19. P3 lokasyonuna uygulanan kuvvet sonrası maksimum Von Mises gerilme değerleri

Bu bulgular, tasarımın hem yönetmelik gerekliliklerini karşıladığını hem de güvenli bir yapısal performans sergilediğini göstermektedir. Özellikle, en kritik noktalar olan P1, P2 ve P3'teki gerilme değerlerinin belirlenen sınırların içinde kalması, yapının dayanıklılığını ve

güvenilirliğini doğrulamaktadır. Tüm bu analiz sonuçları ve ilgili güvenlik katsayıları Çizelge 2'de özetlenmiştir. Bu tablo, tasarımın her bir bileşeninin performansını ve güvenlik seviyesini net bir şekilde göstermektedir, bu da tasarımın genel güvenilirliğini ve yönetmeliklere uygunluğunu desteklemektedir.

4. Tartışma ve Sonuç

Bu çalışmada, S700 MC çelik malzemesi kullanılarak tasarlanan arka alt koruma sistemi (RUPD) için yapılan sonlu eleman analizlerinin sonuçları değerlendirilmiştir. Analizler, ECE R58-03 yönetmeliği kapsamında belirlenen test koşulları altında gerçekleştirilmiş ve elde edilen sonuçlar yönetmelikte belirtilen kriterlerle karşılaştırılmıştır. Analiz sonuçlarına göre, 100 mm'yi geçmeme koşulu tüm kuvvet uygulama bölgelerinde sağlanmıştır. Tüm analizlerde malzemenin akma dayanımının üzerinde gerilmelere rastlanılmamış olup, sistemin yapısal bütünlüğü korunmuştur. En yüksek gerilme, RUPD sistemi ile arka kısımdaki kare profilin bağlantı bölgesine yakın noktadan uygulanan kuvvet senaryosunda hesaplanmıştır. Bu sonuçlar, mevcut literatürle uyumludur. Kortağ ve Orhan (2022) ve diğer çalışmalarda, RUPD'nin çarpışma sırasında yapısal performansının yüksek dayanımlı malzemeler ve doğru bağlantı teknikleri kullanılarak artırılacağı gösterilmiştir (Gidlewski vd. 2022, Akın vd. 2022).

Çizelge 2. Analizler sonucunda elde edilen değerler

Kuvvetler	Toplam Deformasyon [mm]	Maksimum Von Mises Gerilmesi [MPa]	Akma Dayanımı [MPa]	Güvenlik Katsayısı
P1 (100 kN)	20.50	488.08	700	1.43
P2 (180 kN)	15.83	630.09	700	1.11
P3 (100 kN)	5.68	269.35	700	2.60

Özellikle kaynaklı bağlantılar, braketlerdeki yük dağılımını optimize ederek deformasyonu sınırlamaktadır (Gidlewski vd. 2022, Özcan vd. 2022). Özcan vd. (2022) de, treyler kayar arka koruma donanımı tasarımı için benzer sonuçlar elde etmiş ve malzeme seçimlerinin ve bağlantı noktalarının kritik öneme sahip olduğunu vurgulamışlardır. Özellikle menteşe mekanizmalarındaki gerilme seviyelerinin, tasarımın güvenilirliği üzerinde belirleyici olduğu tespit edilmiştir. Akın vd. (2021) çalışması da R58.03'e uygun donanım tasarımında, test kuvvetlerine dayanıklılığı artırmak için yapılan optimizasyonların etkili olduğunu göstermiştir.

Bu çalışmanın bulguları, S700 MC çeliği ve kaynaklı bağlantılar kullanılarak tasarlanan RUPD sistemlerinin, ECE R58-03 yönetmeliği şartlarını karşılayarak güvenli ve etkin bir koruma sağladığını ortaya koymaktadır. Özellikle kaynaklı bağlantılar, braketlerdeki yük dağılımını optimize etmiş ve deformasyonun azaltılmasında etkili olmuştur. Literatürdeki dinamik analizlerin sonuçları göz önüne alındığında, gelecekte bu çalışmanın dinamik analizlerle genişletilmesiyle, daha kapsamlı değerlendirmeler

yapılabilir. Sonuç olarak, bu çalışmanın sonuçları, mevcut literatürle tutarlıdır ve statik analizlerin RUPD tasarımlarının ilk değerlendirilmesinde önemli bir rol oynadığını göstermektedir. Gelecek çalışmalarda, dinamik testlerle desteklenen statik analizlerin de yapılması önerilmektedir.

Kortağ ve Orhan (2022), çarpışma analizleri kapsamında değerlendirdikleri destek braketinin ağırlığını 10.16 kg olarak hesaplamışlardır. Bu çalışmada tasarlanan destek braketinin ağırlığı ise 11 kg'dır. Ayrıca, Kortağ ve Orhan (2022) tarafından tasarlanan destek braketinin bağlantısı ana şasiye civatalar yardımıyla yapılırken, bu çalışmada tasarımda kaynak bağlantısı tercih edilmiştir. Kaynaklı bağlantılar, yapının bütünlüğünü ve dayanıklılığını artırarak, daha sağlam ve güvenilir bir yapı sunmaktadır.

Sonuç olarak, bu çalışma, S700 MC çeliğinin ve kaynaklı bağlantıların kullanıldığı RUPD sistemlerinin, ECE R58-03 yönetmeliği şartlarını karşılayarak güvenli ve etkin bir koruma sağladığını göstermektedir. Ayrıca elde edilen sonuçların mevcut literatür ile uyumlu olduğu ve statik

analizlerin RUPD tasarımlarının ilk değerlendirilmesinde önemli bir rol oynadığını göstermektedir. Gelecek çalışmalarda, dinamik analizlerin de eklenmesiyle daha kapsamlı değerlendirmeler yapılabilir ve tasarımın performansı daha ayrıntılı bir şekilde incelenebilir.

Etik Standartlar Bildirgesi

Yazarlar tüm etik standartlara uyduklarını beyan ederler.

Yazarlık Katkı Beyanı

Yazar 1: Kaynaklar, Araştırma, Fikir Sahibi, Analiz ve Yorumlama, Metodoloji, Görselleştirme, Yazma – orijinal taslak,

Yazar 2: Kaynaklar, Doğrulama, Yazma – orijinal taslak, Yazma/inceleme ve düzenleme, Denetleme/danışmanlık

Çıkar Çatışması Beyanı

Yazarların bu makalenin içeriğiyle ilgili olarak beyan edecekleri hiçbir çıkar çatışması yoktur.

Verilerin Kullanılabilirliği

Bu çalışma sırasında oluşturulan veya analiz edilen tüm veriler, yayınlanan bu makaleye dahil edilmiştir.

5. Kaynaklar

- Abid, H.M., Roslin, E.N. and Jalal, R.I.B.A., 2019. Performance of rear under-ride protection device during car to heavy truck rear impact. *International Journal of Engineering and Advanced Technology*, **8**, 6, 3367-3375
<https://doi.org/10.35940/ijeat.F9504.088619>
- Akın, E., Aslanlar, S., İlhan, E. and Erdoğan T., 2021. R58.03'e göre arka koruma donanımı analiz ve testlerinin yapılarak kritik noktaların tespit edilmesi. *EJONS International Journal on Mathematic, Engineering and Natural Sciences*, **5**, 829-839.
<https://doi.org/10.38063/ejons.521>
- Albahash, Z.F., Ansari, M.N.M. and Shah, Q.H., 2017. A review on rear under-ride protection devices for trucks. *International Journal of Crashworthiness*, **22**, 95-109.
<https://doi.org/10.1080/13588265.2016.1228135>
- Albahash, Z.F., Ansari, M.N.M. and Shah, Q.H., 2018. Design and simulation of a rear underride protection device (RUPD) for heavy vehicles. *International Journal of Crashworthiness*, **23(1)**, 47–56.
<https://doi.org/10.1080/13588265.2017.1302040>
- Albahash, Z.F. and Ansari, M.N.M., 2020. Selection of design variables using complex proportional assessment and analysis of a rearunderride protection device. *International Journal of Crashworthiness*, **25**, 1-8.
<https://doi.org/10.1080/13588265.2018.1511232>
- Brumbelow, M.L., 2011. Crash test performance of large truck rear underride guards. *Insurance Institute for Highway Safety*, **11**, 1-5.
- Calpello, F., Ingrassia, T. and Nigrelli, V., 2008. Design of a new high energy rear underrun protective device.

High Performance Structures and Materials IV, **97**, 325-335

<https://doi.org/10.2495/HPSM080341>

- Carrera, M., Castejon, L., Miralbes, R. and Valladares, D., 2010. Behaviour of rear underrun protection system on car-to-tank vehicle impact used for fuel transportation. *International Journal of Heavy Vehicle Systems*, **17 (3/4)**, 199-215.
<https://doi.org/10.1504/IJHVS.2010.035987>

Çalışkan, T., 2021. Elektrikli ticari araç uygulamaları için hafif (Alüminyum) arka tampon tasarımı ve geliştirilmesi, Yüksek Lisans Tezi, Sakarya Uygulamalı Bilimler Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Enstitüsü, Sakarya, 62.

- Erdogan, H., Sayruğaç A. and Yalçın, B., 2023. Tarımsal ilaçlamada X tipi katlanabilen ve geleneksel kanatlarda oluşan gerilmenin tahmini ve taguchi analizi. *Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen ve Mühendislik Bilimleri Dergisi*, **23**, 797-810.
<https://doi.org/10.35414/akufemubid.1264988>

- Feng, S., Liu, Z., Zhao, Y. and Shi, G., 2018. Collison simulation and design optimization of rear underrun protection device of lorry. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, **189**, 1-8.
<https://doi.org/10.1088/1755-1315/189/4/042008>

- Gidlewski, M., Jackowski, J. And Posuniak, P., 2022. Review and analysis of technical designs of rear underrun protective devices (RUPDs) in terms of regulatory compliance. *Sensors*, **22**, 1-23.
<https://doi.org/10.3390/s22072645>

Gökçe, G., 2019. Ağır vasıta araçlar için yapay yaşlandırma tekniği ile güçlendirilmiş 6082 alüminyum alaşımdan arka tampon tasarımı ve analizi, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 71.

- Hong-Fei, L., Tao, P., Hong-Guo, X., Li-Dong, T. and Li-Li, S., 2010. *Research on the intelligent rear under-run protection system for trucks*. Proceedings of the 8th World Congress on Intelligent Control and Automation. Jinan, China, 5274-5278.
<https://doi.org/10.1109/WCICA.2010.5554843>

- Kortağ, U. And Orhan, S., 2022. Design and crashworthiness analysis of rear underrun protection device. *International Journal of Automotive Science and Technology*, **6**, 412-417.
<https://doi.org/10.30939/ijastech..1190059>

- Kortağ, U. and Göncü, F., 2021. *Safety assessment of a rear underrun protection guard design using finite element analysis*. International Journal of Automotive Science and Technology. Ankara, Türkiye, 547-553.

- Lerspalungsanti, S., Pitaksapsin, N., Viriyarattanasak, P., Wattanawongsakun, P. and Suebnunta, N., 2021. Design approach of heavy goods vehicle underrun

protection using morphological analysis. *Journal of Automobile Engineering*, **236(6)**, 1213-1232.
<https://doi.org/10.1177/0954407021103432>

Lu, X. and Yang, J., 2013. A study on the application of energy -dissipating protection device in car to truck rear underride. *Fifth Conference on Measuring Technology and Mechatronics Automation*, 130-134.
<https://doi.org/10.1109/ICMTMA.2013.43>

Manikandan, N., Prabhakaran, B., Karthikeyan, K. and Kumar, D.K.K., 2018. Design and development of rear under ride protection device (RUPD) with improved energy absorption using ANSYS. *IOP Conference Series: Material Science and Engineering*, **402**, 1-6.
<https://doi.org/10.1088/1757-899X/402/1/012169>

Pooudom, S., Chanthanumataporn, S., Koetniyom, S. and Carmai, J., 2019. Design and development of truck rear underrun protection device. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, **501**, 1-9.
<https://doi.org/10.1088/1757-899X/501/1/012017>

Smith, T.L., Grover, C., Gibson, T., Donaldson, W. and Knight, I. 2008. Development of test procedures, limit values, costs and benefits for proposals to improve the performance of rear underrun protection for trucks. *Project Report PPR*, **317**, 1-71.

Özcan, E.R., Özkan, S.S. and Mutlu, M., 2022. Design and structural analysis of trailer sliding underrun protection device complied with ECE R58.03 regulation. *European Journal of Science and Technology*, **36**, 262-268.
<https://doi.org/10.31590/ejosat.1112435>

İnternet Kaynakları

1- Addendum 57: UN Regulation No. 58 Revision 3
<https://unece.org/fileadmin/DAM/trans/main/wp29/wp29regs/2017/R058r3e.pdf> (26.06.2024)