

Fırat Üniversitesi
Fen Bilimleri Dergisi (FBD)
Cilt:29, Sayı:2, Yıl:2017
ISSN: 1308 - 9064

İletişim

Fırat Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
23119, ELAZIĞ

Tel: 0 424 212 27 07
Faks: 0 424 236 99 55
e-posta: fenbilimdergi@firat.edu.tr

Baskı: Fırat Üniversitesi Matbaası

Bu dergi yılda 2 kez ve hakemli olarak yayımlanır.

Derginin Eski Adı: Fırat Üniversitesi Fen ve Mühendislik Bilimleri Dergisi
Derginin Eski ISSN Numarası: 1300-2708

<http://web.firat.edu.tr/fenbilimleri/Dergiler/FBD/index.html>

**FIRAT ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ DERGİSİ (FBD)**

Sahibi

Fırat Üniversitesi Adına
Prof. Dr. Kutbeddin DEMİRDAĞ
Rektör

Genel Yayın Yönetmeni

Prof. Dr. Soner ÖZGEN
Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

Editörler

Doç. Dr. Erkan TANYILDIZI
Yrd. Doç. Dr. Sencer ÜNAL

DANIŞMA KURULU

Leyla AÇIK Dursun AVŞAR Yusuf AYVAZ Mikail ET Metin BALCI Zihni DEMİRBAĞ Seyfettin ÇAKMAK Orhan ERMAN Hikmet GEÇKİL Ömer AKIN Osman ADIGÜZEL	(Gazi Ü., Biyoteknoloji) (Çukurova Ü., Su Ürünleri) (S. Demirel Ü., Biyoloji) (Fırat Ü., Matematik) (O.D.T.Ü., Kimya) (K.T.Ü., Biyoloji) (S. Demirel Ü., Fizik) (Fırat Ü., Biyoloji) (İnönü Ü., Biyoloji) (T.O.B.B. Matematik) (Fırat Ü., Fizik)	İbrahim KARATAŞ Mehmet KAYA Ahmet ŞAHİN İlhami KIZIROĞLU S. Güneş KÜRKCÜOĞLU Saim ÖZKAR M. Ruşen USTAOĞLU Dursun ŞEN Vedat ASİL İzzet KARA Ekrem ARTUNÇ	(Selçuk Ü., Kimya) (Fırat Ü., Kimya) (Erciyes Ü., Biyoloji) (Hacettepe Ü., Biyoloji) (Osmangazi Ü., Fizik) (O.D.T.Ü., Kimya) (Ege Ü., Su Ürünleri) (Fırat Ü., Su Ürünleri) (Fırat Ü., Matematik) (Pamukkale Ü., Fizik) (S. Demirel Ü., Fizik)
--	--	---	---

Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi (FBD)
29-2, 2017

İÇİNDEKİLER / CONTENTS	
1. Yarıiletkeni Işıkla Etkileşen Pd/n-GaP Schottky Diyotun Elektriksel Sığa Değişimi Üzerine <i>On Schottky Capacitance Changing Pd/n-GaP Schottky Diodes of Effect with Light of Semiconductor Side</i> Abdulkadir KORKUT* , Arife Gençler İMER	1-6
2. İçi ve Dışı Plazma Sprey Yöntemiyle Cr₃C₂ Kaplanmış Egzoz Borusunun İncelenmesi <i>Investigation of Inside and Outside Cr₃C₂ Coated Exhaust Pipe by Plasma Spray Method</i> Serhat ŞAP, Hanbey HAZAR	7-14
3. Farklı Yörelereki Yabani Semizotu (<i>Portulaca Oleracea L.</i>) ile Kültür Ortamında Yetiştirilmiş Semizotunun <i>In Vitro</i> Antioksidatif Kapasitesinin Belirlenmesi <i>In-Vitro Determination of Antioxidative Capacity of Culturally Grown and Wild Purslane (<i>Portulaca Oleracea L.</i>) from Different Regions</i> Muhammed Güngören, Sinan Saydam, Fikret Karataş	15-22
4. Atık Mermer Tozu ve Cam Lif Katkılı Çimento Harçlarının Sülfat Etkisi Altındaki Mekanik ve Fiziksel Özelliklerinin İncelenmesi <i>Investigation of Mechanical and Physical Properties of the Cement Mortars with Waste Marble Dust and Glass Fiber Subjected to Sulphate Attack</i> Servet YILDIZ, Birsu ALİŞER, Oğuzhan KELEŞTEMUR	23-31
5. Keban Baraj Gölü'nde Yaşayan <i>Capoeta trutta</i> (Heckel, 1843)'da Otolit Biyometrisi-Balık Boyu İlişkisi <i>Otolith Biometry-Fish Length Relationship in <i>Capoeta trutta</i> (Heckel, 1843) Inhabiting Keban Dam Lake</i> Yüksel DOĞAN, Dursun ŞEN	33-38
6. Memristör Tabanlı Kaotik Devre Modelinin FPGA Ortamında Tasarımı ve Gerçeklenmesi <i>Design and Implementation of Memristor-based Chaotic Circuit Model on FPGA Platform</i> Barış KARAKAYA, Muhammet Emin ŞAHİN, Hasan GÜLER, Arif GÜLTEN	39-44
7. Dietanolamin Yan Grubu İçeren Bir Homopolimer Sisteminin Zn (II) Metal Kompleksinin Sentezi, Karakterizasyonu ve Dielektrik Özellikleri <i>Zn(II) Metal Complex, Synthesis, Characterization And Dielectric Properties Of A Homopolimer System Containing Diethanolamine Side Group</i> Aslışah AÇIKSES, Necmittin ÇÖMEZ	45-54

Yarıiletkeni Işıkla Etkileşen Pd/n-GaP Schottky Diyotun Elektriksel Sığa Değişimi Üzerine

Abdulkadir KORKUT*, Arife Gençer İMER

Yüzüncü Yıl Üniversitesi, Fen Fakültesi, Fizik Bölümü, Tuşba, 65080, Van
akkut@yyu.edu.tr

(Geliş/Received: 23.08.2016.; Kabul/Accepted: 15.06.2017)

Özet

Değişik yüzey alanlarına sahip beş (5) adet Pd/n-GaP diyot üretildi. Diyotlar farklı ışık akı değerlerinde kar beyazı floresans lambayla aydınlatıldı. Schottky diyotlara ait elektriksel veri değerleri toplandı, bu veriler kullanılarak parametreler hesaplandı. Işık altında Schottky diyotlara ait Schottky sığaları elde edildi. Schottky sığasının ışık akısına ve diyotun etkin yüzey alanına göre kayda değer şekilde değiştiği görüldü.

Anahtar Kelimeler: Schottky sığası, Schottky diyot, Aydınlanma.

On Schottky Capacitance Changing Pd/n-GaP Schottky Diodes of Effect with Light of Semiconductor Side

Abstract

Five (5) pieces having different surface areas Pd/n-GaP diodes were produced. Diodes were exposed by white fluorescence light lamb under different flux values. Electrical data values collected belonging to Schottky diodes; electrical parameters calculated using that data. Electrical capacitances of Schottky diodes have been obtained under different light flux. It is seen that electrical capacitances are remarkably changed with diode illuminated effective surface area and light flux.

Keywords: Schottky capacitance, Schottky diode, Illumination.

1. Giriş

Günümüzde elektronik devre elemanlarının temelini oluşturan Schottky diyotların karakteristikleri çok yoğun bir şekilde araştırılmaktadır. Bunun nedeni devre elemanlarının sağlam, güvenilir, dayanıklı ve sürekli çalışır olmasının istenmesidir. Bu çalışmanın amacı, III-V bileşiklerinden n-GaP kristalinden üretilmiş diyotların ışık altında diyot parametrelerinin Schottky sığasını nasıl değiştirdiğini incelemektir. n-GaP kristali kullanılarak UV sensör üretildiği literatürden görülmektedir [1]. Bu çalışmalarda çoğunlukla metal yüzeye radyasyon gönderilerek fotodiyot yapıldığı görülmektedir [11]. Yarıiletken yüzeye ışık gönderilen çalışmalara ait bir genel bilgi literatürde bulunabilir [1, 2]. Ayrıca çalışmaların pek çoğu planar diyottur. Yine bu çalışma görünür ışık bölgesindedir. Literatürde görünür ışık bölgesi değil daha çok UV bölgesinde çalışmalar vardır.

2. Materyal ve Metot

Bu çalışmada standart temizleme RCA (Radio Corporation of America) kurallarına uyularak Pd/n-GaP/Ag80Ge20 diyotları üretilmiştir. Diyotlar 650°C sıcaklığında azot gazı akışında 80 sn tavlansak Ag80Ge20 alaşımı ile omik kontak yapılmıştır. Diyotların farklı alanına sahip beş (5) tanesi saf 5n Pd metali ile Edwards A306 (Thermal Evaporator) ısı buharlaştırma ünitesinde Schottky kontağı yapılmıştır. Bu diyot türü tarafımızdan üretilmiş özgün bir diyottur (Pd/n-GaP/Ag80Ge20). Diyotların üretildikten sonra veri alma işlemine geçilmiştir. Tüm ölçümler T=300°K 'de oda sıcaklığında yapılmıştır. Işık kaynağı olarak laboratuvar ortamındaki tavan lambaları kullanılmıştır. Ölçü alınan noktaya konulan bir akıölçer ile ışık akıları kaydedilmiştir. Ortamdaki akı miktarı kademeli elektrik anahtarı aç-kapa yapılarak; 270 lux, 430 lux, 720 lux olarak ölçülmüştür. Lambalar Philips marka Polonya malı dörtlü kısa çubuk kar beyazı soğuk

ışık veren floresans lambadır. Diyotlara ait alan değerleri Tablo 1’ de verilmiştir. (mm^2);

Tablo 1. Diyotların kontak ve toplam yüzey alanları

	D1	D2	D3	D4	D5
Kontak Alanı	1.166	1.892	2.618	3.344	4.070
Etkin Alan	5.516	7.142	8.768	10.39	12.02

Önce Keithley akımölçer ile I-V (akım-voltaj) verileri karanlık ortamda sonra 270lx, 430lx ve 720lx akı değerinde alınmıştır. Yine aynı şekilde Agilent 4294A empedans ölçer ile C-V (sığa-voltaj) alınmıştır. Grafikler “Grapher 9” yazılımı kullanılarak çizilmiş, hesaplamalar “Mathcad 2001 Pro” yazılımı ile yapılmıştır.

3. Bulgular

3.1. Akım-voltaj eğrileri

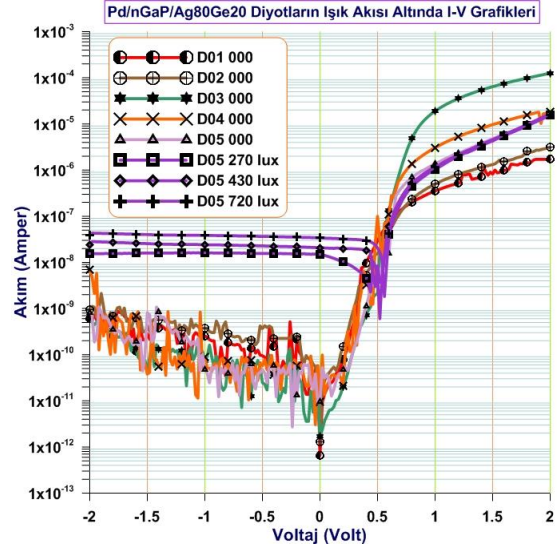
Akım-Voltaj (I-V) eğrileri Şekil 1.’de verilmiştir. Grafikte zig-zaglı bölge diyotların karanlıktaki verilerine aittir. Siyah simgeli eğriler ise D5 diyotunun 0 lux, 270 lux, 430 lux, 720 lux akı altındaki eğrileridir. Tüm diyotlara ait eğriler grafikte üst üste geldiğinden sadece D5 diyotuna ait eğriler gösterilmiştir.

Grafikten görüldüğü gibi diyotun standart Schottky diyot eğrisini verdiği, ters besleme ve düz besleme bölgelerinden durumunda doğrultma işlemini yaptığı anlaşılmaktadır [9, 10].

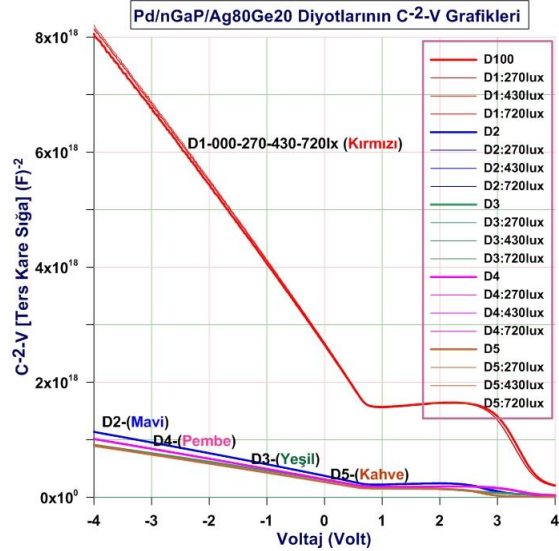
3.2. C²-V eğrileri ve uyum doğruları (fitleri)

Aynı şekilde C-V verilerinden C²-V grafiği elde edildi (Şekil 2). Bu eğrinin uyum doğrusunun voltaj eksenini kestiği noktadan V_{bi} (built-in potential) kontak oluşum potansiyeli (KOP) veya inşa potansiyeli elde edilir. Bazı kaynaklarda buna difüzyon potansiyeli de denir.

Ters kare C²-V grafiğinde kırmızı renkli eğriler D1 yani en küçük yüzey alanına sahip diyotu temsil etmektedir. Diyot alanı büyüdükçe diyotlara ait eğriler alt kısımda yoğunlaşmaktadır (Şekil 2). Fitleri de aynı davranışı göstermektedir, yukarıda değindiğimiz gibi fitlerin voltaj eksenini kestiği noktalar V_{bi} inşa potansiyelini verir.



Şekil 1. Farklı ışık akısı altında diyotlara ait I-V (akım-voltaj) grafikleri



Şekil 2. Farklı ışık akısı altında diyotlara ait C²-V (ters kare sığa-voltaj) grafikleri (tüm diyotlar varken)

Bu makalede (built-in potential) yerine “inşa potansiyeli” deyimini kullanılacaktır. Schottky diyotların inşa potansiyeli çok önemli bir parametredir.

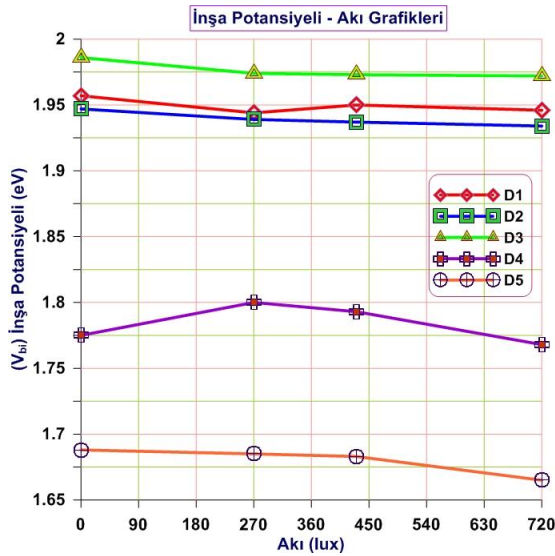
Metal vakum altında yarıiletken yüzeye buharlaştırıldığında iş fonksiyonları farkı nedeniyle yarıiletkenden metale ısıl yolla elektronlar geçerken metalden yarıiletkene deşikler geçer ve rekombinasyon meydana gelir [5, 6, 8]. Kontakın yarıiletken tarafında elektronlar azalır. Yük taşıyıcılarının olmadığı direnci yüksek bir bölge oluşur.

Kontakt oluşumu metalin ve yarıiletkenin Fermi seviyeleri mihlanıncaya (Fermi level pinning) kadar devam eder. Metal tarafında artı yüklü bir yüzey oluşurken yarıiletken tarafı da eksi yüklü olduğundan görel olarak yüklerden arınmış arayüzey bölgesi oluşur.

Buna uzay yük bölgesi denir [3, 5, 6]. Bu arayüzeyin kutuplanmasıyla elektrik alan dolayısıyla bir potansiyel alanı oluşur. Bu inşa potansiyelinin nedenidir.

3.3. V_{bi} inşa potansiyeli eğrileri

V_{bi} inşa potansiyelinin, ışık akısına ve diyot alanına göre grafikleri aşağıda sunulmuştur;

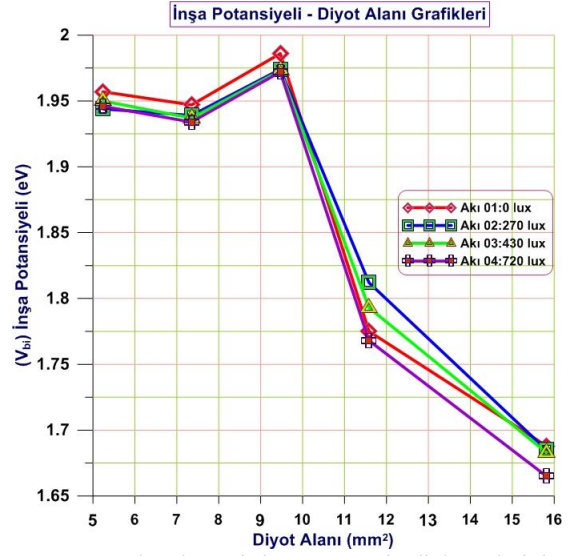


Şekil 3a. Diyotlara ait inşa potansiyeli değerlerinin ışık akısına göre ($V_{bi}-\Phi_{AKi}$) grafikleri (farklı alanlı diyotlar için)

Şekil 3a.'da inşa potansiyelinin ışık akısıyla değişimi görülmektedir. Tüm diyotlar çok hafif lineer azalma göstermektedir. D3 diyot hariç, D1, D2, D4, D5 diyot yukarıdan aşağıya seviyelenmiştir. D4 diyotu önce yükselmiş, sonra, D2, D3, D5 diyotları gibi hafif azalma davranışı vardır, yani tüm diyotların inşa potansiyeli akıyla lineer azalmaktadır. Bunun nedeni kristal içine giren fotonların kristal içinde saçılmaları olabilir.

Düşük akı değerinde, bu saçılmaların inşa potansiyelini bir miktar yükselttiği görülmekte, etkin diyot alanı arttıkça D4 diyotunda bu yükseliş çok belirgin olmaktadır. D2, D3, D5 diyotlarında ise daha kararlı bir durum olduğu gözükmemektedir.

Şekil 3b'de farklı akı değerlerinde inşa potansiyeline karşı etkin diyot alanı (yani, Schottky metalinin dışında kalan ışıkla etkileşen alan) grafikleri gösterilmiştir. Her bir renkli çizgi bir akı değerini göstermektedir. V_{bi} diyot alanı grafiğindeki beş diyotun davranışı yaklaşık aynıdır, D3 diyotu hariç, inşa potansiyelinin lineer azaldığı görülmektedir.



Şekil 3b. Diyotlara ait inşa potansiyeli değerlerinin diyot alanına göre ($V_{bi}-A$) grafikleri (farklı akı değerlerinde)

İnşa potansiyelinin varlığı iş fonksiyonları farkına uyan bir engel gibi kendini ortaya koyar. Buna engel yüksekliği (barrier height; BH) veya Schottky engeli denir (Φ_b) [3, 6]. Sözü edilen arayüzey bölgesine arınma bölgesi (depletion layer) denir.

Arınma bölgesine ait parametreler Poisson denkleminin çözümüyle elde edilir. Bu bölge de elektriksel sığaya sahiptir, düz besleme veya ters besleme altında "arınma bölgesi uzunluğu (ABU)" (W_{DL}) değiştiğinden elektriksel sığa da değişir. Ara- yüzey bölgesi bir düzlem sığaç gibi davrandığından, ABU sığaya Eş. (1) de verildiği gibi bağlıdır [3, 5];

$$C = \frac{\epsilon_0 \epsilon_s A}{W_{DL}} \quad (1)$$

3.4. N_D donör katkı (yük) yoğunluğu

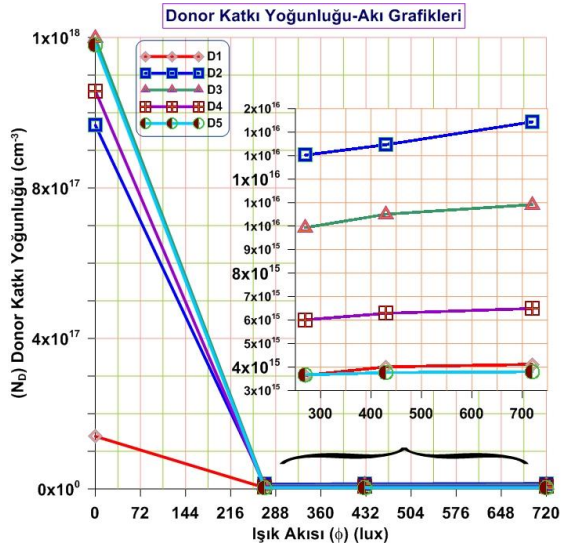
Aynı şekilde C^2-V grafiğinin fitleri yani uyum doğrularının eğiminden N_D donör katkı yoğunlukları hesaplanabilir. C^2-V grafiğinin uyum doğrusunun eğimi

$$N_D = \frac{2}{\epsilon_0 \epsilon_s e A^2} \left[\frac{d}{dV} \left(\frac{1}{C^2} \right) \right]^{-1} \quad (2)$$

denkleminde yazılarak, donör katkı yoğunluğu elde edilir.

Donör katkı yoğunluklarının ışık akısına ve diyot alanına göre grafikleri Şekil 4.a,b'de sunulmuştur. Donör katkı yoğunlukları karanlıkta maksimum iken aydınlatıldığında keskin bir düşme göstermektedir.

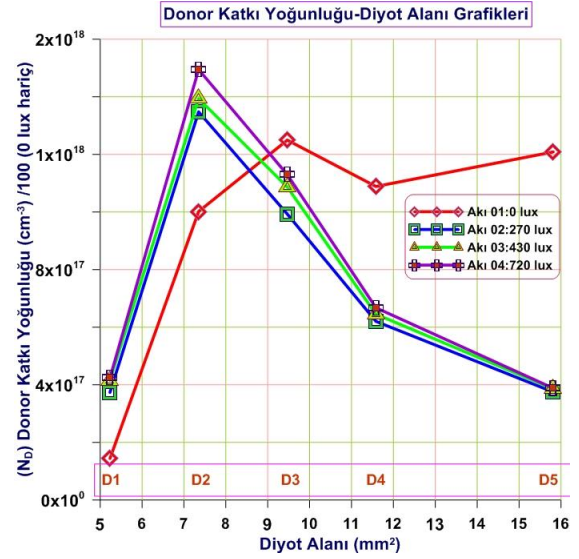
Şekil 4a'ya bakıldığında donör yük yoğunluğu karanlık değerler için D3, D5, D4, D2, D1 olarak yukarıdan aşağıya seviyelendiği görülür, diğer diyotların durumu iç şekilden görüldüğü gibi, her birinin çok hafif lineer arttığı, seviyenmenin karanlık duruma göre D2, D3, D4, D1, D5 şeklinde olduğu görülür.



Şekil 4a. Diyotlara ait donör katkı yoğunluğu ışık akısı ($N_D-\Phi$) grafikleri (farklı alanlı diyotlar için, iç grafik karanlık değerler olmadığında akiya göre değişimi gösterir)

Şekil 4b'de (kırmızı çizgi hariç) donör yük yoğunluğunun diyot alanıyla önce hızlıca arttığı sonra keskince lineer azaldığı görülmektedir, kırmızı çizgi beş diyotun karanlık verilerine ait-

tir, diğer diyotların eğri tipleri aynıdır ve akı artarken seviyelenme aşağıya kaymıştır. Donör katkı yoğunlukları karanlıkta maksimum iken aydınlatıldığında keskin bir düşme göstererek, lineer azalmıştır (Şekil 4b'de kırmızı çizgi hariç, diğer çizgiler akıyı temsil eder ve değerce 100^3 bölünmelidir, bir grafikte tüm eğrileri gösterebilmek için bu düzenleme yapılmıştır).



Şekil 4b. Diyotlara ait donör katkı yoğunluğu diyot alanı (N_D-A) grafikleri (farklı akı değerlerinde, kırmızı çizgi karanlık değerlerinde)

3.5. Schottky sığası

Sığayı etkileyen değişkenler elde edildikten sonra Schottky diyotun sığası hesaplanabilir. Bir Schottky diyotun sığası,

$$C = A \sqrt{\frac{\epsilon_0 \epsilon_s e N_D}{2V_{bi}}} = A \sqrt{\frac{\epsilon_0 \epsilon_s e^2 N_D}{2(\phi_M - \phi_S)}} \quad (3)$$

denklemleriyle verilir [3,5]. Denklemlerde sığanın alan, donör katkı yoğunluğu, inşa potansiyeli ve iş fonksiyonları farkıyla değiştiği görülür. "Düz Besleme ve Ters Besleme" durumunda bu denklem,

$$C = A \sqrt{\frac{\epsilon_0 \epsilon_s e N_D}{2|V_{bi} \mp V_a|}} \quad (4)$$

halini alır. Düz beslemede artı işaretli, ters besleme durumunda eksi işaretli denklem geçerli olur. Uygulama gerilimi $V_a=0$ iken [3, 7],

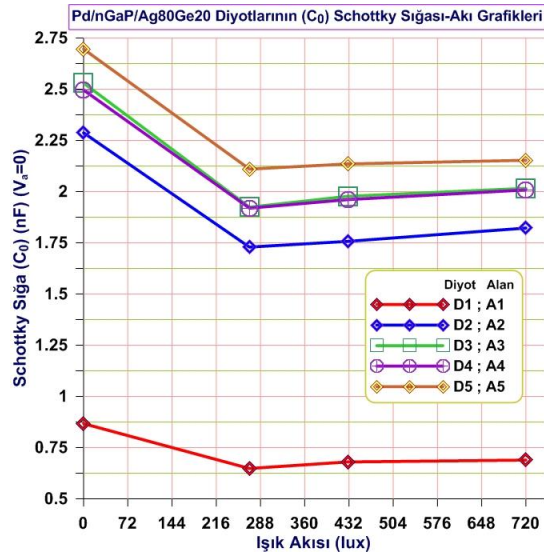
$$C_{0Sc} = A \sqrt{\frac{\epsilon_0 \epsilon_s e N_D}{2V_{bi}}} \quad (5)$$

şeklini alır. Bu halde uygulama gerilimi yoktur, ancak aygıt inşa potansiyeli nedeniyle elektriksel sığaya sahiptir. Eş.5 kullanılarak uygulama geriliminin sıfır olduğu durumda Schottky sığasının akıya ve alana göre grafikleri Şekil 5'te verilmiştir.

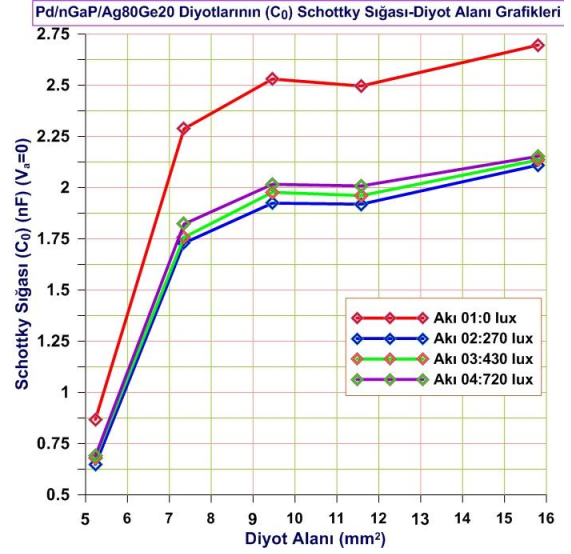
Karanlık veri eğrileri ile akı altındaki eğrilerin parametrelerinin farklı olduğu ortaya çıkmıştır. Bunun nedeninin karanlık ortamda diyotların TFE termiyonik alan emisyonu mekanizmasının etkin olması olabilir, çünkü diyotların karanlıkta N_D donör katkı yoğunluğu $\sim 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ 'den büyüktür. Işık akısı altında diyotların donör katkı yoğunluğu değerleri ise bu değerden küçüktür ($\sim 10^{15} \text{ cm}^{-3}$) ve TE termiyonik emisyon mekanizması etkindir [3, 4, 7]. I-V eğrileri de literatürdeki çalışmalarla uyum içindedir [1, 2, 9].

4. Sonuç ve Tartışma

V_{bi} inşa potansiyeli ile ilgili sonuçlar ise çok ilginçtir.



Şekil 5a. Diyotlara ait Schottky sığası ışık akısı ($C_{0sc} - \Phi$) grafikleri (farklı alanlı diyotlar için ve $V_a=0$ iken)



Şekil 5b. Diyotlara ait Schottky sığası ışık akısı ve diyot alanı ($C_{0sc} - A$) grafikleri (farklı akı değerlerinde ve $V_a=0$ iken)

Akıyla zayıf lineer azalırken (Şekil 3a), inşa potansiyelinin diyot alanıyla önce arttığı sonra lineer azaldığı görülmektedir (Şekil 3b). İnşa potansiyeli karanlık veya aydınlık değerleri eğrisinin aynı tipte olması ve kontak alanının lineer artmış olmasına rağmen böyle bir sonuç vermesi beklenilmeyen bir sonuçtur. Şekil 3b'de V_{bi} diyot alanı grafiğindeki beş diyotun davranışı yaklaşık aynıdır, D3 diyotu hariç, inşa potansiyelinin lineer azaldığı görülmektedir. Bu çalışmayı bir ön çalışma sayarsak, ileride bu deney daha çok sayıda farklı alanlı diyotlarla ve ışık akı değerleri 50, 100, 150lux gibi eşit aralıklarla tekrarlanabilirse, D3 diyotunun etkin yüzey alanına ve ışık akısına göre neden farklılık gösterdiği anlaşılabilir. Ayrıca deneylerde farklı Schottky metalleri ve farklı III-V yarıiletkenlerin de elektriksel parametrelere etkisi araştırılabilir.

Genel sonuç olarak, deneyde kullandığımız Pd/n-GaP/Ag80Ge20 diyotları görünür ışık bölgesinde etkin olmaktadır. Işık altında diyotların akıya ve alana göre Schottky sığası ve diğer parametrelerinin belirgin bir şekilde etkilendiği görülmüştür, çok ilginç sonuçlara ulaşılmıştır.

5. Teşekkür

Bu çalışmada, YYÜ Bilimsel Araştırma Projeleri Başkanlığı tarafından 2014-FBE-D008 nolu proje desteğinden alınan n-GaP kristali

kullanılmıştır. Desteğinden dolayı başkanlık personeline şükranlarımızı sunarız.

6. Kaynakça

1. Pikhtin, A.N., Tarasov, S.A. and Kloth, B. (2003). Ag-GaP Schottky photodiodes for UV sensors, *IEEE Transactions on Electron Devices*, **50(1)**: 215- 217.
2. Sun, X., Li, D., Li, Z., Song, H., Jiang, H., Chen, Y., Miao, G. and Zhang, Z. (2015). High spectral response of selfdriven GaN-based detectors by controlling the contact barrier height, *Scientific Report Nature*, **5**:1-7, Makale numarası:16819.
3. Sharma, B.L. (1984). Metal-Semiconductor Schottky Barrier Junctions and Their Applications. Plenum Press, London, UK, 385s.
4. Schroder, D.K. (2006). Semiconductor Material and Device Characterization. John Wiley&Sons Inc. Pubs, America, 796s.
5. Caferov, T. (2000). Katihal Elektronığı. Yıldız Teknik Üni Vakfi, Yay.No:2000-002., İstanbul, 234s.
6. Sze, S.M. (1981). Physics of Semiconductor Devices. John Wiley&Sons, Singapore, 874s.
7. Shur, M. (1990). Physics of Semiconductor Devices. Prentice-Hall, Inc., New Jersey, 682s.
8. Rhoderick, E.H. and Williams, R.H. (1988). Metal-Semiconductor Contacts. Oxford University Press, Oxford, 257s.
9. Gencer, A.I. and Ocak, Y.S. (2016). Effect of light intensity and temperature on the current voltage characteristics of al/sy/p-si organic-inorganic heterojunction. *Journal of Electronic Materials*, DOI: 10.1007/s11664-016-4649-4.
10. Korkut, A. (2015). Temiz hava ortamına maruz bırakılmış n-Si ve n-GaP yarıiletkenlerden üretilmiş schottky diyotların karakteristiklerine arayüzey oksit tabaka kalınlığının etkisi. Doktora Tezi. Yüzüncü Yıl Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 201s.
11. Aydoğın, Ş. (2015). Katihal Elektronığı. Nobel Yayıncılık, Ankara, 63s.

İçi ve Dışı Plazma Sprey Yöntemiyle Cr_3C_2 Kaplanmış Egzoz Borusunun İncelenmesi

Serhat ŞAP^{1*}, Hanbey HAZAR¹

¹Bingöl Üniversitesi, T.B.M.Y.O. Bingöl/TÜRKİYE

*ssap@bingol.edu.tr

(Geliş/Received: 27.04.2017; Kabul/Accepted: 06.07.2017)

Özet

Bu çalışmada dizel bir motorun egzoz borusunun iç ve dış kısımları plazma spre yöntemiyle, krom karbür (Cr_3C_2) malzeme ile 100 mikron kalınlığında kaplanmıştır. Egzoz borusunun krom karbür (Cr_3C_2) malzeme ile kaplanmasıyla hem iç hem de dıştan etki eden, kimyasal ve fiziksel çözücü ve deformasyona uğraticı faktörlerin etkisi azaltılmıştır. Seçilen kaplama malzemesinin korozyon direnci yüksek olduğu için egzoz manifoldu, egzoz borusu ve susturucunun çevresel şartlardan dolayı oluşacak korozif deformasyonun önüne geçilmiştir. Elde edilen sonuçlar, içi ve dışı kaplanmış egzoz borusunun malzeme ömrünün standart egzoz borusuna göre arttığını göstermiştir.

Anahtar Kelimeler: Plazma spre kaplama, Krom karbür, Dizel motor, Egzoz emisyon.

Investigation of Inside and Outside Cr_3C_2 Coated Exhaust Pipe by Plasma Spray Method

Abstract

In this study, inner and outer parts of the exhaust pipe of a diesel engine were covered with 100 micron thick chromium carbide (Cr_3C_2) material by plasma spray method. Coating of the exhaust pipe with chromium carbide (Cr_3C_2) material reduces the effects of chemical and physical solvent and deformation factors which affect both inside and outside. Due to the high corrosion resistance of the selected coating material, the corrosive deformation of the exhaust manifold, the exhaust pipe and the muffler due to the environmental conditions is prevented. The obtained results show that the material life of the inner and outer coated exhaust pipe increases compared to the standard exhaust pipe.

Keywords: Plasma spray coating, Chromium carbide, Diesel engines, Exhaust emissions.

1. Giriş

Modern teknolojinin ihtiyaç duyduğu temel maddelerin önemli bir kısmını oluşturan metal ve alaşımlar, çeşitli faktörlerin etkin olduğu dış ortamlarda kullanılmaktadırlar. Metal yüzeylerinin dış ortamdan korunması veya kullanım alanına göre maruz kaldığı pas ve korozyonu ortadan kaldırmak veya minimuma indirmek amacıyla çeşitli yüzey işlemlerine ihtiyaç duyulmaktadır [1]. Bu işlemlerden biri olan kaplama işlemi ile motor parçalarının zor çalışma ortamlarında mukavemetlerinin artırılması, yapısal olarak bozulmalarının

önlenmesi ya da en aza indirgenebilmesi, korozif koşullarda dayanımlarının sağlanması, mekanik sürtünme sonucu çizilme ve aşınmalarının bertaraf edilebilmesi sağlanmaktadır [2]. Makine parça ve ekipmanlarında, aşınma ve korozyona bağlı olarak çok büyük miktarlarda ekonomik kayıplar meydana gelmektedir [3]. Bu kayıpları azaltmak için malzemelerin yüzey özelliklerini geliştirme imkânı vardır [4]. Yüzey kalitesini artırmak için uygulanabilecek yöntemlerden biri de plazma spre yöntemidir.

Plazma spre yardımıyla aşınma, ısınma veya korozyon ile bozulmuş bölgelerin kaplanmasıyla bu parçaların tamirata da

mümkündür. Plazma kaplama yöntemi bir tabakanın kuvvetlendirilmiş yüzey özellikleri ile bir ana metalin farklı nitelikli bir tabaka ile kombinasyonuna imkân sağlar. Plazma kaplama aynı zamanda işlem esnasında ana metal sıcaklıklarını düşük tutarak hassas parçaların ısıl deformasyonlara uğrama riskini ortadan kaldırır [5]. Egzoz sisteminin kaplanmasıyla; hem açık alanda çeşitli çözücülere maruz kalmasından dolayı oluşan dış deformasyonların önüne geçilecek hem de egzoz gazı içerisindeki kimyasal çözücülerin olumsuz etkisi karşılanacaktır. Motorun çalışması esnasında sürekli devrim halinde bulunan motor parçaları elemanları, gerek çalışma ortamı (yüksek sıcaklık, basınç, korozyon gazları vb.) ve gerekse alçaktan yükseğe devir aralıklarında tekrarlı zorlamalar altında tribolojik deformasyonlara maruz kalmaktadır. Bu deformasyonlar malzemenin yüzeyinden başlayarak, iç yapısına kadar ilerlemekte ve hasarlara sebep olmaktadır. Motor parçalarında meydana gelen bu deformasyonlar motorun bir süre sonra verimli çalışmasını engellemekte, yakıt tüketiminde artışa ve zararlı gaz emisyonlarına neden olabilmektedir. Termal bariyer kaplamalar altlık malzemesinin sıcaklığını düşürür; malzemeyi yanmış gazların olumsuz etkilerinden (sıcaklık, korozyon, oksitlenme) ve aşınmadan korur [6].

Bu çalışmada, egzoz borusunun iç ve dış kısımları krom karbür (Cr₃C₂) malzeme ile kaplanarak hem iç hem de dıştan etki eden, kimyasal ve fiziksel çözücü ve deformasyona uğraticı faktörlerin etkisi azaltılmıştır. Böylece egzoz borusunun ömrünü azaltıcı faktörler kaplama malzemesi tarafından karşılanmıştır.

2. Materyal ve Yöntem

4 zamanlı, tek silindirli, direkt enjeksiyonlu, hava soğutmalı 6LD 400 model Lombardini marka dizel motor deney motoru olarak kullanılmıştır. Bu çalışmada iki tip egzoz borusu kullanılmıştır. Bu egzoz borularından birincisi standart egzoz borusu (SB), ikincisi ise içi ve dışı kaplanmış egzoz borusudur (İDKB).

Kullanılan motorun teknik özellikleri Tablo 1’ de verilmiştir.

Tablo 1. Deneylerde kullanılan dizel motorun teknik özellikleri

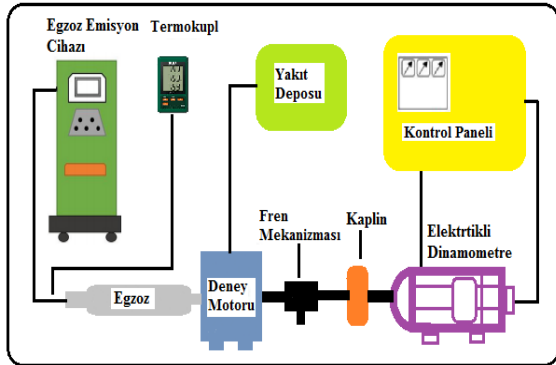
Motorun markası ve tipi	6LD 400 Lombardini dizel motor
Strok Sayısı	4
Silindir Sayısı	1
Silindir Çapı	86 mm
Silindir Hacmi	395 cm ³
Strok	68 mm
Motor Gücü	6.25 / 8.5 (kW / HP)
Maksimum Tork	19.6 – 2000
Ağırlık	45 Kg
Yağlama	Tam basınçlı
Püskürtme Şekli	Direkt enjeksiyonlu tam dizel
Püskürtme Basıncı	200 kg/cm ²
Soğutma Şekli	Hava soğutmalı
Devir	3600 dev/dk
Sıkıştırma Oranı	18:01
Boyutları	382 x 427 x 491 mm

Egzoz borusunun iç ve dış kısımları plazma sprej yöntemi kullanılarak krom karbür ile kaplanmıştır. Plazma sprej kaplama yönteminin seçilmesinin başlıca nedenlerinden bir tanesi de ana malzemenin özelliklerinde herhangi bir değişiklik yapmamasıdır. Kaplama malzemesi olarak krom esaslı sert kaplama malzemesi krom karbür kullanılmıştır. Kaplama, yaklaşık 100 mikron kalınlıkta yapılmış olup, kaplanacak olan malzemenin dış etkenlerden (korozyon vb gibi) korunması amaçlanmıştır. Kaplama yöntemi olan plazma sprej kaplama yöntemi, metallerin çeşitli tozlarla kaplanarak aşınmaya, oksitlenmeye, korozyona ve ısıya dayanıklı hale getirilmesinde yaygın olarak kullanılan bir termal sprej kaplama yöntemidir. Bu yöntemle gerçekleştirilen kaplama sayesinde belirtilen özellikler elde edildiği gibi, ana malzemenin üstün özelliklerinden tokluk ve kolay şekillendirilebilme özellikleri de korunmaktadır. Böylece plazma sprej kaplama, metal ve seramiklerin üstün özelliklerinin yeni bir malzeme de toplanmasına imkan sağlamaktadır. Kaplama üretim parametreleri ise Tablo 2.’ de verilmiştir.

Tablo 2. Plazma sprey kaplamanın üretim parametreleri

Parametreler	
Plazma Tabancasının Adı	Sulzer Metco 9 MB 80 KW
Kaplama Kalınlığı (Mikron)	100 Mikron
Bağlayıcı Toz Adı	80/20, Ni/Cr
Bağlayıcı Toz Katman Kalınlığı (Mikron)	20-30 Mikron
Argon Basıncı (Psig),	75 psig,l/dk
Hidrojen Basıncı (Psig), Akışı (l/dk.)	50 psig,l/dk
Toz Besleme Miktarı (gr/dk.)	45-60-g/dk
Püskürtme Mesafesi (cm)	8.5-9.0 cm
Taşıyıcı Gaz (N ₂) Basıncı (bar), Akışı (l/dk.)	26 (SCFH),l/dk

Cussons P8160 Model elektrikli dinamometre düzeneği üzerinde motor deneyleri yapılmıştır. Deney düzeneği; test motoru, egzoz emisyon cihazı, termometre, dinamometre, fren mekanizması, yakıt deposu ve kontrol ünitesinden oluşmaktadır. Şekil 1’de deney düzeneği görülmektedir.

**Şekil 1.** Motor test düzeneği şematik görünümü

Deney motoru olarak sadece dizel motor kullanılmıştır. Kaplanmış ve kaplanmamış egzoz boruları çamur testine tabi tutulmuştur. Çamur testinde egzoz borularının gerçek çalışma koşulları oluşturulmaya çalışılmıştır. SB ve İDKB çamurlu bir ortamda ve boruların içerisinde su akacak şekilde 120 gün boyunca takip edilmiştir. Daha sonra egzoz borularının aynı bölgelerinden olmak üzere numuneler alınmıştır. Bu numuneler zımparalama, parlatma ve dağlama işlemlerine tabi tutulduktan sonra metalografik incelemeler (SEM, EDAX, X-RAY) yapılmıştır. Sonuçlar karşılaştırmalı olarak mukayese edilmiştir. Bu işlemlerin

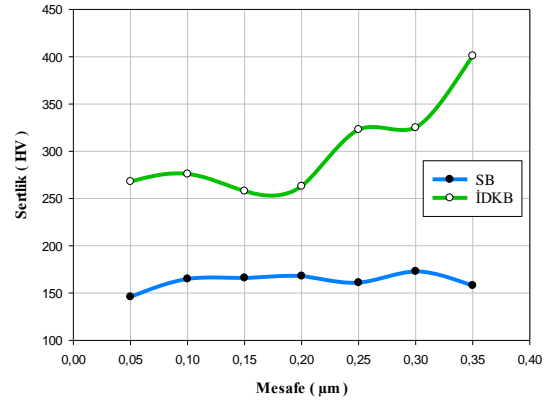
ardından kaplanmış ve kaplanmamış numuneler üzerinde korozyon deneyleri yapılmıştır.

3. Bulgular ve Tartışma

3.1. Metalografik mukayeseler

3.1.1. Mikrosertlik ölçümleri

İçi dışı kaplanmış ve kaplanmamış numunelerin mikro-sertlik ölçümleri 10 gr/f yük altında yapılmıştır. Numunelerin değişen şartlar karşısında sertlik değerleri gözlemlenmiştir. Kaplama yapılan numunelerde oluşan Cr₃C₂-WC gibi stabil karbürler sertlikteki heterojen bir dağılıma neden olabilmektedir [7]. Şekil 2.’de SB ve İDKB numunelerinin yüzeylerinden altlık malzemesine doğru alınan sertlik değerleri ve yükün vurulduğu noktanın merkezinden bakalıte kadar olan mesafelerin grafiği görülmektedir.

**Şekil 2.** SB ve İDKB numunesinin sertlik-mesafe değişimi

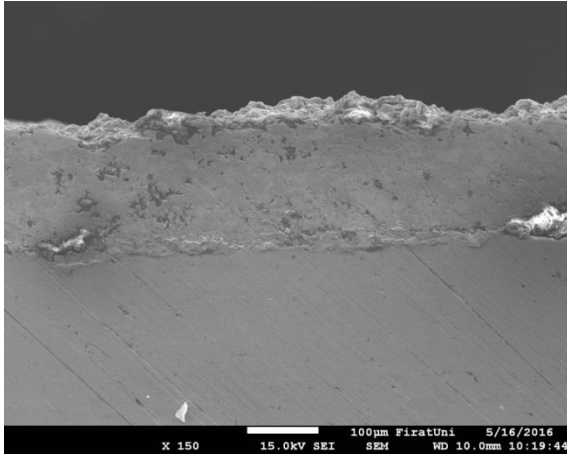
Sertlik analizinde tarama yaparken Vickers ucu çoğu zaman kaplama malzemelerine denk gelmesine rağmen, bu karbürlere ucun bastırılması sonucu sertlikte ani artışlar görülebilmektedir. Aşağıdaki sertlik-mesafe grafiklerinde görülen malzeme yüzeyinde ani artışların ve düşüşlerin görülmesinin sebebi de o anda Vickers ucunun karbürü bölgeye denk gelmesi olarak yorumlanabilir. Kaplama kalınlığı arttıkça malzeme gevrek bir hal alır ve darbelere karşı malzemenin direnci azalır. Başka bir deyişle malzeme gevrekleşerek kırılabilir bir hale gelir.

Şekil 2’de görüldüğü gibi SB ve İDKB numunelerinin sertlik değerleri mukayese edilmiştir. Burada SB numunesinin 7 bölgeden alınan sertlik değerlerinin birbirine yakın değerler olduğu görülmektedir. Literatüre bakıldığında SB numunesinin sertlik değerlerinin dökme demir sertlik değerlerine yakın değerler olduğu tespit edilmiştir. İDKB numunesinde ise kaplama malzemesinden altlığa doğru sertlik değerlerinin 260 HV ile 400 HV arasında lineer bir şekilde arttığı görülmektedir. Ani artış ve düşüşlerin Vickers ucunun karburlu bölgelere denk gelmesi olarak yorumlanabilir. İDKB numunesinin SB numunesine göre sertlik değerlerinde artış görülmektedir. Bunun sebebi İDKB numunesinin Cr_3C_2 malzemesi ile kaplanmış olmasıdır. Sertlik Cr_3C_2 malzemesinin tipik bir özelliğidir.

3.1.2. Egzoz borularına ait numunelerin SEM analizi

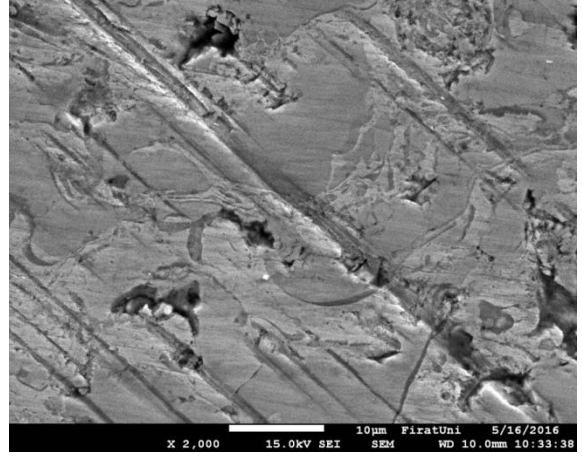
Kaplamaların detaylı mikro yapı analizlerinde, kaplama morfolojisi, dikey ve yatay çatlak oluşumlarını incelemeye kullanılmak üzere 43x,150x, 350x ve 2000x büyütmelerde SEM fotoğrafları alınmıştır.

Şekil 3’te İDKB Numunesinin x150 büyütmedeki SEM görüntüsünde kaplama kalınlığı görülmektedir. Kaplama tabakası, altlık malzeme ve ana malzeme net bir şekilde görülmektedir. Kaplama tabakasının ana malzemeye iyi bir şekilde yapışma özelliği gösterdiği görülmektedir.



Şekil 3. İDKB numunesinin SEM görüntüsü

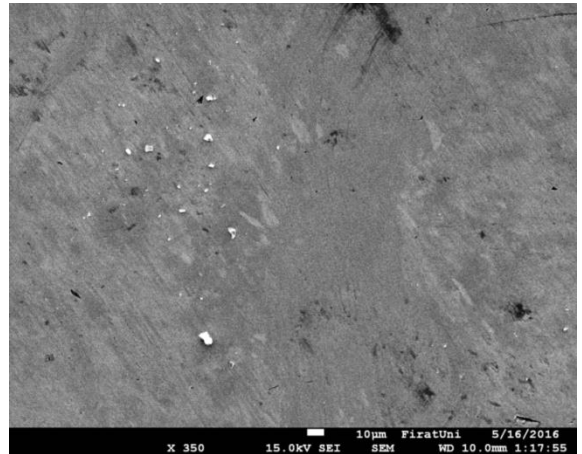
Şekil 4.’te İDKB Numunesinin x2000 büyütmedeki SEM görüntüsü görülmektedir.



Şekil 4. İDKB numunesinin SEM görüntüsü

Şekil 4.’te İDKB Numunesinin x2000 büyütmedeki SEM görüntüsünde kaplama tabakası içerisinde oluşan çatlaklar net bir şekilde görülmektedir. Plazma sprej kaplamalarda termal şoklar nedeniyle çatlaklar oluşabilmektedir. Ayrıca SEM görüntüsünde kaplama sırasında oluşan gözenek ve boşluklar görülmektedir [8]. Kaplama tabakasında açık renkli bölgelerin yoğun olduğu bölgelerde karbür fazlalığından ötürü sertliğin arttığı söylenebilir [9].

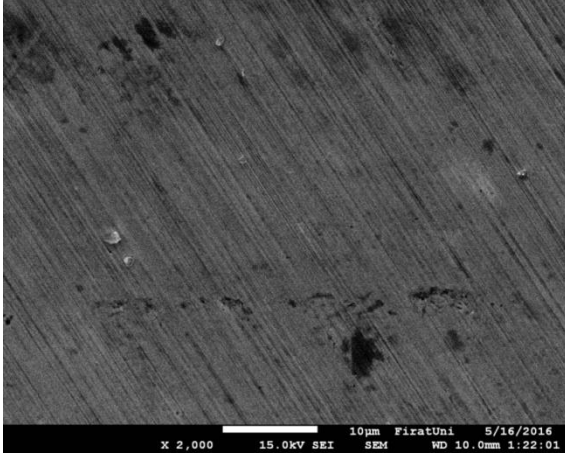
Şekil 5.’te SB Numunesinin x350 büyütmedeki SEM görüntüsü görülmektedir.



Şekil 5. SB numunesinin SEM görüntüsü

Şekil 5.’te SB Numunesinin x350

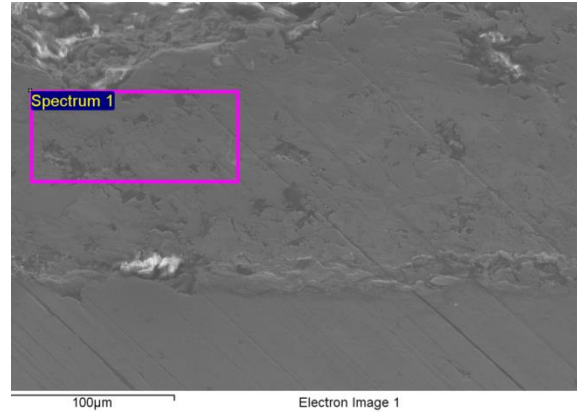
büyütmedeki SEM görüntüsünde küresel grafitler görülmektedir [10]. SB numunesinde herhangi bir kaplama işlemi yapılmamıştır. SB numunesinin EDAX analizinde içerisinde bulunan elementlerin Fe, C ve Mg olduğu tespit edilmiştir. Bu elementlerin yüzdece ve atomsal olarak ağırlıkları EDAX analizinde verilmiştir. Şekil 6.'da SB Numunesinin x2000 büyütmede SEM görüntüsü görülmektedir.



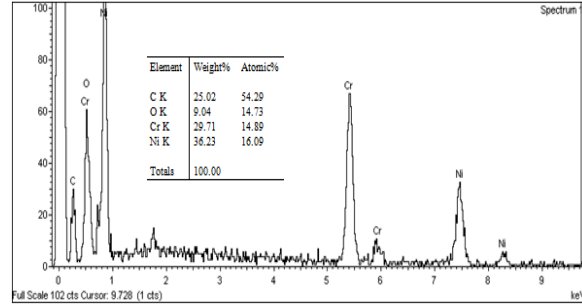
Şekil 6. SB numunesinin SEM görüntüsü

3.1.3. Egzoz borularına ait numunelerin EDAX analizi

Şekil 7'de İDKB numunesinin SEM elektron mikroskopunda fotoğrafı çekilmiştir ve bir nokta tespit edilerek spectrum 1 olarak işaretlenmiştir. Bu bölgede yapılan EDAX analizi bizlere numune hakkında detaylı bilgi vermektedir. İDKB numunesinin EDAX görüntüsünde spectrum 1 numaralı bölgedeki elementler Şekil 8' de görülmektedir. Hakim element (Ni) Nikeldir. İDKB numunesinin spectrum 1 bölgesindeki analiz sonuçlarına göre tespit edilen elementlerin yüzdece ağırlıkları; % 25.02 C , % 29.71 Cr ve % 36.23 Ni' dir. Atomal ağırlıkları ise % 54.29 C , % 14.89 Cr ve % 16.09 Ni' dir [11].

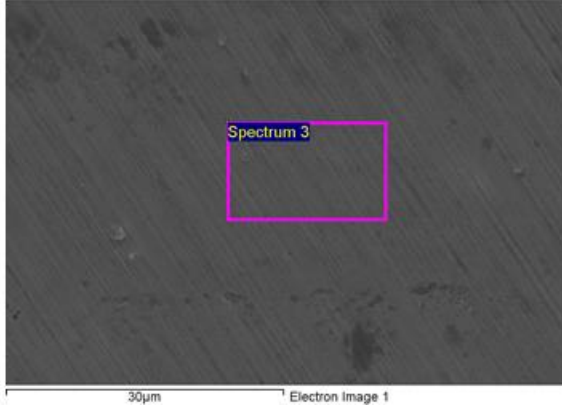


Şekil 7. İDKB numunesinin EDAX analizi alınan nokta

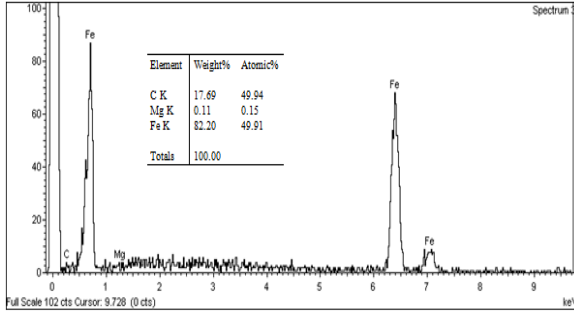


Şekil 8. İDKB 1 nolu spektrumun EDAX analizi grafiği

Şekil 9'da SB numunesinin SEM elektron mikroskopunda fotoğrafı çekilmiştir ve bir nokta tespit edilerek spectrum 1 olarak işaretlenmiştir. Bu bölgede yapılan EDAX analizi bizlere numune hakkında detaylı bilgi vermektedir. SB numunesinin EDAX görüntüsünde spectrum 3 numaralı bölgedeki elementler Şekil 10' da görülmektedir. Hakim element (Fe) demirdir [12]. SB numunesinin spectrum 3 bölgesindeki analiz sonuçlarına göre tespit edilen elementlerin yüzdece ağırlıkları; % 17.69 C , % 0.11 Mg ve % 82.20 Fe' dir. Atomal ağırlıkları ise % 49.94 C , % 0.15 Mg ve % 49.91 Fe' dir.



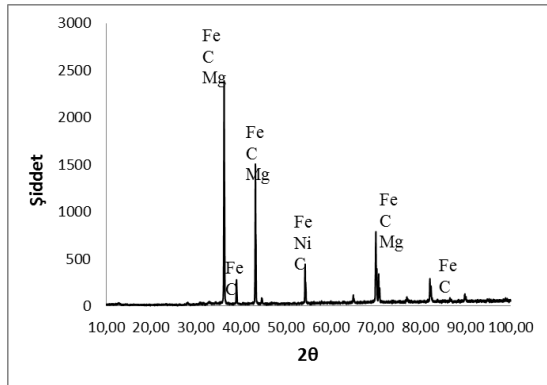
Şekil 9. SB numunesinin EDAX analizi alınan nokta



Şekil 10. SB 3 nolu spektrumun EDAX analizi grafiği

3.1.4. Egzoz borularına ait numunelerin X-RD analizi

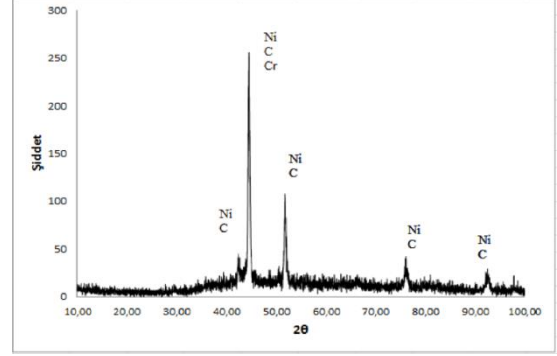
Kaplanmış ve kaplanmamış numunelerin mevcut fazlarını belirlemek amacı ile X-ışınları difraksiyon analizi yapılmıştır.



Şekil 11. SB numunesinin X-RD grafiği

Şekil 11.'de SB numunesinin X-ışınları analizinde bulunan fazlar görülmektedir. Bunlar;

Fe, C ve Mg fazlarıdır. Hakim faz ise yüksek pikten ötürü Fe, C ve Mg'dur.



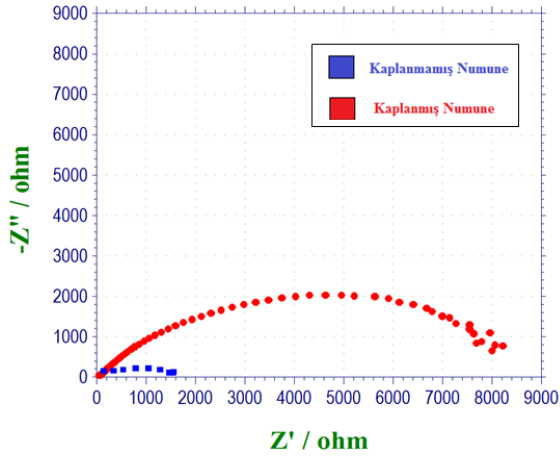
Şekil 12. İDKB numunesinin X-RD grafiği

3.1.5. Egzoz borularına ait numunelerin korozyon deneyi

Bu çalışmada iki tip korozyon testi uygulanmıştır. Bunlardan birincisi Elektrokimyasal İmpedans spektroskopisi yöntemi ile korozyon direncin belirlenmesi, ikincisi ise Tafel ekstrapolasyonu yöntemi ile korozyon akımın belirlenmesidir. Her iki yöntemle korozyon testi yapılmıştır.

Elektrokimyasal impedans spektroskopisi yöntemi ile korozyon direncinin belirlenmesi:

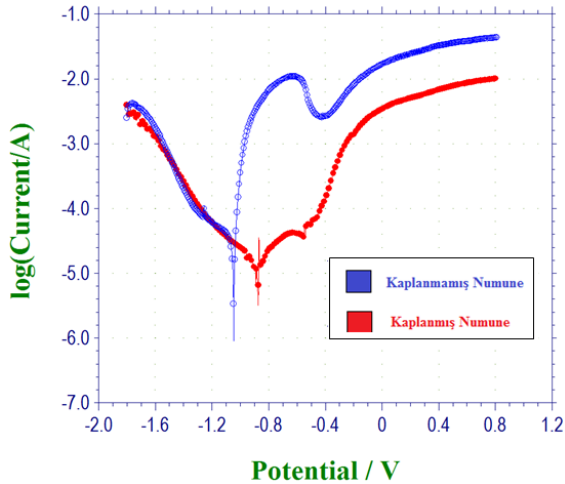
Şekil 13.'deki grafikte krom karbür kaplanmış ve kaplanmamış egzoz borusunun elektrokimyasal ölçümler sonucunda alınmış nyquist diyagramları gösterilmektedir. Numuneler 1'er saat % 3.5'lik NaCl çözeltisinde bekletildikten sonra elde edilen nyquist diyagramları aracılığı ile numunelerin korozyona karşı koydukları direnç belirlenmiştir [13]. Krom karbür kaplanmayan egzoz borusunun korozyon direnci 1130 ohm olarak tespit edilmiştir. Krom karbür kaplanan egzoz borusunun korozyon direnci ise 8000 ohm olarak tespit edilmiştir. Bunun sonucunda egzoz borusunun krom karbür kaplanmasıyla birlikte korozyon direnci % 85 artmıştır. Kaplanmış ve kaplanmamış numunelerin korozyon direnci lineer polarizasyon yöntemi ile de tespit edilmiştir. Bu yöntem sonucunda da korozyon direncinin % 84 olduğu tespit edilmiştir.



Şekil 13. Kaplanmış ve kaplanmamış numunelerin nyquist diyagramları

Tafel ekstrapolasyonu yöntemi ile korozyon akımının belirlenmesi:

Şekil 14.'te krom karbür kaplanmış ve kaplanmamış egzoz borularının yarı logaritmik akım potansiyel grafikleri gösterilmiştir.



Şekil 14. Kaplanmış ve kaplanmamış numunelerin yarı logaritmik akım potansiyel grafikleri

Grafikteki eğriler yardımı ile malzemelerin korozyon akımı hakkında bilgi edinebiliriz. Mavi renkte gösterilen eğri krom karbür kaplanmamış numuneye aittir ve kırmızı renkte gösterilen eğri ise krom karbür kaplanmış numunenin yarı logaritmik akım potansiyel eğrileridir. Kaplanmamış numunenin korozyon akımı çok yüksek olmasına rağmen kaplanmış numunenin

korozyon akımı daha düşük olduğu görülmektedir. Bunun sonucunda kaplanan malzemenin korozyona karşı direncinin arttığını ve akımın azaldığını söyleyebiliriz [14].

4. Sonuçlar

Bu çalışmayla, egzoz borusu ana malzemesi üzerinde değişiklik yapmadan var olan malzemenin ömrü plazma sprey yöntemiyle krom karbür kaplanarak artırılmıştır. Egzoz borusunun krom karbür (Cr_3C_2) malzeme ile kaplanmasıyla hem iç hem de dıştan etki eden, kimyasal ve fiziksel çözücü ve deformasyona uğraticı faktörlerin etkisi azaltılmıştır. Egzoz borularının aynı bölgelerinden olmak üzere numuneler alınmıştır. Bu numunelerin metalografik incelemeleri (SEM, EDAX, X-RD,) yapılmıştır. Bu işlemlerin ardından kaplanmış ve kaplanmamış numuneler üzerinde Mikro-sertlik ve korozyon deneyleri yapılmıştır. Bu sonuçlara göre;

- Egzoz borusunun krom karbür (Cr_3C_2) malzeme ile kaplanmasıyla kimyasal ve fiziksel çözücü ve deformasyona uğraticı faktörlerin etkisi azaltılmıştır. Böylece egzoz borusunun ömrünü azaltıcı faktörler kaplama malzemesi tarafından karşılanmıştır.
- Korozyon deneyi sonucunda kaplanmış egzoz borusunun korozyon direnci kaplanmamış egzoz borusuna göre % 84 daha yüksek çıkmıştır. Korozyon deneyi sonucunda egzoz borusu malzemesinin ömrünün arttığı görülmüştür.
- Seçilen kaplama malzemesinin korozyon direnci yüksek olduğu için egzoz borusunda çevresel şartlardan dolayı oluşacak korozif deformasyonun önüne geçilmiştir. Yüzeyde oluşan homojen tabakası sayesinde yüksek termal şoklara dayanım elde edilmiş olup, ayrıca egzoz borusu yüzeyinde mevcut üniform kaplama tabakasından dolayı lineer bir ısı dağılımı sağlanmıştır.

5. Kaynaklar

1. Ezirmik, K.V. (2000). Nitrür seramik kaplamaların yüksek sıcaklıklarda oksidasyon davranışlarının incelenmesi, Yüksek Lisans Tezi. Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Erzurum, 1-77.
2. Matthews S., James B. and Hyland M. (2013). Erosion-corrosion of Cr₃C₂-NiCr high velocity thermal spray coatings. *Corros. Sci.*, **70**:203–211.
3. Şap, S. (2016). Plazma spre yöntemiyle seramik kaplamanın egzoz borusu üzerine etkisi, Yüksek Lisans Tezi. Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Elazığ, Syf. 1-2.
4. Mudgal D., Singh S. and Prakash S. (2015). Hot corrosion behavior of bare, Cr₃C₂-(NiCr) and Cr₃C₂-(NiCr) + 0.2 wt.%Zr coated SuperNi 718 at 900 °C J. *Mater. Eng. Perform.*, **24**: 1–15.
5. Aw, P.K., Tan, A.L.K., Tan, T.P. and Qiu, J. (2008). Corrosion resistance of tungsten carbide based cermet coatings deposited by high velocity oxy-fuel spray process. *Science Direct*, p.5710–5715.
6. Sharafat, S., Kobayashi, A., Chan, Y. and Ghoniem, N.M. (2001). Plasma spraying of micro-composite thermal barrier coatings. *Vacuum*, **65**: 415-425.
7. Murthy, J.K.N., Satya Prasad, K., Gopinath, K. and Venkataraman, B. (2010). Characterisation of HVOF sprayed Cr₃C₂-50(Ni20Cr) coating and the influence of binder properties on solid particle erosion behaviour Surf. *Coat. Technol.*, **204**: 3975–3985.
8. Suarez, M., Bellayer, S., Traisnel, M., Gonzalez, W., Chicot, D., Lesage, J., Puchi-Cabrera, E.S. and Staia, M.H. (2008). Corrosion behavior of Cr₃C₂-NiCr vacuum HVOF sprayed coatings Surf. *Coat. Technol.*, **202**: 4566–4571.
9. Janka, L., Norpoth, J., Rodriguez-Ripoll, M., Katsich, C., Trache, R., Toma, F.L., Thiele, S. and Berger, L.M. (2015). Abrasionsverschleiss von Chromcarbid-basierten, HVOF- und HVAF-gespritzten Hartmetallschichten bis 800 °C. Proceedings of the 56. Tribologie-Fachtagung der Gesellschaft für Tribologie, *Gesellschaft für Tribologie e.V.*, Göttingen, Germany pp. 31/1–10
10. Janka, L., Norpoth, J., Eicher, S., Rodriguez, M.R. and Vuoristo, P., 2016. Improving the toughness of thermally sprayed Cr₃C₂-NiCr hardmetal coatings by laser post-treatment. *Surf. Coat. Technol.*, **98**: 135–142.
11. Hong, S., Wu, Y., Wang, Q., Ying, G., Li, G., Gao, W., Wang, B. and Guo, W. (2013). Microstructure and cavitation–silt erosion behavior of high-velocity oxygen–fuel (HVOF) sprayed Cr₃C₂-NiCr coating., *Surf. Coat. Technol.*, **225**: 85–91.
12. Kamal, S., Jayaganthan, R. and Prakash, S. (2009). High temperature oxidation studies of detonation-gun-sprayed Cr₃C₂-NiCr coating on Fe- and Ni-based superalloys in air under cyclic condition at 900 °C., *Journal of Alloys and Compounds*, **472**(Issues 1–2): 378–389.
13. Zhoua, W., Zhoua, K., Dengc, C., Zengc, K. and Lib, Y. (2016). Hot corrosion behaviour of HVOF-sprayed Cr₃C₂-NiCrMoNbAl coating, *Surface and Coatings Technology*, **225**: 85–91.
14. Oksa, M., Metsäjoki, J. and Kärki, J. (2015). Thermal spray coatings for high temperature corrosion protection in biomass co-fired boilers, *J. Therm. Spray Technol.*, **24**: 194–205.

Farklı Yörelerdeki Yabani Semizotu (*Portulaca Oleracea* L.) ile Kültür Ortamında Yetiştirilmiş Semizotunun *In Vitro* Antioksidatif Kapasitesinin Belirlenmesi

Muhammed Güngören¹, Sinan Saydam², Fikret Karataş^{2*}

¹Mardin Artuklu Üniversitesi, Sağlık Hizmetleri Meslek Yüksekokulu, Mardin

²Fırat Üniversitesi, Fen Fakültesi, Kimya Bölümü, 23119, Elazığ, Türkiye
fkaratas@firat.edu.tr

(Geliş/Received: 06.06.2017; Kabul/Accepted: 20.08.2017)

Özet

Bu çalışmada Elazığ, Diyarbakır, Mardin ve Batman'da doğal olarak yetişmiş olan yabani semizotu (*Portulaca Oleracea* L.) ile Elazığ'da kültür ortamında yetiştirilmiş semizotu (*Portulaca Oleracea* L.) bitki örneklerinin antioksidan aktiviteleri farklı yöntemler ile incelendi. Gölgede kurutulan bitkilerin su, etanol ve asetondeki ekstraktları alınarak her bir ekstraktın Toplam Fenolik Madde miktarı, DPPH radikal giderme aktivitesi, metal iyonları şelatlama kapasitesi ve H₂O₂ giderme aktivitesi tayin edildi. Analizler UV-Görünür bölge spektrofotometresi ile gerçekleştirildi. Gallik asit eşdeğeri (GAE mg/g) cinsinden toplam fenolik madde miktarının, aseton ekstraktında en yüksek, etanol ekstraktında ise en düşük ise olduğu gözlenmiştir. Aseton ekstraktındaki toplam fenolik madde miktarı, Diyarbakır örneğinde 8.38±0.62 mg/g GAE iken, kültür semizotunda ise 1.70±0.10 mg/g GAE olarak bulundu (p<0.005). Semizotu örneklerinin % DPPH giderme aktivitesinin kontrol grubuna göre düşük olduğu gözlemlendi (p<0.005). Üç farklı derişimde (0.2, 0.6 ve 1.0 mg/mL) % DPPH giderme aktivitesinin aseton, etanol ve su ekstraktlarında sırasıyla 3.28±0.48-56.24±1.98; 2.82±0.22-53.01±0.26; 1.64±0.46- 58.05±1.35 arasında oldukları gözlemlendi. Yine üç farklı derişimde (0.2, 0.6 ve 1.0 mg/mL) % metal şelatlama kapasitesi semizotu örneklerinin aseton, etanol ve su ekstraktlarında sırasıyla 0.61±0.07-34.11±1.30; 0.37±0.06-59.86±3.03; 3.98±0.26-87.61±2.41 arasında oldukları belirlendi. İki farklı derişimde (0.25 ve 0.40 mg/mL) % Hidrojen peroksit giderme aktivitesi semizotu örneklerinin aseton, etanol ve su ekstraktlarında sırasıyla 3.52±0.37-29.07±2.49; 2.03±0.18-35.78±3.12; 2.64±0.37-32.38±3.14 arasında oldukları gözlemlendi. Aseton ekstraktındaki % hidrojen peroksit giderme aktivitesi Diyarbakır örneğinde en yüksek iken, kültür örneğinde ise en düşük (16.22±0.85) olduğu belirlendi (p<0.005). Farklı şehir ve kültür Semizotu örneklerinde antioksidan kapasitenin farklı olduğu gözlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Semizotu, *Portulaca Oleracea* L., Toplam Fenolik Madde, DPPH radikal giderme aktivitesi, H₂O₂ giderme aktivitesi, Metal şelatlama kapasitesi.

In-Vitro Determination of Antioksidative Capacity of Culturaly Grown and Wild Purslane (*Portulaca Oleracea* L.) from Different Regions

Abstract

In this work, antioxidant activity of purslane (*Portula Oleracea* L.) grown in four different regions, Elazığ, In this work, antioxidant activity of purslane (*Portula Oleracea* L.) grown in four different regions, Elazığ, Diyarbakır, Mardin Batman, and cultivated in Elazığ were studied antioxidant properties of samples analysed by different methods and results were compared. All the samples were collected fresh and dried under shed. Then the extract of (water, ethanol and acetone) investigated for the total phenolic substance, DPPH scavenging activity, H₂O₂ scavenging activity and metal chalets capacity. Analysis were performed by UV-Visible spectrophotometer. It was found that, the amount of total phenolic compound Gallic acid equivalent (GAE mg/g) is the least in ethanol extract of purslane the highest in acetone extract. While, the amount of total phenolic compound is 8.38 ± 0.62 in Diyarbakır samples and 1.70 ± 0.10 GAE mg/g found culturaly grown in Elazığ (p<0.005). Percentage of DPPH scavenging activity of the purslanes was observed to be lower than the control group (p <0.005). In three different DPPH concentration (0.2, 0.6 and 1.0 mg/mL), percentage of DPPH scavenging activities were found to be in the range of 3.28 ± 0.48-56.24 ± 1.98; 2.82 ± 0.22-53.01 ± 0.26; 1.64 ± 0.46- 58.05 ± 1.35 for acetone, ethanol and water extrats respectively. In three different concentrations (0.2, 0.6 and 1.0 mg/mL), percentage of metal chaleting

capacity were found to be in the range 0.61 ± 0.07 - 34.11 ± 1.30 ; 0.37 ± 0.06 - 59.86 ± 3.03 ; 3.98 ± 0.26 - 87.61 ± 2.41 for acetone, ethanol and water extrats respectively. In two different concentrations (0.25 and 0.40 mg/mL), percentage of H₂O₂ scavenging activities were found to be in the range of 3.52 ± 0.37 - 29.07 ± 2.49 ; 2.03 ± 0.18 - 35.78 ± 3.12 ; 2.64 ± 0.37 - 32.38 ± 3.14 for acetone, ethanol and water extrats respectively. The percentage of H₂O₂ scavenging activities in acetone extract are in highest in Diyarbakır on the other hand least in Culture samples (p<0.005). It was found that purslane grown in different region has different antioxidant capacities.

Keywords: Purslane, *Portula Oleracea L.*, Total phenolic substance, DPPH scavenging activity, H₂O₂ scavenging activity, metal chelating capacity.

1. Giriş

Semizotu (*Portulaca oleracea L.*), semizotugiller (*Portulacaceae*) familyasından yıllık bir sebzedir. İngilizce’ de purslane, purslave, pursley, pusley isimleri ile anılmaktadır [1]. Hindistan semizotunun ilk ortaya çıktığı yer olarak tahmin edilmekte olup, Himalaya dağları, İran, güney Rusya ve Anadolu’da anavatanı olarak bilinmektedir [2, 3]. Antik Yunanistan’da ateşlenme, kadın hastalıkları, mide ağrıları, hemoroid ve yara iyileştirmedeki kullanımından dolayı, tıpta kullanılabilecek önemli bir bitki olarak görülmüştür [4]. Semizotu Çin kültüründe, sadece yenilebilen bir bitki değil, aynı zamanda geleneksel, tıp alanında kullanılan bir bitki olup, kanlı dizanteri, egzama, yılanık, yılan ve böcek ısırıklarında etkili olduğu vurgulanmıştır [5]. Birleşik Arap Emirlikleri, Hindistan ve Pakistan’da semizotu diüretik, kas gevşetici, antipiretik, anti paraziter, inflamasyon giderici ve yara iyileştirici olarak kullanılmaktadır ve semizotu ekstraktının ağrı kesici, inflamasyon giderici ve kas gevşetici etkileri deneylerle ispatlanmıştır [6-8]. Birçok sebze gibi semizotu içerdikleri bazı kimyasal bileşiklerden dolayı kanser, kalp damar, şeker, yüksek tansiyon ve ülser gibi birçok hastalıkların önlenmesinde etkilidirler. Bunlar arasında biyoflavanoidler, fenoller, tiyoller, indoller, glukozinolatlar ve organik kükürtlü bileşikler sayılabilir [9]. Taze semizotu yapraklarında protein, karbonhidrat, lif, E vitamini, C vitamini, α -tokoferol asit, askorbik asit, beta-karoten ve glutatyon bulunduğu bildirilmiştir [10, 11]. Kardiyovasküler sistem rahatsızlıklarının yanında semizotunun, beyin gelişimine yardımcı olduğu, hastalıklara karşı direnç gösterme ve çocuk doğum ağırlığı gibi etkileri olan, doymamış esansiyel yağ asitlerince zengin bir sebze olduğu belirtilmiştir [12]. Semizotunun % 0.25 noradrenalin içerdiği, aynı zamanda vitaminler, mineraller (fosfor,

potasyum, kalsiyum, kükürt, sodyum, demir, mangan, bakır, çinko ve magnezyum) ve doymamış yağ asitleri (özellikle omega-3) bakımından zengin olduğu bildirilmiştir [4, 13]. İçerdiği fenolik maddelerin serbest oksijen radikallerini yok etme, demir ve bakır şelatlama, α -tokoferol rejenerasyonu gibi reaksiyonlarda yer aldığı bildirilmiştir [14, 15]. Semizotunun sulu ekstraktının yüksek fenolik, flavonoid ve antosiyanin, antioksidan etkisi gösterebileceği söylenmektedir. Semizotunun kolay ulaşılabilir ve doğal bir antioksidan kaynağı olabileceği bildirilmektedir [16]. Semizotu binlerce yıldan beri sağlık açısından değerlendirilen bir bitki olup, antioksidan, vitamin, mineral, omega-3 yağ asitleri, karbonhidrat, protein ve lif açısından oldukça zengin ve önemli bir bitki olduğu rapor edilmiştir. Dünya’nın pek çok bölgesinde yabani ot olarak yetişmektedir. Afrika, Güney Avrupa, Akdeniz Ülkeleri, Asya ve Avustralya’da yerli halklar tarafından farklı şekillerde kullanılmaktadır [17]. Bilindiği üzere bitkilerin doğal ve kültür türleri, toprak, iklim şartları, rakım gibi faktörler total antioksidan kapasiteyi etkileyebilmektedir. Türkiye’ de özellikle Ege bölgesinde semizotu üzerinde çalışmalar yapılmış, fakat Doğu ve Güney Doğu Anadolu bölgelerinde fazla çalışmaya rastlanılmamıştır. Bu çalışmada da, Doğu ve Güneydoğu Anadolu bölgesinde doğal olarak yetişen ve kültür semizotu örneklerinde toplam antioksidan kapasitenin tayin edilmesi ve birbirleri ile karşılaştırmaları amaçlanmıştır.

2. Materyal ve Metot

2.1. Bitki örnekleri

Bu çalışmada farklı bölgelerde yetişmiş olan, semizotu (*Portulaca oleracea L.*) bitkilerinin antioksidan özelliklerini araştırmak üzere 28.08.2014 tarihinde Elazığ’ın Aksaray

mahallesinden, 30.08.2014'de Diyarbakır'ın Hevsel bahçelerinden, 03.09.2014'de Mardin'in Yeşilli belediyesinden ve 05.09.2014 tarihinde ise Batman'ın Bismil-Batman arası bölgeden yabani semizotu örnekleri toplandı. Toplanan örnekler Biyoloji bölümü öğretim üyesi Prof. Dr. Şemsettin CİVELEK tarafından teşhis edildi (Herbaryum No= 2007). Toplanmış örnekler temizlenerek ve çok kalın sap kısımlarından ayıklandı ve oda şartlarında gölgede kurutuldu. Analizlerde kullanılmak üzere cam kaplarda karanlıkta saklandı.

2.2. Ekstraktların hazırlanışı

Kurutularak hazırlanmış Semizotu örnekleri havanda ezilerek toz haline getirildi. Daha sonra su, aseton ve etanoldeki süspansiyonları hazırlandı. Su ekstraksiyonunda 1/20 oranı korunarak 10.0 g bitki örneği 200 mL kaynamakta olan destile su içerisinde 30 dk bekletildi [18]. Ekstraksiyon sonrası karışım 3 defa süzgeç kâğıdından süzüldü. Elde edilen ekstrakt 35°C'deki etüvde suyu uçuruluncaya kadar bekletildi. Etanol ve aseton ekstraksiyonunda ise yine 10'ar gram bitki örneği 200 mL çözücü ile oda şartlarında çalkalamalı su banyosunda 300 rpm'de 3.0 saat karıştırıldı [19]. Karışımlar, vakum uygulanarak önce süzgeç kâğıdından ardından ise Buchner hunisinden süzüldü. Süzüntülerin çözücüleri vakumlu evaporatör yardımıyla 35°C'de uçuruldu. Antioksidan aktivite deneyleri süresince çalışılacak konsantrasyonlar için su ile ekstrakt edilmiş örnekler yine destile suda, aseton ve etanol ekstraktları ise etanolde 2000 µg/mL konsantrasyona ulaşacak şekilde çözeltileri hazırlandı. Çalışılan tüm konsantrasyonlar bu stok çözeltilerden seyreltilerek hazırlandı. Örneklerden ekstrakte edilen ve çözücüsü uçurulan maddelerin miktar tayini için tartımı alındı.

2.3. Toplam Fenolik Madde (TPC) tayini

Semizotu örneklerinin su, etanol ve aseton ekstraktlarındaki toplam fenolik madde tayinleri Folin-Ciocalteu reaktifi (FCR) ile Singleton ve Rossi'ye göre ölçüldü [20]. Bitki ekstraktlarından hazırlanan 2000 µg/mL çözelti, su ve etanol ile 250, 500, 1000, 2000 µg/mL

konsantrasyonlarında hazırlandı. Aynı şekilde 50, 100, 200, 350, 500 µg/mL konsantrasyonda hazırlanan gallik asit çözeltilerine de FCR ile toplam fenolik madde tayini metodu uygulandı. Oluşturulan gallik asit çalışma grafiği yardımıyla örneklerdeki toplam fenolik madde miktarları µg gallik asit eşdeğeri (µg GAE/g ekstrakt) cinsinden hesaplandı.

2.4. DPPH radikali giderme aktivitesinin tayini

Serbest radikal yakalama aktivitesi deneyi 1,1-difenil-2-pikrilhidrazil (DPPH) radikali kullanılarak çalışıldı [21]. 200, 600, 1000 µg/mL konsantrasyonlarında hazırlanan ekstraktlardan ve standart çözeltilerden 1.0'er mL alınarak, 4.0 mL 0.1 mM DPPH (etanolde) çözeltisi eklendi. Vorteks işleminin ardından oda şartlarında ve ışısız ortamda 30 dakika bekletildi. 517 nm'de absorbansları okunarak kaydedildi. Kontrol grubu olarak Troloks, Bütillenmiş hidroksitoluen (BHT) ve Bütillenmiş hidroksianisol (BHA) kullanıldı. Örnek ve standart madde yerine 1.0 mL etanol kullanılarak ve aynı işlemlerden geçirilerek kontrol grubu da çalışıldı. DPPH radikali giderme aktivitesi % olarak hesaplandı.

$$\% \text{ DPPH Radikali Giderme Aktivitesi} = \frac{\text{Kontrolün Absorbansı} - \text{Örneğin absorbansı}}{\text{Kontrolün Absorbansı}} \times 100$$

2.5. Demir (II) iyonlarını şelatlama aktivitesinin tayini

Farklı konsantrasyonlardaki (200-600-1000 µg/mL) bitki ekstraktlarının Fe²⁺ iyonlarını bağlama kapasitesi Dinis ve ark. yöntemine göre çalışıldı [22]. Ekstrakt çözeltilerinin 1.0 mL'sine 3.7 mL destile su ve 100 µL 2.0 mM FeCl₂ çözeltisi ilave edildi. Oda şartlarında 30 dakika inkübasyonda bırakılıp sonrasında 200 µL 5.0 mM ferrozin çözeltisi eklendi ve vortekslenip 10 dakika dinlendirildi. Karışımların absorbans değerleri 562 nm'de ölçüldü. Kontrol, örnek yerine 1.0 mL deiyonize su kullanılarak hazırlandı ve aynı dalga boyunda çalışıldı. Standart olarak 200-1000 µg/mL aralığında farklı konsantrasyonlarda EDTA (Etilen diamin tetraasetikasit) çözeltileri kullanıldı.

$$\% \text{ Şelatlama aktivitesi} = \frac{\text{Kontrolün Absorbansı} - \text{Örneğin absorbansı}}{\text{Kontrolün Absorbansı}} \times 100$$

2.6. H₂O₂ giderme aktivitesinin tayini

Bütün bitki örneklerinin hidrojen peroksit giderme yeteneği Ruch ve ark. metoduna göre çalışıldı [23]. Ruch ve ark. göre, reaksiyon ortamına ilave edilen hidrojen peroksit çözeltisinin bitki ekstraktı tarafından bozunması 230 nm'deki absorbans değişimiyle izlenerek ölçüldü. 250 ve 400 µg/mL konsantrasyonlarda hazırlanan bitki ekstraktlarının 1.0 mL'sine 2.4 mL fosfat tamponu (0.1 M pH=7.4) ve 0.6 mL 40 mM H₂O₂ çözeltisi eklendi. Ardından her bir örnek için ayrı ayrı 1.0 mL örnek üzerine 4.0 mL fosfat tamponu eklenip H₂O₂ içermeyen kör numuneleri hazırlandı. Aynı işlemler örnek yerine standart madde kullanılarak tekrarlandı. 3.4 mL fosfat tamponu ve 0.6 mL 40 mM H₂O₂ çözeltisinden kontrol çözeltisi hazırlandı. Tüpler vortekslenerek oda şartlarında 30 dakika inkübasyona bırakıldı. Ardından 230 nm'de absorbansları ölçüldü. Aşağıda verilen denklemden faydalanılarak örneklerin H₂O₂ giderme etkinliği belirlendi.

$$\% \text{ Hidrojen Peroksit Giderme Aktivitesi} = \frac{\text{Kontrolün Absorbansı} - \text{Örneğin absorbansı}}{\text{Kontrolün Absorbansı}} \times 100$$

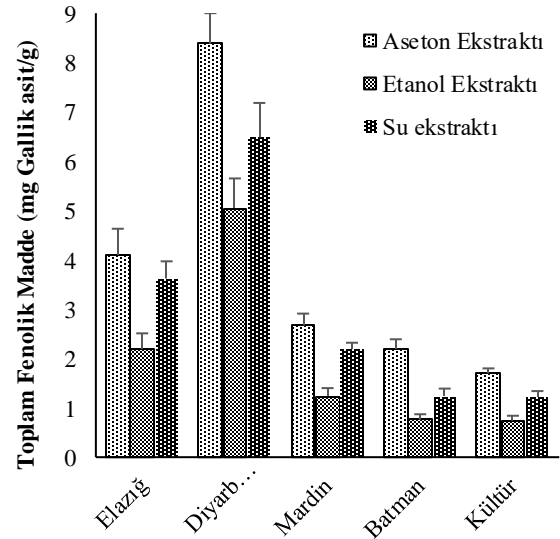
2.7. İstatistik analizi

Analizler, üç paralel halinde yürütüldü ve verilerin aritmetik ortalamaları ile standart sapmaları hesaplandı. İstatistik analizleri tek yönlü varyans analizi şeklinde (ANOVA) yapıldı (SPSS v15). *p* değeri %5'ten küçük olması (*p*<0.05) istatistiksel olarak anlamlı kabul edildi.

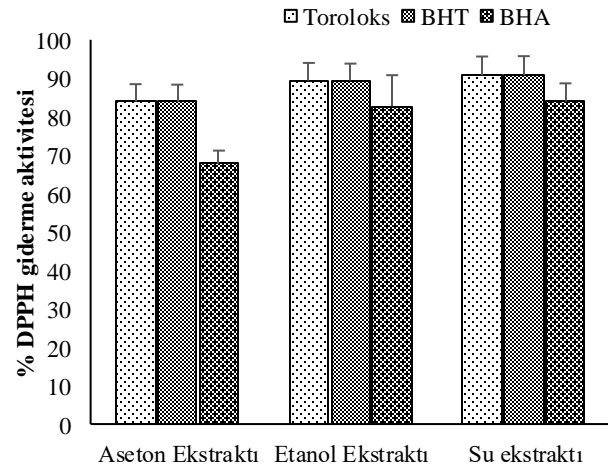
3. Bulgular

Farklı bölgelerde yetişmiş (Elazığ'ın Aksaray mahallesinden, Diyarbakır'ın Hevsel bahçelerinden, Mardin'in Yeşilli belediyesinden ve Batman'ın Bismil-Batman arası bölgeden) semizotu (*Portulaca oleracea L.*) bitkilerinin antioksidan özellikleri farklı metotlarla araştırıldı. Farklı şehirlere ait Semizotu örneklerinin Toplam Fenolik Madde miktarı mg Gallik asit/g cinsinden

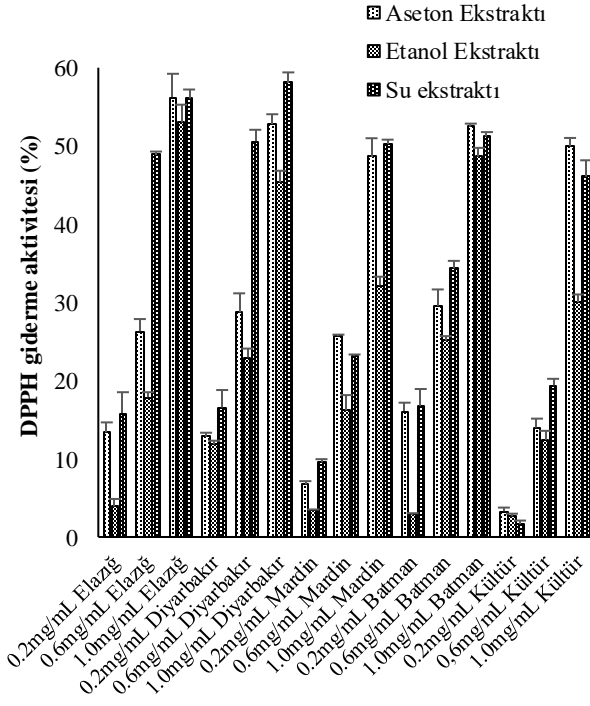
Şekil 1'de verilmiştir. Kontrol grubu olarak kullanılan Troloks, BHT ve BHA ile semizotu örneklerinin yüzde DPPH giderme değerleri Şekil 2 ve Şekil 3'de verilmiştir. Yine aynı semizotu örneklerine ait yüzde metal şelatlama kapasitesi değerleri Şekil 4'de, yüzde H₂O₂ giderme aktiviteleri de Şekil 5'de verilmiştir.



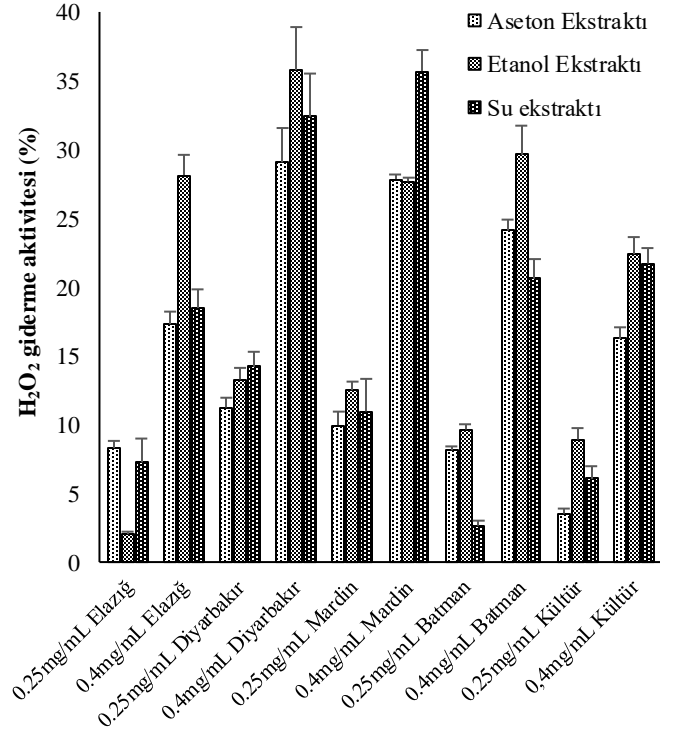
Şekil 1. Semizotu örneklerinin Toplam Fenolik Madde mg GAE/g ekstrakt



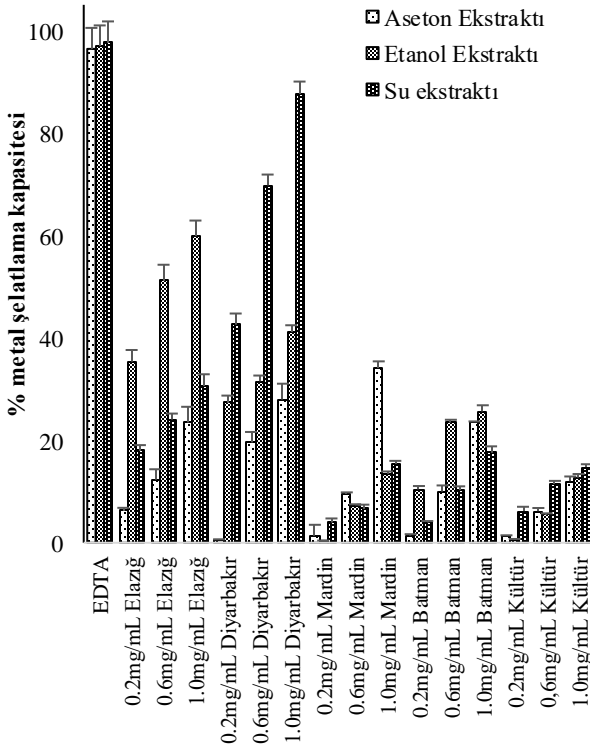
Şekil 2. Kontrol grubu olarak kullanılan Troloks, BHT ve BHA ait % DPPH giderme değerleri



Şekil 3. Farklı konsantrasyonlardaki semizotu örneklerin % DPPH giderme değerleri



Şekil 5. Farklı konsantrasyonlardaki semizotu örneklerin % H₂O₂ giderme aktiviteleri



Şekil 4. Farklı konsantrasyonlardaki semizotu örneklerin % metal şelatlama kapasitesi değerleri

4. Tartışma

Polifenolik bileşikler bitkilerin sekonder metabolitleridir. Bitkilerin içerdiği fenolik bileşikler ise primer antioksidan ve serbestradikal sonlandırıcı olarak davranmak gibi önemli özelliklere sahiptir [14]. Lim ve Qoah [24] semizotunun altı farklı kültürünün metanol ekstraktındaki toplam fenolik içeriğini 1.27- 4.78 mg GAE/100 g arasında olduğunu rapor etmişlerdir. Uyar ve ark. [25] semizotu örneklerinin su ekstraktlarında 1.32 mg/g GAE ekstrakt değeri bulmuşlardır. Aynı şekilde Andalwulan ve ark. [26] tarafından Endonezya'dan temin edilmiş örnekte etanol ile yapılan çalışmada 0.334 mg/g GAE ekstrakt değeri tespit edilmiştir. Amirul Alam ve ark. [27] oniki farklı semizotu üzerinde yaptıkları çalışmalarda 0.96 ile 9.12 arasında mg/g GAE değerlerini bulmuşlardır.

Biri kültür olmak üzere dört farklı ilde (Elazığ, Diyarbakır, Batman ve Mardin) yetişmiş olan beş farklı semizotu örneklerinin Gallik asit (GAE mg/g) cinsinden toplam fenolik madde

miktarları şu şekildedir. Semizotu örneklerinin su ekstraktlarında en düşük kültür örneğinde 1.70 ± 0.10 iken, en yüksek Diyarbakır 8.38 ± 0.62 GAE mg/g örneğinde olduğu gözlemlendi ($p < 0.005$). Etanol ekstraktlarında ise en düşük Batman örneğinde (0.76 ± 0.11) iken, en yüksek değer ise Diyarbakır örneğinde 5.05 ± 0.60 GAE mg/g olduğu belirlendi ($p < 0.005$). Aynı şekilde bu örneklerin aseton ekstraktlarındaki en düşük Batman 1.24 ± 0.15 iken en yüksek Diyarbakır örneğinde 6.48 ± 0.70 GAE mg/g olduğu gözlemlendi ($p < 0.005$). Sonuç olarak en yüksek GAE değerinin aseton ekstraktında ve Diyarbakır örneğinde fazla olduğu gözlemlenmiştir (Şekil 1). Bu durum örneklerdeki fenolik maddelerin aseton ortamında daha fazla çözülmüş olması ile açıklanabilir. Bulgularımızın literatür değerleri arasında oldukları söylenebilir. Doğal antioksidanlar içinde oldukça önemli olan bitkisel polifenol bileşenler yetiştirme ortamı, güneş, hava şartları, iklim hasat zamanı ve depolama şartları vb. birçok dış faktörden etkilenir. Ayrıca çözücü ve ekstraksiyon süreçlerindeki farklılıklar da, fenolik bileşiklerde gözlenen değerler arasındaki değişikliklerinden sorumludur [28].

Amirul Alam ve ark. [27] oniki farklı semizotu üzerinde $0.16-10$ mg/mL konsantrasyon aralığında yaptıkları çalışmalarda % inhibisyon değerlerini 41.25 ile 66.81 arasında bulmuşlar. Youssef ve Mokhtar [29] semizotu yapraklarında yaptıkları araştırmalarında en fazla % 52.23 değerini elde etmişlerdir. % DPPH giderme aktivitesinde kontrol grubu olarak seçilen Toroloks, BHT ve BHA'a ait sütun grafiği Şekil 2'de verilmiştir. Çalışmalarımızda kullandığımız semizotu örneklerinin üç farklı konsantrasyonda (0.2 , 0.6 ve 1.0 mg/mL) % DPPH giderme aktiviteleri şu şekildedir. 0.2 mg/mL konsantrasyonda su, etanol ve aseton ekstraktlarındaki % DPPH giderme aktiviteleri 1.64 ± 0.46 - 16.77 ± 2.15 ; 2.65 ± 0.33 - 11.85 ± 0.46 ve 3.28 ± 0.48 - 16.10 ± 1.07 arasında değişiklikleri gözlemlendi. 0.6 mg/mL konsantrasyonda su, etanol ve aseton ekstraktlarındaki % DPPH giderme aktiviteleri 19.38 ± 0.84 - 50.61 ± 0.70 ; 12.40 ± 1.17 - 25.10 ± 0.58 ve 13.99 ± 1.14 - 29.55 ± 2.10 arasında değişiklikleri gözlemlendi. 1.0 mg/mL konsantrasyonda su, etanol ve aseton ekstraktlarındaki % DPPH giderme aktiviteleri 46.07 ± 2.09 - 58.05 ± 1.35 ; 30.01 ± 1.0 - 53.01 ± 2.26

ve 48.59 ± 2.39 - 56.24 ± 2.98 arasında değişiklikleri gözlemlendi. Sonuç olarak en yüksek % DPPH giderme aktiviteleri değerlerinin aseton ekstraktında olduğu belirlendi. Aseton ekstraktındaki % DPPH giderme aktivitesinin Elazığ örneğinde en yüksek (56.24 ± 2.98) iken, Mardin örneğinde en düşük (48.59 ± 2.39) olduğu belirlendi ($p < 0.005$) (Şekil 3). Kontrol gruplarıyla semizotu örneklerinin % DPPH değerleri kıyaslanacak olursa anlamlı fark olduğu görülebilir ($p < 0.005$) (Şekil 2 ve Şekil 3). Genel olarak Elazığ, Diyarbakır, Batman örneklerinin % DPPH giderme aktivitelerinin Mardin ve Kültür ortamı örneklerine göre daha yüksek olduğu görülmüştür. Bulgularımızın literatür değerleri arasında olduğu görülmektedir.

Doğal bitki kaynaklarına ulaşmanın zor olduğu günümüzde birçok bitki kültür ortamında yetiştirilmektedir. Bu bitkilerden biri olan semizotunun toplam fenolik madde bakımından diğer örneklere göre biraz fakir olsa bile, % DPPH ve H_2O_2 giderme kapasiteleri bakımından diğer doğal semizotu örneklerine yakın oldukları Şekil 1, 3, 5'de rahatlıkla görülebilir.

Peksel ve ark. [16] yaptığı çalışmada $0.25-1.00$ mg/mL konsantrasyonda ekstraktların farklı inkübasyon sürelerinde verdikleri şelatlama aktivitesi % 10 ile % 50 arasında bulunmuştur. Yaptığımız çalışmada, üç farklı konsantrasyonda (0.2 , 0.6 ve 1.0 mg/mL) semizotu örneklerinin aseton, etanol ve su ekstraktlarında % metal şelatlama kapasitesi aşağıda verilmiştir. Semizotu örneklerinin 0.2 mg/mL konsantrasyonda su, etanol ve aseton ekstraktlarındaki % metal şelatlama kapasitelerinin 3.96 ± 0.79 - 42.57 ± 2.18 ; 0.37 ± 0.06 - 35.36 ± 2.27 ve 0.61 ± 0.07 - 6.21 ± 0.61 arasında değişiklikleri gözlemlendi. Aynı örneklerin 0.6 mg/mL konsantrasyonda su, etanol ve aseton ekstraktlarındaki % metal şelatlama kapasitelerinin 6.60 ± 0.84 - 69.75 ± 2.12 ; 5.45 ± 0.30 - 51.11 ± 3.16 ve 6.17 ± 0.62 - 19.59 ± 2.04 arasında değişiklikleri gözlemlendi. 1.0 mg/mL konsantrasyonda semizotu örneklerinin su, etanol ve aseton ekstraktlarındaki % metal şelatlama kapasitelerinin 14.79 ± 0.54 - 87.61 ± 2.41 ; 12.72 ± 0.70 - 59.86 ± 3.03 ve 12.02 ± 0.92 - 34.11 ± 1.30 arasında değişiklikleri gözlemlendi. Bu sonuçlardan en yüksek % metal şelatlama kapasitenin su ekstraktında olduğu görülmektedir. Bu durum metallerin sulu ekstrakta daha fazla

geçmiş olmaları ile açıklanabilir. Aseton ekstraktındaki % metal şelatlama kapasitesi Mardin örneğinde en yüksek (34.11±1.30) iken, Elazığ örneğinde en düşük (23.48±3.06) olduğu belirlendi (p<0.005) (Şekil 4). Bulgularımızın literatür değerleri arasında olduğu da görülmektedir. Üç farklı derişimde, su, etanol ve aseton ekstraktlarındaki % metal şelatlama kapasitesi Şekil 3’de görüleceği üzere Elazığ ve Diyarbakır’da yetişmiş semizotu örneklerinde yüksek iken, Mardin, Batman ve kültür örneklerinde ise oldukça düşük olduğu görülmektedir.

Peksel ve ark. [16] yaptığı çalışmada 20-100 µg/mL konsantrasyonlarda çözeltiler kullanılmış ve su ekstraktında 0.1 mg/mL derişimli çözeltilinin hidrojen peroksit (H₂O₂) giderme aktivitesi % 15 olarak belirtilmiştir. Semizotu örneklerinin iki farklı konsantrasyonda (0.25 ve 0.40 mg/mL) % H₂O₂ giderme aktivitesi aşağıda verilmiştir. 0.25 mg/mL konsantrasyonunda semizotu örneklerinin su, etanol ve aseton ekstraktlarında sırasıyla 2.64±0.37 - 14.19±1.10; 2.03±0.18 - 13.28±0.84 ve 3.52±0.37 - 11.24±0.71 arasında oldukları gözlemlendi. 0.40 mg/mL konsantrasyondaki % H₂O₂ giderme aktiviteleri su, etanol ve aseton ekstraktlarında sırasıyla 18.48±1.35-32.28±3.14; 22.39±1.24- 35.78±3.12 ve 16.22±0.85-29.07±2.49 arasında oldukları gözlenmiştir. Bu sonuçlardan etanol ekstraktındaki % H₂O₂ giderme aktivitesi daha yüksek olduğu belirlenmiştir. Bu durum H₂O₂ ile reaksiyona giren reaktantların etanolde daha fazla çözülmüş olması ile açıklanabilir. % H₂O₂ giderme aktivitesi Diyarbakır örneğinde en yüksek (29.07±2.49) iken, kültür örneğinde ise en düşük (16.22±0.85) olduğu belirlendi (p<0.005) (Şekil 5).

5. Sonuç

Çalışılan bitkilerin ekstrakte edilebilen toplam fenolik bileşik içerikleri karşılaştırıldığında; asetonunda en yüksek etanolde ise en düşük miktarlar tespit edilmiştir. Ayrıca farklı yöreler karşılaştırıldığında, toplam fenolik madde miktarı büyükten küçüğe sıralanacak olursa Diyarbakır, Elazığ, Mardin, Batman ve Kültür şeklinde bir sıralama söz konusu olabilir. % metal şelatlama kapasitesi açısından ise Diyarbakır, Elazığ, Batman, Mardin ve kültür

semizotu şeklinde sıralama mümkündür. Doğal ortamlarda yetişen semizotu için tüm şartlar göz önüne alınarak, endüstriyel amaçlı kültür ortamında semizotu yetiştirilmesinin daha uygun olabileceği düşünülebilir. Ölçülen bu parametreler arasındaki farklılık ise bu semizotunun yetiştirildiği bölgenin stres faktörlerine (rakım, rüzgâr, tuz, susuzluk ve ağır metal gibi) yetiştirme ortamı ve hasat süresinden kaynaklanmış olabilir.

6. Teşekkür

Bu çalışma FÜBAB tarafından FF.13.30 Proje numarası ile desteklenmiştir. Bu destekten dolayı FÜBAB’a teşekkür ederiz.

7. Kaynaklar

1. Hernandez Bermejo J. E. and Leon J. (Author). (1994). FAO Plant Production and Protection Series. No:26. ISBN 92-5-103217-3. 10.
2. Vural, H., Eşiyok, D. ve Duman, İ. (2000). Kültür Sebzeleri (Sebze Yetiştirme). Ege Üniversitesi Basımevi. Bornova. İzmir. 414- 417.
3. Günay, A. (2005). *Sebze Yetiştiriciliği*. Cilt 2. İzmir. s. 155-157.
4. Dweck, A.C. (2001). Purslane (Portulaca oleracea L.) the global panacea. *Dweck Data Personel Care Magazine*. 2(4): 7-15.
5. Xu, X., Yu, L. and Chen, G. (2006). Determination of flavonoids in Portulaca oleracea L. by capillary electrophoresis with electrochemical detection. *J. Pharm. Biomed. Anal.*, 41: 493-499.
6. Okwuasaba, F., Ejike, C. and Parry, O. (1986). Skeletal Muscle Relaxant, Properties of the Aqueous Extract of Portulaca oleracea. *J. Ethnopharmacol.*, 17: 139-160.
7. Chan, K., Islam, M.W., Kamil, M., Radhakrishnan, R., Zakaria, M.N.M., Habibullah, M. and Attas, A. (2000). The analgesic and anti-inflammatory effects of Portulaca oleracea L. subsp. Sativa (Haw.) *Celak. J. Ethnopharmacol.*, 73: 445-451.
8. Radhakrishnan, R., Zakaria, M.N.M., Islam, M.W., Chen, H.B., Kamil, M., Chan, K. and Al-Attas, A. (2001). Neuropharmacological actions of Portulaca oleracea L v. Sativa (Hawk). *J. Ethnopharmacol.*, 76: 171-176.
9. Dillard, C.J. and German, J.B. (2000). Phytochemicals: Nutraceuticals and Human Health. *J. Sci. Food. Agric.* 80: 1744-1756.
10. Simopoulos, A.P., Norman, H.A. and Gillaspay, J.E. (1995). Purslane in human nutrition and its potential for world agriculture. *World Rev. Nutr. Diet.*, 77: 47-74.

11. Odhav, B., Beekrum, S., Akula, U. and Baijnath, H. (2007). Preliminary assessment of nutritional value of traditional leafy vegetables in KwaZulu-Natal., South Africa. *J. Food Compos. Anal.*, **20**: 430-435.
12. Palaniswamy, U.R., McAvoy, J.R. and Bible, B.B. (2001). Stage of Harvest and Polyunsaturated Essential Fatty Acid Concentrations in Purslane (*Portulaca oleracea* L.) Leaves. *J. Agric. Food Chem.*, **49**: 3490-3493.
13. Turan, M., Kordali, S., Zengin, H., Dursun, A. and Sezen, Y. (2003). Macro and micro mineral content of some wild edible leaves consumed in Eastern Anatolia. *Acta Agric. Scand.. Sect. B. Soil and Plant Sci.* **53**: 129-137.
14. Miller, N. and Luiz-Larrea, M. (2002). Flavonoids and other plant phenols in the diet: Their significance as antioxidants. *J. Nutr. Environ. Med.*, **12**: 39-51.
15. Ross, J. and Kasum, C. (2002). Dietary flavonoids: Bioavailability, metabolic effects and safety. *Annu. Rev. Nutr.*, **22**:19-34.
16. Peksel, A., Arisan-Ataç, I. and Yanardağ, R. (2006). Antioxidant Activities of Aqueous Extracts of Purslane (*Portulaca oleracea* L.). *Ital. J. Food Sci.* **18**(3):295-308.
17. Palaniswamy, U.R., McAvoy, R.J. and Bible, B.B. (2000). Omega-3 Fatty Acid Concentration in *Portulaca oleracea* is Altered by Nitrogen Source in Hydroponic Solution. *J. Amer. Soc. Hort. Sci.*, **125**(2):190-194.
18. Mata, A.T., Proença, C., Ferreira, A.R., Serralheiro, M.L.M., Nogueira, J.M.F. and Araujo, M.E.M. (2007). Antioxidant and antiacetylcholinesterase activities of five plants used as Portuguese food spices. *Food Chem.*, **103**:778-786.
19. Tawaha, K., Alali, F.Q., Charaibeh, M., Mohammad, M. and EL-Elimat, T. (2007). Antioxidant activity and total phenolic of selected Jordanian plant species. *Food Chem.*, **104**:1372-1378.
20. Singleton, V.L. and Rossi, J.A. (1965). Colorimetry of total phenolics with phosphomolybdic-phosphotungstic acid reagents. *Am. J. Enol. Vitic.*, **16**:144-158.
21. Blois, M.S. (1958). Antioxidant determinations by the use of stable free radical. *Nature*. **181**: 1199-1200.
22. Dinis, T.C.P., Maderia, V.M.C. and Almeida, L.M. (1994). Action of phenolic derivatives (acetaminophen, salicylate, and 5-aminosalicylate) assay inhibitors of membrane lipid peroxidation and assay peroxyl radical scavengers. *Arch. Biochem. Biophys.*, **315**(1):161-169.
23. Ruch, R.J., Cheng, S.J. and Klaunig, J.E. (1989). Prevention of cytotoxicity and inhibition of intracellular communication by antioxidant catechins isolated from Chinese green tea. *Carcinogenesis*. **10**(6):1003-1008.
24. Lim, Y.Y. and Quah, E.P.L. (2007). Antioxidant properties of different cultivars of *Portulaca oleracea*. *Food Chem.*, **103**:734-740.
25. Uyar, B.B., Karadağ, M.G., Şanher, N. ve Günyel, S. (2013). Toplumumuzda sıklıkla kullanılan bazı bitkilerin toplam fenolik madde miktarlarının saptanması. *Gıda*, **38**(1): 23-29.
26. Andarwulan, N., Ratna, B., Sandrasari, D.A., Bolling, B. ve Wijaya, H., 2010. Flavonoid content and antioxidant activity of vegetables from Indonesia. *Food Chem.*, **121**:1231-1235.
27. Alam, M.A., Juraimi, A.S., Rafii, M.Y., Hamid, A.A., Aslani, F. and Alam, M.Z. (2015). Effects of salinity and salinity-induced augmented bioactive compounds in purslane (*Portulaca oleracea* L.) for possible economical use. *Food Chem.*, **169**:439-447.
28. Heimler, D., Isolani, L., Vignolini, P., Tombelli, S. and Romani, A. (2007). Polyphenol content and antioxidative activity in some species of freshly consumed salads. *J. Agric. Food Chem.*, **55**:1724-1729.
29. Youssef, K.M. and Mokhtar, S.M. (2014.) Effect of drying methods on the antioxidant capacity, color and phytochemicals of *Portulaca oleracea* L. leaves. *J. Nutr. Food Sci.*, **4**:322-328.

Atık Mermer Tozu ve Cam Lif Katkılı Çimento Harçlarının Sülfat Etkisi Altındaki Mekanik ve Fiziksel Özelliklerinin İncelenmesi

Servet YILDIZ¹, Birsu ALİŞER², Oğuzhan KELEŞTEMUR^{1*}

¹Fırat Üniversitesi, Teknoloji Fakültesi, İnşaat Mühendisliği Bölümü, Elazığ, Türkiye.

²Fırat Üniversitesi, Teknik Eğitim Fakültesi, Yapı Eğitimi Bölümü, Elazığ, Türkiye.

*okelestemur@firat.edu.tr

(Geliş/Received: 16.06.2017; Kabul/Accepted: 13.07.2017)

Özet

Bu çalışmada, sülfat hücumuna maruz kalan atık mermer tozu ve cam lif katkı çimento harçlarının mekanik ve fiziksel özellikleri incelenmiştir. Bu amaçla 0.25 kg/m³, 0.50 kg/m³, 0.75 kg/m³ ve 1 kg/m³ cam lif içeren harç numunelerine filler malzemesi ile yer değiştirecek şekilde hacimce %10, %20, %30, %40 ve %50 oranlarında mermer tozu ilave edilmiştir. Elde edilen harç numuneleri %5'lik Na₂SO₄ çözeltisinde üç farklı kür şartına maruz bırakılmıştır. Numuneler üzerinde eğilmede çekme dayanımı, basınç dayanımı ve görünür porozite deneyleri gerçekleştirilerek, sülfat etkisi altındaki mekanik ve fiziksel değişimleri belirlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Atık mermer tozu, Cam lif, Harç, Sülfat etkisi.

Investigation of Mechanical and Physical Properties of the Cement Mortars with Waste Marble Dust and Glass Fiber Subjected to Sulphate Attack

Abstract

In this study, mechanical and physical properties of cement mortars with waste marble dust and glass fiber subjected to sulphate attack have been investigated. For this purpose, the marble dust was added by replacing with filler material at 10%, 20%, 30%, 40% and 50% ratios by volume to mortar samples containing 0.25 kg/m³, 0.50 kg/m³, 0.75 kg/m³ and 1 kg/m³ glass fiber. The obtained mortar samples have been subjected to three different curing conditions in a 5% Na₂SO₄ solution. The mechanical and physical changes of the samples under the sulphate attack have been determined by carrying out bending tensile strength, compressive strength and porosity tests on the samples.

Keywords: Waste marble dust, Glass fiber, Mortar, Sulphate effect.

1. Giriş

Doğal kaynakların daha az tüketilmesi, çevre kirliliğinin daha aza indirgenmesi ve enerji maliyetlerinin azaltılması amacıyla endüstriyel atık kullanımı gün geçtikçe daha fazla ilgi çeken bir konu olmaktadır. Atıklar çevre sorununun yanı sıra birçok durumda depolanma zorunluluğundan dolayı ilave maliyet getirmektedir. Bu nedenle, birçok atık içeriğine bakılmaksızın ortadan kaldırılmaya çalışılmaktadır. Ancak, atık malzemelerin de bir

değeri vardır ve atıklar katma değeri yüksek ürünlerin elde edilmesinde kullanılabilir [1].

Mermer fabrikalarından üretim atığı olarak ortaya çıkan tozların kullanılabilirliği endüstriyel açıdan kazanç olduğu kadar çevresel açıdan da bir sorunun giderilmesi anlamını taşımaktadır. Bu nedenle mermer atıklarının değerlendirilmesi konusunda bulunabilecek alternatifler, mermer fabrika işletmecilerine ve ülke ekonomisine kaynak sağlayacağı gibi bu fabrikaların çevre kirlenme özelliğini de tamamen ortadan kaldıracaktır [2].

Lifli betonlarda, bütün lif çeşitlerinde sağlanması gereken en önemli özellik liflerin beton içerisinde homojen olarak dağılması ve bu dağılımın beton karıştırıldıktan sonra da bozulmamasıdır. Üniform bir şekilde dağılan lifler, beton içerisinde oluşan çatlakları önlemekte ve çatlakların beton içerisinde ilerlemesini yavaşlatarak betonu daha dayanıklı hale getirdiği bilinmektedir. Bu özelliğinden dolayı lifli betonun özellikle çekme ve eğilme dayanımını artıran faktörler darbe etkisine karşı dayanımını da artırır [3].

Yer altı sularında, bazı killi topraklarda ve cürufu doldurulmuş arazilerde oldukça yüksek miktarda sodyum sülfat, kalsiyum sülfat, magnezyum sülfat ve potasyum sülfat gibi tuzlar bulunabilmektedir. Sertleşmiş betonun içerisine dışarıdan sızan sularla birlikte giren sülfatlar, betonun genişleşip çatlamasına yol açan kimyasal olayların gelişmesine neden olmaktadır. Sülfatların betonda yarattığı yıpratıcı etki, "sülfat hücumu" olarak adlandırılmaktadır. Sülfat hücumuna maruz kalan betonların yüzeyi, karakteristik olarak beyazımsı bir görünüm almaktadır. Sülfatların yıpratıcı etkisi, genel olarak beton blokların kenarından ve köşelerinden başlamaktadır. Daha sonra bu etki, betonun iç kısımlarına doğru yoğunlaşarak, beton yüzeyinin tabakalar halinde parçalanmasına neden olmaktadır [4].

Sodyum sülfat ve magnezyum sülfat iyonlarının sertleşmiş beton ile yaptıkları reaksiyonlar sonucu oluşan ürünlerin betonun hacimsel stabilitesini bozucu yönde etki yaptığını belirten araştırmalar literatürde mevcuttur [5-11].

Bu çalışmada, sülfat etkisine maruz bırakılmış atık mermer tozu ve cam lif takviyeli çimento harçlarının mekanik ve fiziksel özellikleri araştırılmıştır. Bu sayede lif takviyeli çimento harçlarına ilave edilen atık mermer tozunun sülfat hücumuna karşı etkisi belirlenmeye çalışılmıştır.

2. Malzeme ve Yöntem

2.1. Malzeme

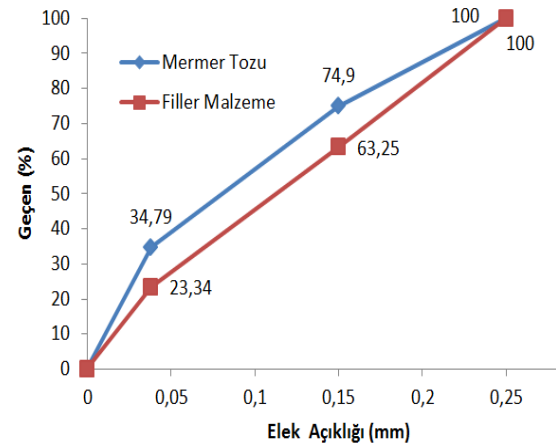
Deneylerde kullanılan agrega maksimum dane boyutu 4 mm olan Elazığ Palu yöresine ait yıkanmış dere agregasıdır. Kullanılan agreganın su emme miktarı %2 ve özgül ağırlığı 2.70 g/cm^3

tür. Kullanılan mermer tozu Elazığ Alacakaya Mermer ve Maden İşletmesi San. ve Tic. A.Ş. den temin edilmiştir. Kullanılan mermer tozunun fiziksel ve kimyasal özellikleri Tablo 1'de verilmiştir.

Tablo 1. Mermer tozunun özellikleri

Fiziksel Özellikler	
Mohs Sertliği	3.5-4
Shore Sertliği	54
Birim Hacim Ağırlığı (gr/cm^3)	2.70
Ağırlıkça Su Emme (%)	0.11
Görünür Gözeneklilik (%)	1.11
Kimyasal Özellikler	
SiO_2	14.25
Fe_2O_3	4.90
CaCO_3	57.4

Atık mermer tozu filler malzemesi ile yer değiştirecek şekilde harç numunelerine ilave edildiği için, her iki malzemeye ait granülometri eğrileri Şekil 1'de verilmiştir.



Şekil 1. Mermer tozu ve filler malzemenin granülometri eğrileri

Harç numunelerinin hazırlanmasında çimento olarak CEM I 42,5 N tipi çimento kullanılmıştır. Kullanılan bu çimentonun özellikleri Tablo 2'de verilmiştir.

Tablo 2. Çimentonun kimyasal ve fiziksel özellikleri
CEMI 42,5 N

Kimyasal Özellikler	Fiziksel Özellikler		
S(SiO ₂)	21.12	Yoğunluk(g/cm ³)	3.13
A(Al ₂ O ₃)	5.62	Özgül yüzey(cm ² /g)	3370
F(Fe ₂ O ₃)	3.24	Priz başlama süresi(dk)	168
C(CaO)	62.94	Priz bitiş süresi(dk)	258
MgO	2.73	Basınç Dayanımı	
SO ₃	2.30	2. gün(Mpa)	25.8
Na ₂ O	--	7. gün(Mpa)	41.8
K ₂ O	--	28. gün(Mpa)	50.7
Cl	0.009		
Kızdırma kaybı	1.78		

Lif takviyeli harç numunelerinin üretiminde Camelsan Sanayi A.Ş. tarafından üretilen ortalama 6 mm uzunluğundaki kırılmış cam lifler kullanılmıştır. Cam lifin özellikleri Tablo 3'de verilmiştir.

Tablo 3. Cam lifin özellikleri

Lif Boyu (mm)	6
Lif Çapı (µm)	13
Özgül Ağırlık (mg/m ³)	2.68
Elastisite Modülü (MPa)	72000
Çekme Mukavemeti (MPa)	1700

Ayrıca, harç karışımlarında 3. nesil beton ve harç katkısı Sika ViscoCrete Hi- Tech 30 akışkanlaştırıcı ve priz geciktirici katkı maddesi kullanılarak lif takviyesindeki artışa bağlı olarak meydana gelen işlenebilirlikteki azalmanın önüne geçilmiştir. Bu katkı maddesi üretici firma talimatlarına uygun olarak çimento ağırlığının %1 oranında harç numunelerine ilave edilmiştir. Karışım suyu olarak içilebilir şebeke suyu kullanılmıştır.

2.2. Yöntem

Numunelerin eğilme çekme dayanımı deneyini yapabilmek için 40x40x160 mm lik prizmatik harç numuneleri hazırlanmıştır.

Numuneler TS EN 196-1 de belirtilen harç karışım esaslarına uygun olarak hazırlanmıştır [12]. Tüm seriler için su/çimento oranı 0.50 olarak alınmıştır. Harç numunelerinin üretimi sırasında, kuru malzemeler ile birlikte karışım 0.25, 0.50, 0.75 ve 1 kg/m³ oranlarında cam lif ilave edilmiştir. Ayrıca, harç numunelerine filler malzemesi ile hacimce % 10, % 20, % 30, % 40 ve %50 oranlarında yer değiştirecek şekilde mermer tozu ilave edilmiştir. Harç numunelerinin hazırlanmasında kullanılan karışım oranları

Tablo 4'de verilmiştir. Tabloda yer alan numunelerin kodlanması yapılırken mermer tozu içeren numuneler için (MT), cam elyaf içeren numuneler içinde (CE) kodları kullanılmıştır.

Kalıplanan numuneler 24 saat sonunda kalıplardan çıkarılarak 28 günlük su kürüne tabi tutulmuştur. 28 günlük su kürünün ardından numuneler üç gruba ayrılmış ve her grup 150 gün boyunca farklı kür şartlarına maruz bırakılmıştır. Bahsedilen kür şartları; su kürü, sürekli sülfat kürü ve sülfatta ıslanma-kuruma çevrimli kürlerdir. Sülfat kürüne tabi tutulan numunelerde %5'lik sodyum sülfat (Na₂SO₄) kullanılmıştır.

Harç numunelerinin porozite tayini deneyi TS EN 772-4'e uygun olarak yapılmıştır [13]. Bu amaçla, numunelerin doymun yüzey kuru ağırlığı (W_{dyk}), su altındaki ağırlığı (W_{su}) ve etüv kurusu ağırlığı (W_{kuru}) belirlenmiş ve 1 numaralı denklem kullanılarak numunelerin porozite değerleri elde edilmiştir.

$$P = \frac{W_{dyk} - W_{kuru}}{W_{dyk} - W_{su}} \times 100 \quad (1)$$

Denklemden yer alan;

P = Porozite (%),

W_{dyk} = Numunelerin doymun yüzey kuru ağırlığı (kg),

W_{kuru} = Numunelerin etüv kurusu ağırlığı (kg),

W_{su} = Numunelerin su altındaki ağırlığı (kg).

Prizmatik harç numunelerinin eğilme çekme dayanımı deneyi ELE Autotest test cihazında yapılmıştır. Deney esnasında uygulanan yükleme hızı 0,05 N/sn olacak şekilde ayarlanmıştır.

40x40x160 mm boyutlarındaki örnekler üç noktalı eğilme deneyine tabi tutulduktan sonra, elde edilen 40x40x80 mm lik parçalar üzerinde basınç deneyi gerçekleştirilmiştir. Bu numuneler üzerinde gerçekleştirilen basınç deneyinde yükün uniform dağılımını sağlayabilmek amacıyla 40x40x40 mm lik çelik plaklar numunenin üst ve alt orta kısmına yerleştirilerek deneyler gerçekleştirilmiştir. Basınç dayanımlarının tespiti için ELE Autotest 3000 modelinde 3000 kN kapasiteli dijital göstergeli hidrolik pres kullanılmıştır.

Tablo 4. Harç numunelerinin karışım oranları (kg/m³)

SERİ	SERİNİN ADI	CAM LİF	MERMER TOZU	AGREGA (0-0,25)	AGREGA (0,25-4)	SU	ÇİMENTO	KATKI
1	CE0-MT0		0	407	1253,8	221,4	450	4,45
2	CE0-MT10		38,63	367	1253,8	221,4	450	4,45
3	CE0-MT20		77,25	325,4	1253,8	221,4	450	4,45
4	CE0-MT30	0	115,9	285,2	1253,8	221,4	450	4,45
5	CE0-MT40		154,5	243,6	1253,8	222,8	450	4,45
6	CE0-MT50		193,12	203,6	1253,8	222,8	450	4,45
7	CE0,25-MT0		0	407	1253,8	221,4	450	4,45
8	CE0,25-MT10		38,63	367	1253,8	221,4	450	4,45
9	CE0,25-MT20		77,25	325,4	1253,8	221,4	450	4,45
10	CE0,25-MT30	0,25	115,9	285,2	1253,8	221,4	450	4,45
11	CE0,25-MT40		154,5	243,6	1253,8	222,8	450	4,45
12	CE0,25-MT50		193,12	203,6	1253,8	222,8	450	4,45
13	CE0,5-MT0		0	407	1253,8	221,4	450	4,45
14	CE0,5-MT10		38,63	367	1253,8	221,4	450	4,45
15	CE0,5-MT20		77,25	325,4	1253,8	221,4	450	4,45
16	CE0,5-MT30	0,50	115,9	285,2	1253,8	221,4	450	4,45
17	CE0,5-MT40		154,5	243,6	1253,8	222,8	450	4,45
18	CE0,5-MT50		193,12	203,6	1253,8	222,8	450	4,45
19	CE0,75-MT0		0	407	1253,8	221,4	450	4,45
20	CE0,75-MT10		38,63	367	1253,8	221,4	450	4,45
21	CE0,75-MT20		77,25	325,4	1253,8	221,4	450	4,45
22	CE0,75-MT30	0,75	115,9	285,2	1253,8	221,4	450	4,45
23	CE0,75-MT40		154,5	243,6	1253,8	222,8	450	4,45
24	CE0,75-MT50		193,12	203,6	1253,8	222,8	450	4,45
25	CE1-MT0		0	407	1253,8	221,4	450	4,45
26	CE1-MT10		38,63	367	1253,8	221,4	450	4,45
27	CE1-MT20		77,25	325,4	1253,8	221,4	450	4,45
28	CE1-MT30	1	115,9	285,2	1253,8	221,4	450	4,45
29	CE1-MT40		154,5	243,6	1253,8	222,8	450	4,45
30	CE1-MT50		193,12	203,6	1253,8	222,8	450	4,45

3. Bulgular ve Tartışma

3.1. Görünür porozite deneyi sonuçları

Harç numuneleri üzerinde gerçekleştirilen porozite deneyi neticesinde elde edilen veriler Şekil 2'de gösterilmiştir. Şekilden görüleceği üzere 3 farklı kür şartında da mermer tozu oranının artışına bağlı olarak porozite değerleri düşmüştür. Porozite değerlerindeki bu düşüş Şekil 1'de ki granülometri eğrilerinden de anlaşılacağı üzere mermer tozunun filler malzemeye göre çok daha ince olması nedeniyle boşlukları doldurmasından kaynaklanmaktadır.

Mermer tozunun aksine cam lif oranındaki artışa bağlı olarak harç numunelerinin porozite değerleri artmıştır. Bu durum Şekil 3'de ki taramalı elektron mikroskobu resminden de görüleceği üzere cam liflerin harç içerisinde yer yer toplanarak boşluklara yol açmasından kaynaklanmaktadır. Ayrıca, lif takviyeli harç numunelerinin porozite düşüşüne yol açan nedenlerden bir diğeri ise numunelere ilave edilen cam liflerin harç ile yeterince aderans sağlayamaması neticesinde oluşan boşluklardır. Şekil 3'de görülen cam liflerin üzerinde herhangi

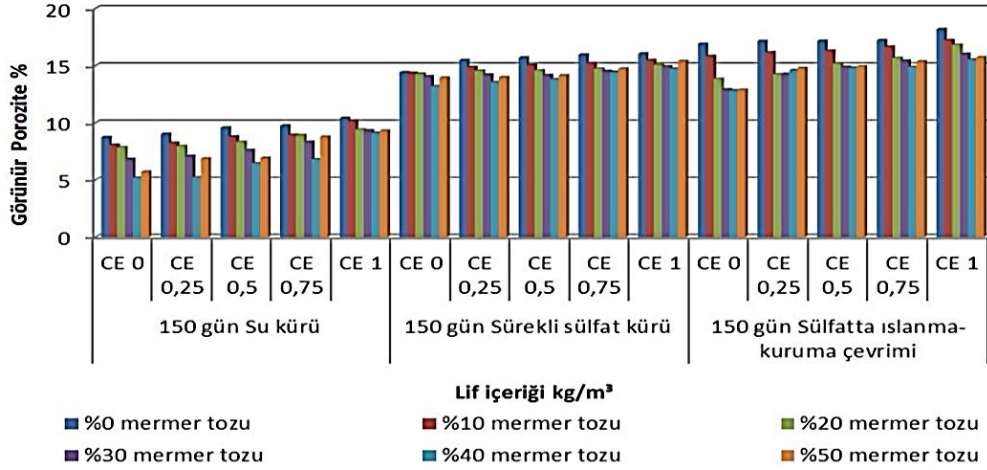
bir harç kalıntısının olmaması harç ile arasında yeterince aderans olmadığı bir göstergesidir.

Sülfat çözeltisinde ıslanma-kuruma çevrimine maruz kalan numuneler diğer numunelere göre daha yüksek porozite değerlerine sahiptir. Bu durum, ıslanma-kuruma çevrimlerinde kuruma esnasında harç numunelerinde meydana gelen büzülme neticesinde mikro çatlakların oluşması ve oluşan bu çatlaklardan ıslanma esnasında daha fazla sülfatın numune bünyesine girerek daha fazla etrenjit oluşumuna bağlı olarak zarar vermesinden kaynaklanmaktadır.

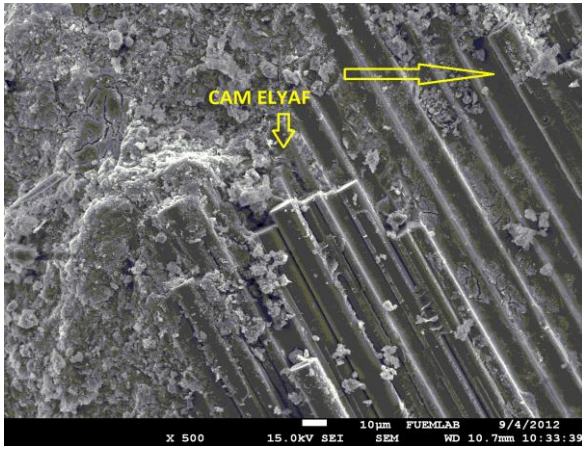
3.2. Eğilmede çekme dayanımı deneyi sonuçları

Prizmatik harç numuneleri üzerinde gerçekleştirilen eğilmede çekme dayanımı deneyi sonuçları Şekil 4'de gösterilmiştir. Şekilden görüleceği üzere cam lif oranındaki artışa bağlı olarak harç numunelerinin çekme dayanımlarında artış gözlenmiştir. Bu durum, ilave edilen cam liflerin harç içerisinde oluşacak olan çatlakları önlemesinden ve oluşan çatlakların harç içerisinde ilerlemesini

yavaşlatmasından kaynaklanmaktadır. mevcuttur [14, 15].
Literatürde bu sonucu destekleyen çalışmalar



Şekil 2. Harç numunelerinin görünür porozite deneyi sonuçları



Şekil 3. Harç numunelerindeki cam liflerin görüntüsü

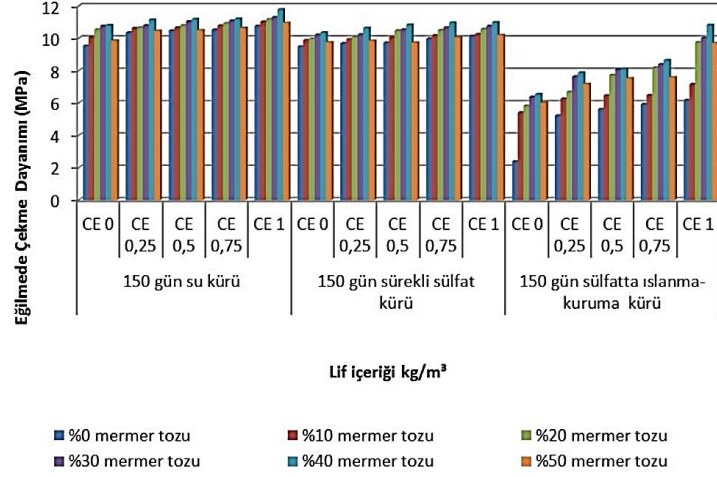
Harç numunelerine ilave edilen %40 mermer tozu oranına kadar çekme dayanımlarında artışın meydana geldiği ancak mermer tozu için optimum değer olan bu orandan sonra numunelerin çekme dayanımlarında bir miktar düşüş meydana geldiği Şekil 4'den görülmektedir. Mermer tozunun filler malzemeye göre daha ince olması boşlukları doldurmasına yol açarak çekme dayanımında artışa yol açmıştır.

Ancak, mermer tozunun filler malzemeye göre daha ince olması dayanımının da düşük olmasına neden olacağı için optimum değerden sonra harç numunelerinin çekme dayanımında düşüşe neden olmuştur.

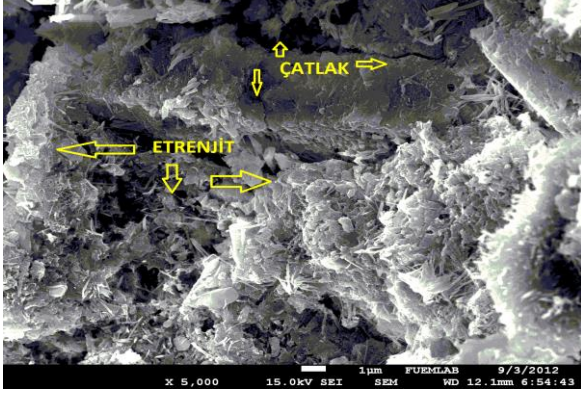
Sülfat etkisine maruz kalan harç numunelerinde çekme dayanımının düştüğü Şekil 4'den açıkça görülmektedir. Sülfat

çözeltisinin numunenin bünyesine girmesiyle birlikte hidrasyon ürünü olan kalsiyum alümino monosülfhidrat (C4ASH12) larm etrenjite (C6AS3H32) dönüşmesi neticesinde meydana gelen yaklaşık %227'lik hacim artışı harç numunelerinde çatlaklara yol açarak dayanımını ve dayanıklılığını düşürmektedir. Sülfat hücumu sonucu oluşan etrenjitler ve çatlaklar Şekil 5'de yer alan taramalı elektron mikroskobu resminde görülmektedir. Şekil 4 incelendiğinde, sülfat çözeltisinde ıslanma-kuruma çevrimine maruz kalan harç numunelerinde daha fazla miktarda çekme dayanımı kaybının meydana geldiği görülmektedir. Bu durum, porozite deneyi sonuçlarını destekler niteliktedir. Sülfat çözeltisinde ıslanma-kuruma çevrimine maruz kalan numunelerin sürekli sülfat çözeltisinde bekletilen numunelere göre daha fazla hasar gördüğü Alişer ve diğ. tarafından yapılan bir başka çalışmada da belirtilmiştir [16]. Mermer tozunun ilavesi harç numunelerindeki boşlukları doldurarak sülfat girişinin azalmasına buna bağlı olarak da dayanımın artmasına yol açmıştır.

Ayrıca, sülfat çözeltisinde ıslanma-kuruma çevrimine maruz kalan harç numunelerinden farklı olarak sürekli sülfat etkisine maruz kalan harç numuneleri içerisindeki cam liflerin zamanla sülfattan etkilenerek liflerin üzerinde boşlukların oluştuğu da Alişer ve diğ. tarafından bildirilmiştir [16].



Şekil 4. Harç numunelerinin eğilmede çekme dayanımı deneyi sonuçları



Şekil 5. Harç numunelerindeki etrenjitlerin görüntüsü

3.3. Basınç dayanımı deneyi sonuçları

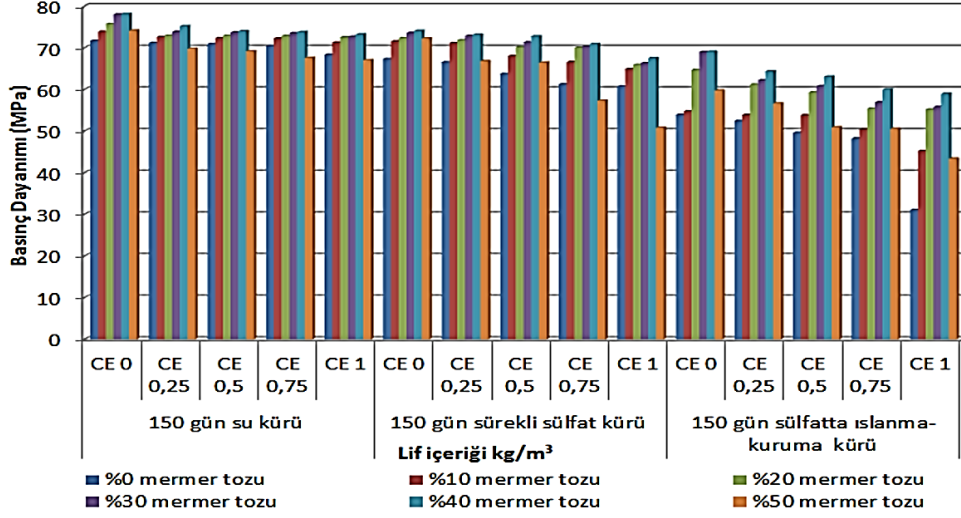
Harç numuneleri üzerinde gerçekleştirilen basınç deneyi sonrası elde edilen veriler Şekil 6'da gösterilmiştir. Şekilden görüleceği üzere, cam lif oranındaki artışa bağlı olarak basınç dayanımlarında bir miktar düşüş meydana gelmiştir. Bu durum daha öncede belirtildiği gibi cam liflerin harç ile yeterince aderans sağlayamaması ve yer yer topaklanarak boşluk oluşturmasından kaynaklanmaktadır.

Mermer tozu ilaveli harç numunelerinin basınç dayanımı değerleri ile eğilmede çekme dayanımı değerleri birbiri ile benzer değişimler göstermiştir. Şekil 6'dan görüleceği üzere, % 40 mermer tozu ilavesine kadar harç numunelerinin basınç dayanımlarında artış meydana gelirken daha fazla miktarda mermer tozu ilavesi ile basınç dayanımlarında bir miktar düşüş meydana gelmiştir. Sülfata maruz harç numunelerinde

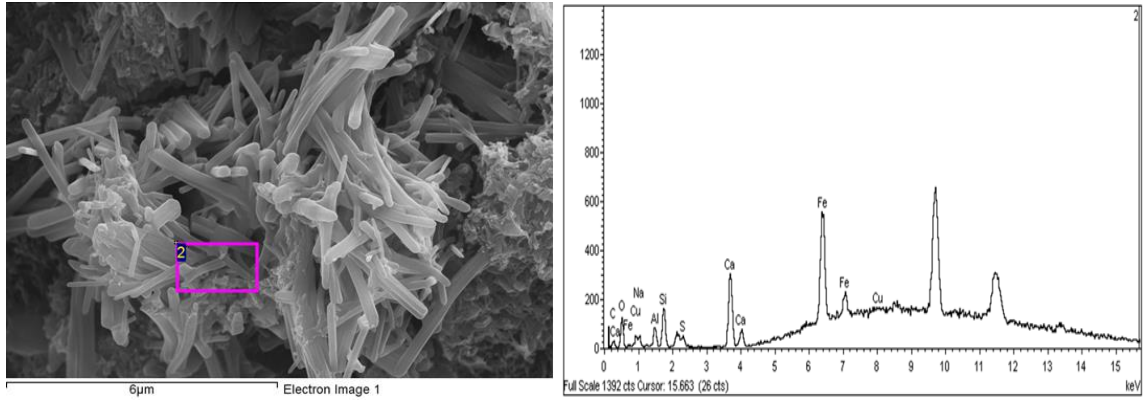
mermer tozu kullanımı dayanım kaybının daha az meydana gelmesine yol açmıştır.

Bu durum, filler malzemeye göre daha ince olan mermer tozunun boşlukları doldurarak harç numunelerinin daha az sülfat hücumuna maruz kalmasından kaynaklanmaktadır.

Şekil 6' incelendiğinde, 150 gün sürekli sülfat çözeltisinde kalan harç numunelerinin basınç dayanımı değerlerinin sürekli su kürüne tabi tutulan numunelerden daha düşük olduğu görülmektedir. Bunun nedeni, sürekli sülfat etkisi altında kalan numunelerin bünyesine giren sülfat iyonlarının etrenjit oluşumuna yol açmasıdır. Benzer bir sonuç Güneysi ve arkadaşları tarafından yapılan bir çalışmada da elde edilmiştir [17]. Harç numuneleri içerisinde oluşan etrenjite ait taramalı elektron mikroskop resmi ve etrenjitin bulunduğu bölgeden alınan EDX (Enerji Dağılımlı X-Işınları Analizi) sonuçları Şekil 7'de görülmektedir. Şekil 7'de görülen etrenjit oluşumu sürekli sülfatta kür edilen numunelere kıyasla sülfatta ıslanma-kuruma çevrimine maruz kalan harç numunelerinde daha fazladır. Bunun nedeni daha önce de belirttiğimiz gibi kuruma esnasında harç numunelerinde meydana gelen büzülmeyle bağlı olarak oluşan mikro çatlaklardır. Oluşan bu mikro çatlaklardan harç bünyesine daha fazla sülfat girmesi neticesinde ise daha fazla etrenjit oluşumu meydana gelmiştir. Yazıcı tarafından yapılan bir çalışmada da, sülfatta ıslanma-kuruma çevrimine maruz bırakılan yüksek firm cürufu katkılı harç numunelerinin basınç dayanımının diğer numunelerden daha düşük çıkmış olması bulduğumuz bu sonucu desteklemektedir [18].



Şekil 6. Harç numunelerinin basınç dayanımı deneyi sonuçları



Şekil 7. Sülfat çözeltilisinde ıslanma-kuruma çevrimi sonrası oluşan etrenjit ve o bölgeden alınan EDX analizi

4. Sonuçlar

Atık mermer tozu ve cam lif katkılı çimento harçlarının sülfat hücumu sonrasında mekanik ve fiziksel özelliklerinde meydana gelen değişimleri belirleyebilmek amacıyla yapılan bu çalışmada elde edilen sonuçlar aşağıda özetlenmiştir.

- Farklı kür şartlarına maruz kalan harç numunelerinin tamamında mermer tozu oranındaki artışa bağlı olarak porozite değerlerinde düşüş meydana gelmiştir. Bu durum, filler malzemeye göre daha ince yapıya sahip olan mermer tozunun boşlukları doldurması ile izah edilebilir.
- Harç numunelerine ilave edilen cam lif miktarındaki artışa bağlı olarak porozite değerlerinde artış meydana gelmiştir. Bu

durum, cam lif ile harç arasında yeterli aderansın olmaması ve liflerin yer yer toplanarak boşluklar oluşturmasının bir sonucudur.

- Sülfat çözeltilisinde ıslanma-kuruma çevrimine maruz kalan numuneler diğer numunelere göre daha yüksek porozite değerlerine sahip olmuşlardır. Bunun nedeni, ıslanma-kuruma çevrimlerine maruz kalan harç numunelerinde kuruma esnasında meydana gelen büzülme neticesinde mikro çatlakların oluşması ve oluşan bu çatlaklardan ıslanma esnasında daha fazla sülfatın numune bünyesine girerek hasar vermesidir.
- Tüm serilerde cam lif oranındaki artışa bağlı olarak harç numunelerinin çekme dayanımlarında artış meydana gelmiştir. Cam

- liflerin harç içerisinde oluşacak olan çatlakları önlemesi ve oluşan çatlakların harç içerisinde ilerlemesini yavaşlatması numunelerdeki çekme dayanımının yüksek çıkmasının nedenidir.
- % 40 oranına kadar mermer tozu ilavesi harç numunelerinin çekme dayanımlarını artırmıştır. Daha fazla miktarda mermer tozu ilavesi ise çekme dayanımında düşüşe yol açmıştır. Çekme dayanımındaki artış mermer tozunun boşlukları doldurmasından kaynaklanmaktadır. Ancak, mermer tozunun filler malzemeye göre daha ince olması nedeniyle mukavemetinin azalması optimum değer olan % 40 oranından sonra harç numunelerinin çekme dayanımında düşüşe neden olmuştur.
 - Sülfat hücumu neticesinde harç numunelerinin çekme dayanımı düşmüştür. Sülfat çözeltisinin numunenin bünyesine girmesiyle birlikte oluşan etrenjitin hacim artışına yol açması harç numunelerinde çekme dayanımının düşmesine yol açmıştır.
 - Sülfat çözeltisinde ıslanma-kuruma çevrimine maruz kalan harç numunelerinde daha fazla miktarda çekme dayanımı kaybı meydana gelmiştir.
 - Harç numunelerinin basınç dayanımı değerleri ile çekme dayanımı değerleri benzer değişimler göstermiştir. Cam lif oranındaki artışa bağlı olarak basınç dayanımlarında da bir miktar düşüş meydana gelmiştir. Bu durum, yukarıda da belirtildiği gibi cam liflerin harç ile yeterince aderans sağlayamaması ve yer yer topraklanarak boşluklar oluşturmasından kaynaklanmaktadır.
 - Harç numunelerinin basınç dayanımı değerlerinde de % 40 mermer tozu ilavesine kadar artış meydana gelmiştir. Bu durum, mermer tozunun boşlukları doldurarak harç numunelerinin daha az sülfat hücumuna maruz kalmasının bir sonucudur. Filler malzemeye oranla yük taşıma kapasitesi daha az olan mermer tozunun optimum değer olan % 40'dan fazla kullanımı numunelerin basınç dayanımında düşüşe yol açmıştır.
 - 150 gün sürekli sülfat çözeltisinde kalan harç numunelerinin basınç dayanımı değerleri sürekli su kürüne tabi tutulan numunelerden daha düşük olduğu belirlenmiştir. Bunun nedeni, sürekli sülfat etkisi altında kalan

numunelerin bünyesine giren sülfat iyonlarının etrenjit oluşumuna yol açmasıdır.

- Sürekli sülfatta kür edilen numunelere kıyasla sülfatta ıslanma-kuruma çevrimine maruz kalan harç numunelerinde daha fazla etrenjit oluştuğu için sülfatta ıslanma-kuruma çevrimine maruz kalan harç numunelerinin basınç dayanımı değerleri diğer numunelerden daha düşük çıkmıştır. Bu durum, kuruma esnasında harç numunelerinde meydana gelen büzülmeyle ilgili olarak oluşan mikro çatlaklar ve bu çatlaklardan giren sülfatın oluşturduğu etrenjitlerden kaynaklanmaktadır.
- Yapılan çalışma neticesinde, çekme dayanımını artırmak amacıyla cam lif takviye edilmiş harç numunelerinde filler malzeme ile hacimce % 40 oranına kadar yer değiştirecek şekilde mermer tozu kullanımının hem ekonomiklik hem de sülfat direnci bakımından olumlu kazanımlar sağlayacağı sonucuna varılmıştır.

5. Kaynaklar

1. Beycioğlu, A., Başyigit, C. ve Subaşı S. (2008). Endüstriyel atıkların inşaat sektöründe kullanımı ile geri kazanılması ve çevresel etkilerinin azaltılması, *Çevre Sorunları Sempozyumu, (14-17 Mayıs 2008)*, Kocaeli, 1386-1394.
2. Ceylan, H. (2000). Mermer fabrikalarındaki mermer toz atıklarının ekonomik olarak değerlendirilmesi. Yüksek Lisans Tezi, Maden Mühendisliği Anabilim Dalı, Isparta.
3. Kozak, M. (2003). Çelik lifli betonlar ve kullanım alanlarının araştırılması. *Süleyman Demirel Üniversitesi, Teknik Bilimler Dergisi*, **3(5)**:26-35
4. Erdoğan, Y.T. (2003). Beton, ODTÜ Yayıncılık, Ankara.
5. Karahan, O., Arı, K., Haktanır, T. ve Atış, C.D. (2003). Farklı portland çimentolu betonların sülfürik asitli ortamdaki dayanıklılığının karşılaştırılması. 5. *Ulusal Beton Kongresi, (1-3 Ekim 2003)*, İstanbul, 575-584.
6. Şahmaran, M., Kasap, Ö. ve Yaman İ.Ö. (2005). Tras ve uçucu kül katkı çimentoların sülfat etkisindeki performansları, 6. *Ulusal Beton Kongresi, (16-18 Kasım 2005)*, İstanbul, 201-208.
7. Uygunoğlu, T., Yücel, K.T. ve Yurtcu, Ş. (2006). Betonun zararlı ortamlardaki durumu: Yeraltı suyu etkisi, *Yapı Teknolojileri Elektronik Dergisi*, **1**: 29-35.
8. Rousan, R.A., Haddad, R. ve Al-Sa'di, K. (2013). Effect of sulfates on bond behavior between carbon fiber reinforced polymer sheets and concrete. *Materials & Design*, **43**: 237-248.

9. Ilıca, T. (2008). Farklı çimenterlerle üretilen betonlarda sülfat etkisi ve klorür geçirimsizliği. Yüksek Lisans Tezi. İstanbul Teknik Üniversitesi İnşaat Mühendisliği Anabilim Dalı, Yapı Mühendisliği Programı.
10. Canpolat, F. ve Yılmaz, K. (2002). Doğal zeolit ve uçucu kül katkı ve katkısız harçların sülfat dayanıklılığı. *Osmangazi Üniversitesi Müh. Mimarlık Fak. Dergisi*, **16(2)**: 11-24.
11. Postacıoğlu, B. (1986). Beton, Bağlayıcı Maddeler, Agregalar Cilt-1.
12. TS EN 196-1. (2002). Çimento deney metotları, Türk Standartları Enstitüsü.
13. TS EN 772-4, (2000). Tabii taş kagir birimlerin toplam ve görünen porozitesi ile boşluksuz ve boşluklu birim hacim kütlelerinin tayini, Türk Standartları Enstitüsü, Ankara.
14. Biricik, H., Gündüz, A.S., Çakır, Ö. ve Sarier, N. (2003). Doksan gün sülfat etkisinde kaldıktan sonra kalker ve silis dumanı katkı betonların bazı özellikleri. 5. *Ulusal Beton Kongresi*, (1-3 Ekim 2003), İstanbul, 493-502.
15. Muratoğlu, Y. (2009). Kendiliğinden yerleşen betonda farklı filler malzemelerin rötre üzerindeki etkilerinin araştırılması. Yüksek Lisans Tezi. Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yapı Eğitimi Anabilim Dalı.
16. Alişer, B., Yıldız, S. ve Keleştemur, O. (2016). Cam lif takviyeli çimento harçlarının sülfat direncine mermer tozu ilavesinin etkisi. *Fırat Üniv. Müh. Bil. Dergisi*, **28(2)**: 175-183.
17. Güneyisi, E., Gesoğlu, M. ve Mermerdaş, K. (2007). Metakaolin katkı betonların sülfat dayanıklılığının incelenmesi. 7. *Ulusal Beton Kongresi*, (28-30 Kasım 2007), İstanbul, 259-269.
18. Yazıcı, H. (2006). Yüksek fırın curufu katkı harçların sülfat dayanıklılığının incelenmesi. *DEU Mühendislik Fakültesi Fen Ve Mühendislik Dergisi*, **8(1)**: 51-58.

Keban Baraj Gölü'nde Yaşayan *Capoeta trutta* (Heckel, 1843)'da Otolit Biyometrisi-Balık Boyu İlişkisi

Yüksel DOĞAN, Dursun ŞEN

Fırat Üniversitesi Su Ürünleri Fakültesi, Elazığ
dsen@firat.edu.tr

(Geliş/Received: 05.07.2017; Kabul/Accepted: 20.08.2017)

Özet

Bu çalışmada, Kasım 2011-Aralık 2012 tarihleri arasında Elazığ Keban Baraj Gölü'nden yakalanan *Capoeta trutta* (Heckel, 1843) popülasyonuna ait 48 adet dişi ve 58 adet erkek bireyin otolit biyometrisi ile balık boyu arasındaki ilişki incelendi. Balık örneklerinin total boyları ± 1 mm hassasiyetli ölçme tahtasında ölçüldükten sonra eşey tespiti yapıldı. Her bir balığın sağ ve sol otolitleri çıkarıldı ve temizlendi. Otolitlerin ağırlıkları 0,0001 g hassasiyette tartıldı. Otolit uzunluğu ve genişlikleri görüntüleme sistemi ile tespit edildi. Otolitlerin kalınlığı 0,01 mm hassasiyetli kompas ile ölçüldü. Sağ ve sol otolitlerin büyüklükleri (uzunluk, genişlik, ağırlık ve kalınlıkları) bakımından fark önemsiz ($p>0,05$) olduğu için sağ otolitler kullanıldı. Balıkların yaşları belirlendi. Erkek, dişi ve genel popülasyonda ortalama otolit uzunluğu (mm) değerleri sırasıyla 3,06; 3,08 ve 3,07; ortalama otolit genişliği (mm) değerleri 2,24; 2,31 ve 2,27; ortalama otolit ağırlığı (mg) değerleri 6,94; 7,53 ve 7,20; ortalama otolit kalınlığı (mm) değerleri 1,12; 1,14 ve 1,13 olarak tespit edildi. Korelasyon analizi sonuçlarına göre erkek, dişi ve genel popülasyonda sırasıyla; otolit uzunluğu-total boy ($r=0,33$, $r=0,46$ ve $r=0,38$), otolit genişliği-total boy ($r=0,45$, $r=0,54$ ve $r=0,49$), otolit ağırlığı-total boy ($r=0,51$, $r=0,72$ ve $r=0,65$) ve otolit kalınlığı-total boy ($r=0,48$, $r=0,55$ ve $r=0,50$) arasında pozitif yönde orta düzeyde bir ilişki tespit edildi.

Anahtar Kelimeler: *Capoeta trutta*, Keban Baraj Gölü, Otolit biyometrisi, Balık boyu.

Otolith Biometry-Fish Length Relationship in *Capoeta trutta* (Heckel, 1843) Inhabiting Keban Dam Lake

Abstract

In this study, the relationship between otolith biometry and total length of 48 females and 58 males belong to *Capoeta trutta* (Heckel, 1843) population of Keban Dam Lake (Elazığ) were examined between November 2011 and December 2012. After total length of fish sample were determined to the nearest ± 1 mm, their sexes were determined by examining of gonads. Then right and left otoliths were removed and cleaned. Otolith weights were determined to the nearest ± 0.0001 g. The lengths and widths of otoliths were measured to the nearest ± 0.001 mm with a computer aided image analysis program. The thickness of otoliths were measure to the nearest ± 0.01 mm with a digital compass. The difference between right and left otolith data were not statistically significant ($p>0.05$). Therefore, only right sagittal otoliths were used for the determination of otolith biometry. The ages of fishes were determined. Mean values of otolith lengths, otolith widths, otolith weights and otolith thickness for male, female and all population were 3.06, 3.08, 3.07 mm; 2.24, 2.31, 2.27 mm; 6.94, 7.53, 7.20 and 1.12, 1.4, 1.13 mm respectively. According to correlation analyses results, moderate positive relationship in male, female and all population were found between otolith length-total length ($r=0.33$, $r=0.46$ and $r=0.38$), otolith width-total length ($r=0.45$, $r=0.54$ and $r=0.49$), otolith weight-total length ($r=0.51$, $r=0.72$ and $r=0.65$), otolith thickness-total length ($r=0.48$, $r=0.55$ and $r=0.50$) respectively.

Key words: *Capoeta trutta*, Keban Dam Lake, Otolith biometry, Fish length.

1. Giriş

Capoeta trutta (Heckel,1843) bentopelajik olarak yaşar [1]. Uzunluğu 50 cm olabilir Dicle ve Fırat nehir sistemleri ile Asi Nehri ve

kollarında yaşar. Eti lezzetli olduğundan insan gıdası olarak kullanılır ve bu yüzden yöresel olarak ekonomik önemi vardır [2]. Otolitlerin büyüklük ve şekilleri türden türe ve hatta bir türün ırklarında bile büyük değişiklikler gösterir.

Bu yüzden yaş tayininde kullanıldığı gibi bazı tür ve ırkların ayrımında da kullanılmaktadır [2]. Otolit uzunluğu ile balık uzunluğu arasındaki ilişkinin bilinmesi iki sebepten dolayı yararlıdır, ilki; arkeolojik alanlarda ve predatör midelerinde bulunmuş otolitlerin uzunluğundan balık büyüklüğünün tahmin edilebilmesi, ikincisi; otolitlen yaş tayini yapıldığında, beklenenin dışında bir değer çıktığında, balık uzunluğundan bunun doğrulanmasının yapılabilmesidir [3]. Balıkların kemiksi yapıları ile balık boyu büyümesi birbirleriyle ilişkilidir. Kemiksi yapıya göre değişmekle beraber en, boy, ağırlık gibi çeşitli yapı boyut ölçümlerinin alınarak bunların balık boyu ile ilişkilendirilmesi ve bu ilişkiye göre büyüme oranının belirlenmesi son zamanlarda yaygın olarak sürdürülen çalışmalar arasındadır [4]. *Capoeta trutta*'nın metrik ve meristik özellikleri, populasyon yapısı, yaş tayini, büyüme ve üreme özellikleri ile ilgili çalışmalar [5-13] mevcuttur. Balık boyu – otolit boyu ilişkisi üzerine yapılan çalışmalar [4,14-29] bazı araştırmacılar tarafından verilmiştir.

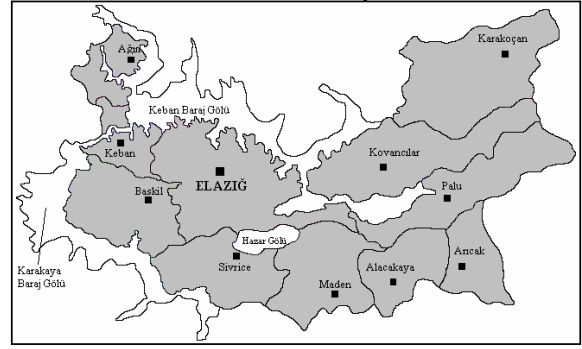
Keban Baraj Gölü'nde yaşayan *C. trutta*'nın otolit biyometrisi üzerine bir çalışmaya rastlanılmamıştır. Bu nedenle, yapılan bu çalışma ile *C. trutta*'nın Keban Baraj Gölü populasyonunda otolit biyometrisi – balık boyu ilişkisinin tespit edilmesi amaçlanmıştır.

2. Materyal ve Metot

Bu çalışmada, Keban Baraj Gölü'nden (Şekil 1) Kasım 2011-Aralık 2012 tarihleri arasında farklı göz açıklıklarındaki balık ağları ile yakalanan toplam 106 adet *Capoeta trutta* incelendi. Elde edilen balıklar Fırat Üniversitesi Su Ürünleri Fakültesi Anatomi laboratuvarına getirilerek temiz su ile yıkandı ve kurutuldu. Balıkların total boyları ± 1 mm hassasiyetli ölçme tahtasında ölçüldükten sonra eşey tespiti yapıldı. *Capoeta trutta*'da en net yaş halkaları dorsal yüzgeç ışımından yapıldığı için [11,12] bu çalışmada da dorsal yüzgeç ışımı kullanılmıştır.

Balıkların sağ ve sol otolitleri pens yardımıyla çıkarılarak içi sıcak su dolu bir petri kutusuna koyuldu, üzerindeki yabancı maddeler temizlenerek etiketlendi ve kilitli poşetlere yerleştirilerek saklandı. Otolitlerin ağırlıkları

0,0001 g olan hassas terazide ölçüldükten sonra uzunluk ve genişlikleri Olympus DP-25 görüntüleme sistemi ile tespit edildi. Otolitlerin kalınlığı 0,01 mm hassasiyetli Horex marka dijital kompas ile ölçüldü. Elde edilen verilerin istatistiksel olarak değerlendirilmesi Microsoft Excel 2010 programı kullanılarak yapıldı ve elde edilen istatistik bulgular Fowler ve Cohen [31]'e göre yorumlandı. Sağ ve sol otolit çiftleri biyometrisi arasındaki fark ile erkek ve dişi bireylerin otolit biyometrisi arasındaki fark Student t-testi ile değerlendirildi. Erkek ve dişi birey sayıları arasındaki farkın önemlilik testi için Ki-kare testi uygulandı.



Şekil 1. Balık örneklerinin alındığı Keban Baraj Gölü [30]

3. Bulgular

Bu çalışmada incelenen 106 adet *C. trutta*'nın yaş grupları ve eşeylere göre dağılımları Tablo 1'de verildi. *C. trutta* örneklerinin % 54,72'sini erkek, % 45,28'ini dişi bireylerin oluşturduğu ve populasyonun II-VII yaş grupları arasında dağılım gösterdiği tespit edildi. En fazla bireyi erkeklerde V. yaş grubundaki balıkların, dişilerde ise III. yaş grubundaki balıkların oluşturduğu ve populasyonda genellikle erkek bireylerin dişi bireylerden fazla olduğu saptandı. E/D oranının 1:1'den istatistik olarak farklı olmadığı ($X^2 0,47 < X^2 3,84$) belirlendi. *C. trutta* populasyonunun otolit büyüklüğü ve total boy değerleri ise Tablo 2'de verildi.

C. trutta populasyonunun erkek bireylerinin otolit uzunluğu ile total boyu arasında pozitif yönde zayıf düzeyde bir ilişki bulundu ve korelasyon katsayısı $r = 0,33$ olarak hesaplandı (Şekil 2). *C. trutta* populasyonunun erkek

bireylerinin otolit genişliği ile total boyu arasında pozitif yönde orta düzeyde bir ilişki bulundu ve korelasyon katsayısı $r = 0,45$ olarak hesaplandı (Şekil 3). *C. trutta* populasyonunun

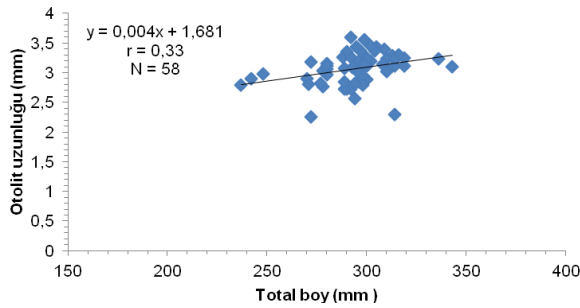
erkek bireylerinin otolit kalınlığı ile total boyu arasında pozitif yönde orta düzeyde bir ilişki bulundu ve korelasyon katsayısı $r = 0,48$ olarak hesaplandı (Şekil 4).

Tablo 1. *C. trutta* populasyonunun yaş gruplarına göre eşey oranları ve X^2 değerleri.

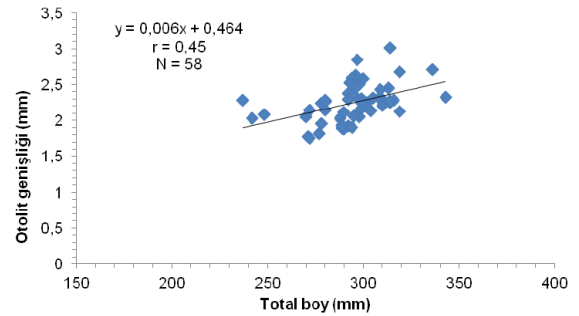
Yaş grubu	Erkek		Dişi		Erkek+Dişi		E/D oranı	X^2
	N	%N	N	%N	N	%N		
II	3	2,83	1	0,94	4	3,77	3,00	0,50

Tablo 2. *C. trutta* populasyonunun otolit büyüklüğü ve total boy değerleri (OK: Otolit kalınlığı, OU: Otolit uzunluğu, OG: Otolit genişliği, OA: Otolit ağırlığı ve TB: Total boy).

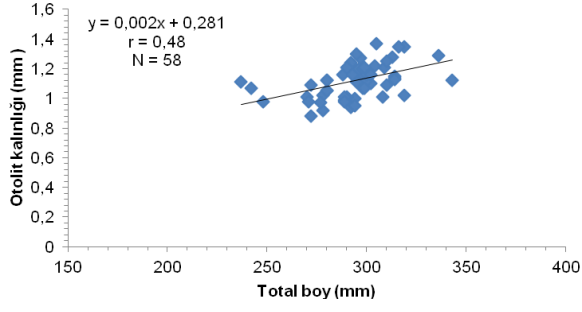
Eşeyler		N	Minimum	Maksimum	Ortalama	S. sapma	S. hata	
Erkek	OK (mm)	58	0,88	1,37	1,12	0,11	0,01	
	OU (mm)	58	2,26	3,59	3,06	0,27	0,03	
	OG (mm)	58	1,75	3,01	2,24	0,25	0,03	
	OA (mg)	58	3,50	10,70	6,94	1,62	0,21	
	TB (mm)	58	237	343	294,17	19,14	2,51	
Dişi	OK (mm)	48	0,89	1,50	1,14	0,13	0,02	
	OU (mm)	48	2,03	3,85	3,08	0,40	0,06	
	OG (mm)	48	1,79	3,07	2,31	0,27	0,04	
	OA (mg)	48	3,80	12,80	7,53	2,15	0,31	
	TB (mm)	48	269	434	319,39	34,51	4,98	
Erkek + Dişi	OK (mm)	106	0,88	1,50	1,13	0,12	0,01	
	OU (mm)	106	2,03	3,85	3,07	0,34	0,03	
	OG (mm)	106	1,75	3,07	2,27	0,27	0,02	
	OA (mg)	106	3,50	12,80	7,20	1,89	0,18	
	TB (mm)	106	237	434	305,59	29,85	2,90	
III	15	14,15	16	15,09	31	29,25	0,94	0,02
IV	15	14,15	14	13,21	29	27,36	1,07	0,02
V	20	18,87	11	10,38	31	29,25	1,82	1,31
VI	3	2,83	5	4,72	8	7,55	0,60	0,25
VII	2	1,89	1	0,94	3	2,83	2,00	0,08
Toplam	58	54,72	48	45,28	106	100,00	1,21	0,47



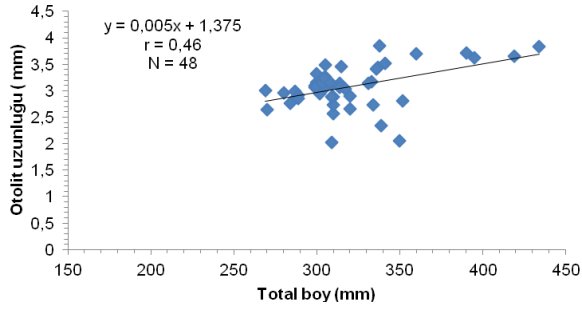
Şekil 2. *C. trutta* populasyonunun erkek bireylerinde otolit uzunluğu-total boy ilişkisi



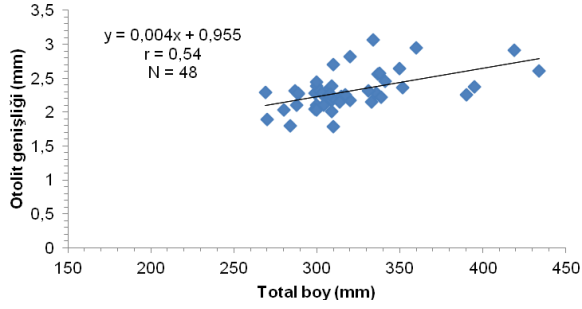
Şekil 3. *C. trutta* populasyonunun erkek bireylerinde otolit genişliği-total boy ilişkisi



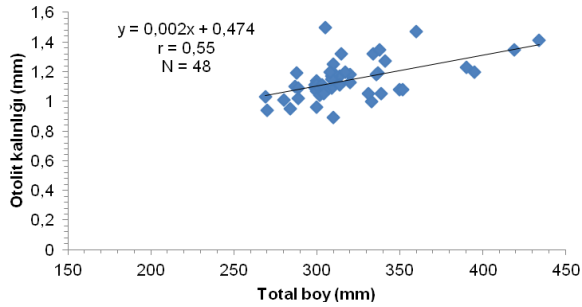
Şekil 4. *C. trutta* populasyonunun erkek bireylerinde otolit kalınlığı-total boy ilişkisi



Şekil 5. *C. trutta* populasyonunun dişi bireylerinde otolit uzunluğu-total boy ilişkisi



Şekil 6. *C. trutta* populasyonunun dişi bireylerinde otolit genişliği-total boy ilişkisi



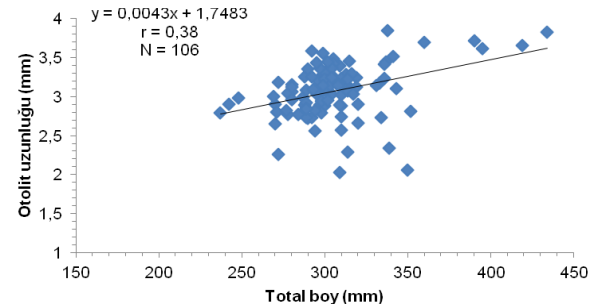
Şekil 7. *C. trutta* populasyonunun dişi bireylerinde otolit kalınlığı-total boy ilişkisi

C. trutta populasyonunun dişi bireylerinin otolit uzunluğu ile total boyu arasında pozitif yönde orta düzeyde bir ilişki bulundu ve korelasyon katsayısı $r=0,46$ olarak hesaplandı (Şekil 5). *C. trutta* populasyonunun dişi bireylerinin otolit genişliği ile total boyu arasında pozitif yönde orta düzeyde bir ilişki bulundu ve korelasyon katsayısı $r=0,54$ olarak hesaplandı (Şekil 6). *C. trutta* populasyonunun dişi bireylerinin otolit kalınlığı ile total boyu arasında pozitif yönde orta düzeyde bir ilişki bulundu ve korelasyon katsayısı $r=0,55$ olarak hesaplandı (Şekil 7).

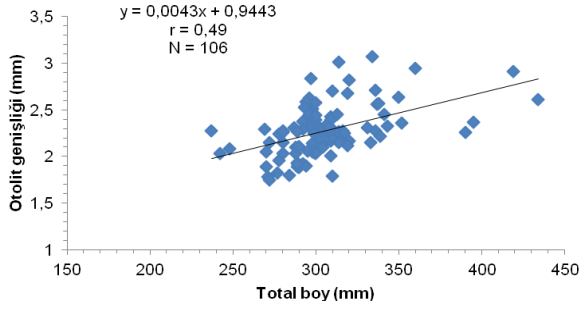
C. trutta populasyonunun otolit uzunluğu ile total boyu arasında pozitif yönde zayıf düzeyde bir ilişki bulundu ve korelasyon katsayısı $r=0,38$ olarak hesaplandı (Şekil 8). *C. trutta* populasyonunun otolit genişliği ile total boyu arasında pozitif yönde orta düzeyde bir ilişki bulundu ve korelasyon katsayısı $r=0,49$ olarak hesaplandı (Şekil 9).

C. trutta populasyonunun otolit ağırlığı ile total boyu arasında pozitif yönde orta düzeyde bir ilişki bulundu ve korelasyon katsayısı $r=0,65$ olarak hesaplandı (Şekil 10).

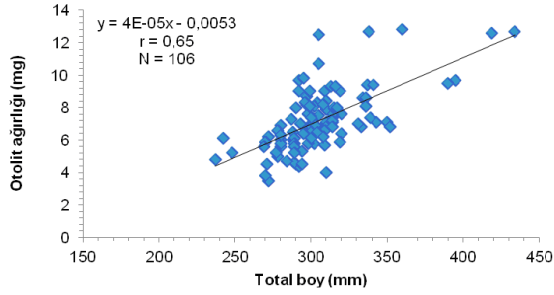
C. trutta populasyonunun otolit kalınlığı ile total boyu arasında pozitif yönde orta düzeyde bir ilişki bulundu ve korelasyon katsayısı $r=0,50$ olarak hesaplandı (Şekil 11).



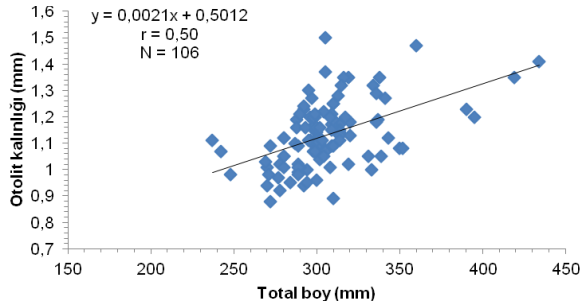
Şekil 8. *C. trutta* populasyonunda otolit uzunluğu-total boy ilişkisi



Şekil 9. *C. trutta* populasyonunda otolit genişliği-total boy ilişkisi



Şekil 10. *C. trutta* populasyonunda otolit ağırlığı-total boy ilişkisi



Şekil 11. *C. trutta* populasyonunda otolit kalınlığı-total boy ilişkisi

4. Tartışma

Keban baraj Gölü'nden yakalanan *Capoeta trutta* (Heckel,1843) populasyonunda otolit kalınlığı, otolit uzunluğu, otolit genişliği ve otolit ağırlığı bakımından sağ ve sol otolit çiftleri karşılaştırıldığında istatistiksel olarak önemli bir farklılık görülmemiştir ($p>0,05$). Bu sonuç, bu tür ile ilgili yapılacak çalışmalarda sağ ve sol otolit çiftinden herhangi birisinin tercih edilebileceğini göstermektedir. Yapılan bazı çalışmalarda [23,26-29] da sağ ve sol otolitlerin biyometrisinde önemli farkın olmadığı belirtilmiştir. Buna karşın asimetric vücut yapısı gösteren bazı yassı balık türleri ile yapılan otolit

biyometrisi çalışmalarında [16,17,21] sağ ve sol otolit arasında morfolojik ve büyüklük bakımından farklılıkların olduğu bildirilmiştir.

Bostancı vd [20], yapmış oldukları çalışmada sağ ve sol otolit biyometrisi arasında farklılık olduğunu belirtmişlerdir. Bu çalışma sonucu verileri dikkate alındığında sağ ve sol otolit çiftleri arasında görülebilecek biyometrik farklılıkların yassı balıklara özgü olmadığını, bilateral simetrik balıklarda da olabileceğini göstermektedir.

Korelasyon analizi sonuçlarına göre; otolit uzunluğu-total boy erkeklerde ve genel populasyonda pozitif yönde zayıf düzeyde; dişilerde orta düzeyde; otolit ağırlığı- total boy arasında erkeklerde ve genel populasyonda pozitif yönde orta düzeyde; dişilerde pozitif yönde kuvvetli düzeyde; otolit genişliği-total boy arasında erkeklerde, dişilerde ve genel populasyonda pozitif yönde orta düzeyde; otolit kalınlığı-total boy arasında erkeklerde, dişilerde ve genel populasyonda orta düzeyde bir ilişki bulundu.

5. Kaynaklar

1. URL1, (2012). <http://fishbase.org/summary/54717>
2. Geldiay, R. ve Balık, S. (2007). Türkiye Tatlısu Balıkları (Ders Kitabı). V. Baskı. Ege Üniversitesi Basımevi, Bornova-İzmir. 644 s.
3. Echeverria, T.W. (1987). Relationship of otolith length to total length in rockfishes from Northern and Central California. *Fishery Bulletin*, **85**(2): 383-387.
4. Samsun, N. ve Samsun, S. (2006). Kalkan (*Scophthalmus maeoticus* Pallas, 1811) balığının otolit yapısı, yaş ve balık uzunluğu-otolit uzunluğu ilişkilerinin belirlenmesi. *Fırat Üniversitesi Fen ve Mühendislik Bilimleri Dergisi*, **18**(2): 181- 187.
5. Şevik, R. (1993). Aşağı Fırat sularında yaşayan *Capoeta trutta* (Heckel, 1843)'nın büyüme durumu ve üreme özellikleri üzerine araştırmalar. *Doğu Anadolu Bölgesi I. Su Ürünleri Sempozyumu*, (23-25 Haziran 1993), Erzurum, 172-200.
6. Yapalak, S. ve Yüksel, M. (1998). Atatürk Baraj Gölü (Fırat)'nde yaşayan *Capoeta trutta* (Heckel, 1843)'nın büyüme özellikleri üzerine bir araştırma. *Doğu Anadolu Bölgesi II. Su Ürünleri Sempozyumu*, (10-12 Haziran 1998), Erzurum, 535-548.
7. Düşükcan, M. ve Çalta, M. (2012). *Capoeta trutta* (Heckel, 1843)'nın Keban, Karakaya ve Atatürk Baraj Gölleri'ndeki populasyonlarının üreme dönemlerinin karşılaştırılması. *Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi*, **24**(2): 57-61.

8. Oymak, S.A., Musa, D. ve Ünlü, E. (2008). Atatürk Baraj Gölü'nde yaşayan karabalıkların *Capoeta trutta* (Heckel, 1843) üreme biyolojisi ve gonadlardaki histolojik değişimler, Türkiye. *Istanbul Üniversitesi Su Ürünleri Dergisi*, **23**(2): 1-11.
9. Kalkan, E. (2008). Karakaya Baraj Gölü'nde yaşayan *Capoeta trutta* (Heckel,1843)'nın büyüme ve üreme özellikleri. *Turkish Journal of Zoology*, **32**:1-10.
10. Dağlı, M. ve Erdemli, A.Ü. (2011). *Capoeta umbla* (Heckel, 1843) ve *Capoeta trutta* (Heckel, 1843)'nın bazı meristik ve morfometrik özelliklerinin karşılaştırılması. *Karadeniz Fen Bilimleri Dergisi FABA 2011 Sempozyum Özel Sayısı*, **2**(5): 46-56.
11. Polat, N. (1986). Keban Baraj Gölü'ndeki bazı balıklarda yaş belirleme yöntemleri ile uzunluk-ağırlık ilişkileri. Doktora Tezi, Fırat Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Elazığ, 69 s.
12. Öztürk, S., Emiroğlu, S., Girgin, A. ve Şen, D. (1997). Karakaya Baraj Gölü'nde yaşayan *Capoeta trutta* (Heckel, 1843)'nın yaş tayininde en iyi okunan kemiksi yapıların belirlenmesi. IX. *Ulusal Su Ürünleri Sempozyumu*, (17-19 Eylül 1997), Eğirdir-Isparta, **1**: 193-199.
13. Eroğlu, M. and Şen, D. (2017). Reproduction cycle and monthly alteration of serum testosterone, estradiol and cholesterol in *Capoeta trutta* (Heckel, 1843). *Journal of Scientific and Engineering Research*, **4**(4): 99-105.
14. Şen, D., Aydın, R. and Çalta, M. (2001). Relationships between fish length and otolith length in the population of *Capoeta capoeta umbla* (Heckel, 1843) inhabiting Hazar Lake, Elazığ, Turkey. *Arch. Pol. Fish.*, **9**(2): 267-272.
15. Şahin, T. ve Güneş, E. (1998). Relationship between otolith and total lengths of flounder (*Pleuronectes flesus luscus* Palas, 1811) collected in Eastern Black Sea Coast of Turkey. *Turkish J. Marine Sciences*, **4**: 117-123.
16. Bostancı, D. ve Polat, N. (2007). Dil balığı, *Solea lascaris* (Risso, 1810)'te otolit yapısı, otolit boyutları-balık boyu ilişkileri ve yaş tayini. *Fırat Üniversitesi Fen ve Mühendislik Bilimleri Dergisi*. **19**(3): 265-272.
17. Bostancı, D. ve Polat, N. (2008). Benekli pisi, *Lepidorrhombus boscii* (Risso, 1810)'nin otolit yapısı, otolit boyutları balık boyu ilişkileri ve yaş tayini. *Journal of FisheriesSciences*. **2**(3): 375-381.
18. Bostancı, D. (2009). Sarıkuyruk istavrit, *Trachurus mediterraneus* (Steindachner, 1868)'ün otolit özellikleri ve bazı populasyon parametreleri. *Fırat Üniversitesi Fen ve Mühendislik Bilimleri Dergisi*, **21**(1): 53-60.
19. Bostancı, D., Yılmaz, S., Yılmaz, M., Kandemir Ş. ve Polat, N. (2009 a). Eğirdir Gölü'nden sudak (*Sander lucioperca* L., 1758)'ın otolit boyutları-balık boyu ilişkileri ve bazı populasyon parametreleri. *Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi*, **21**(1): 9-17
20. Bostancı, D., Yılmaz, S. ve Polat N. (2009 b). Otolit biyometrisinin aynı balıkta ve farklı eşeyde değişimine bir örnek: *Uranoscopus scaber* L., 1758. *XV. Ulusal Su Ürünleri Sempozyumu*, (1-4 Temmuz 2009), Rize, 1-13.
21. Bostancı, D., İlhan D. U. ve Akalın S. (2012 a). Küçük pisi balığı, *Arnoglossus laterna* (Walbaum, 1792)'nın otolit özellikleri. *Karadeniz Fen Bilimleri Dergisi*, **6**: 1-10.
22. Bostancı, D., Yılmaz S., Polat N. ve Konaş S. (2012 b). İskorpit *Scorpaena porcus* L. 1758'un otolit biyometri özellikleri. *Karadeniz Fen Bilimleri Dergisi*, **6**: 59-68.
23. Bütün, S. (2013). Keban Baraj Gölü'nde yaşayan *Alburnus mossulensis* Heckel, 1843'de otolit Biyometrisi. Yüksek Lisans Tezi, Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Elazığ, 43s.
24. Can, M.F. (2000). İskenderun Körfezi'ndeki kırmızı mercan (*Pagellus erythrinus* L., 1758) balığında otolit-balık ilişkileri. IV. *Su Ürünleri Sempozyumu*, (28-30 Haziran 2000), Erzurum, 31-38.
25. Ceyhan, T. ve Akyol, O. (2006). Marmara Denizi lüfer (*Pomatomus saltatrix* L., 1766) balıklarının yaş dağılımı ve çatal boy-otolit boyu arasındaki ilişki, *Ege Üniversitesi Su Ürünleri Dergisi*, **23**(1/3): 369-372.
26. Eroğlu, M. and Şen, D. (2009). Otolith size-total length relationship in spiny eel, *Mastacembelus mastacembelus* (Banks & Solander, 1794) inhabiting in Karakaya Dam Lake (Malatya, Turkey), *Journal of FisheriesSciences*, **3**(4):342-351.
27. Düşükcan, M., Çalta, M. ve Eroğlu, M. (2015). Keban Baraj Gölü'nde yaşayan *Barbus grypus* Heckel, 1843'de otolit biyometrisi-balık boyu ilişkisi. *Yunus Araştırma Bülteni*. **15**(3): 21-30.
28. Dörtbudak, M.Y. ve Özmen, G. (2015). İkizce Çayı'ndaki (Şırmak) siraz balığının [*Capoeta umbla* (Heckel, 1843)] otolit biyometrisi-balık boyu arasındaki ilişki. *Yunus Araştırma Bülteni*, **15**(1): 67-72.
29. Sayın, B. ve Çalta, M. (2017). Keban Baraj Gölü'nde yaşayan aynalı sazan (*Cyprinus carpio* Linnaeus, 1758)'nın otolit biyometrisi. *Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi*, **29**(1): 27-32.
30. Çalta, M. ve Canpolat, Ö. (2002). Hazar Gölü'nde yakalanan *Capoeta capoeta umbla* (Heckel, 1843)'da bazı ağır metal miktarlarının tespiti. *F.Ü. Fen ve Mühendislik Bilimleri Dergisi*, **14** (1): 225-230.
31. Fowler, J. and Cohen, L. (1992). Practical Statistics for Field Biology, John Wiley and Sons, New York. 45.

Memristör Tabanlı Kaotik Devre Modelinin FPGA Ortamında Tasarımı ve Gerçeklenmesi

Barış KARAKAYA*, Muhammet Emin ŞAHİN, Hasan GÜLER, Arif GÜLTEN
Fırat Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Elektrik-Elektronik Mühendisliği Bölümü, 23119 ELAZIĞ
bkarakaya@firat.edu.tr

Geliş/Received: 12.07.2017; Kabul/Accepted: 31.08.2017

Özet

Bu çalışmada, memristör tabanlı kaotik devre modeli Alanda Programlanabilir Kapı Dizileri (Field Programmable Gate Array, FPGA) ortamında tasarlanıp gerçekleştirilmektedir. Bu kaotik devrede indüktör, kapasitör ve memristör olmak üzere üç devre elemanı bulunmaktadır. Devre modeli, dinamik durum denklemleri içermektedir. Kaotik davranış elde edilebilmesi için modele ait kaos parametreleri verilmektedir. Öncelikle, kaotik devreye ait durum denklemleri İleri Euler yöntemiyle ayrıklaştırılmaktadır. Sonra, ayrık zamanlı kaotik devre denklemleri, kaotik davranışın benzetimini elde etmek için Xilinx Sistem Üretici (Xilinx System Generator, XSG) yazılımında tasarlanmaktadır. Benzetim işleminden sonra, tasarım XSG aracılığıyla sentezlenip FPGA ortamında gerçekleştirilmektedir.

Anahtar Kelimeler: Kaos, Kaotik Devreler, FPGA, Memristör.

Design and Implementation of Memristor-based Chaotic Circuit Model on FPGA Platform

Abstract

In this study, memristor-based chaotic circuit model is designed and implemented on Field Programmable Gate Array (FPGA). In this chaotic circuit, there are three circuit elements; inductor, capacitor and memristor. The circuit model contains dynamic state equations. In order to obtain chaotic behavior, chaos parameters are given. At first, state equations of chaotic circuit are discretized with Forward Euler method. Then discrete time chaotic circuit equations are designed on Xilinx System Generator (XSG) in order to simulate chaotic behavior. After simulation process, the design is synthesized and implemented on FPGA through XSG.

Keywords: Chaos, Chaotic Circuits, FPGA, Memristor.

1. Giriş

Memristör, 1971 yılında, L. O. Chua tarafından dördüncü temel devre elemanı olarak literatüre sunuldu [1]. Memristör diğer temel devre elemanları olan direnç, indüktör ve kapasitörden farklı olarak üzerindeki bilgiyi depolayabilmesinden dolayı hafızalı direnç anlamına gelen *memory-resistor* kelimesinin kısaltılmasıyla memristör olarak isimlendirilmektedir. Memristörün, uzun yıllar boyunca teorik ve matematiksel ifadeden ibaret bir eleman olduğu ve gerçekte mevcut olmadığı düşünüldü. 2008 yılında, Stanley Williams yönetimindeki HP araştırma ve geliştirme ekibi tarafından yapılan çalışmalar sonucunda memristörün pratik olarak bulunduğu ilan edildi. Williams ve ekibi, *memristans* olarak adlandırılan

bu mekanizmayı tanımlayıp denklemini literatüre sundu [2,3].

Memristör konusunda gün geçtikçe daha fazla çalışma yapılmakta ve memristör farklı özelliklerinden dolayı araştırmacıların ilgisini çekmektedir. Böylece memristör içeren yapılar ile ilgili alınan patent ve yapılan proje çalışmalarının sayısı da hızla artmaktadır [4-6]. Memristör teorisi, Chua tarafından bir algı kayması olarak adlandırılmaktadır. Giderek daha fazla bilim adamının memristörü dördüncü temel devre elemanı olarak kabul ettiği görülmektedir.

Memristörün fiziksel gerçekleştirimi sonrası, bilim çevresinde ve mühendislik alanında bu elemanın kullanıldığı uygulamaları genişletmek için çalışmalar yapılmaktadır. Memristör; çok küçük boyutta olması, düşük enerji tüketimi, anahtarlama özelliği, sinaps benzeri davranışı ve

hafıza özelliğinin bulunmasının sonucu olarak literatürde birçok çalışma alanında kullanılmaktadır. Memristör tabanlı nöromorfik sistemler üzerine yapılan çalışmalardan bazıları, uyarılma ve öğrenme devreleri ile görüntü işleme konuları üzerinedir. Nöromorfik sistemlerin yanı sıra, geleneksel analog devreler de memristör ile yeniden tasarlanmaktadır. Kazanç kuvvetlendiriciler, analog süzgeçler, osilatörler ve Schmitt-Trigger devresi bu çalışmalara örnek olarak verilebilir. Analog elektronikte memristör tabanlı diğer uygulamalar ise kaotik devreler ve sinir ağlarıdır. Memristörün kendi yapısında barındırdığı doğrusal olmama özelliği kullanılarak kaos temelli bir çok uygulama gerçekleştirilmektedir. Bu tür kaotik devreler, haberleşme ve şifreleme sistemlerinde sıkça çalışılmaktadır [7-9].

Kaotik devrelerin gerçekleşmesi aşamasında birçok donanımsal yapı kullanılmaktadır. Bu yapılardan en çok tercih edileni FPGA çipi içeren donanımsal uygulama ve geliştirme kartlarıdır. FPGA donanım kartlarının en büyük avantajı, sistemin tasarımı yapıldıktan sonra kullanım alanında tekrar programlanabilir olması ve yüksek frekanslarda çalışabilmesidir. FPGA donanım kartları kullanılarak birçok kaotik devre tasarımı yapılmakta ve bu devrelerin çoğu şifreleme uygulamalarında kullanılmaktadır [10-15].

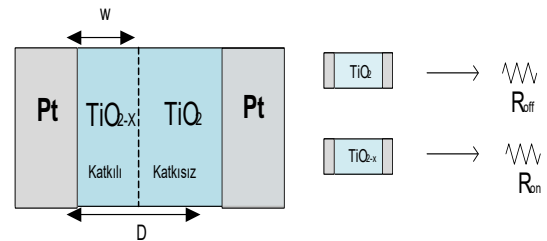
Bu çalışmada, memristör tabanlı kaotik devre modeli [16], Xilinx Sistem Üretici (XSG) yazılımı aracılığıyla FPGA ortamında tasarlanıp gerçekleştirilmektedir. Gerçekleme, Digilent firmasına ait NEXYS 4 Artix-7 FPGA donanım kartında yapılmaktadır. Çalışmanın amacı ise güvenli haberleşme ve şifreleme sistemlerinde kullanılabilir, programlanabilir ve yüksek frekanslarda çalışabilen kaotik bir entropi kaynağı elde etmektir. Bu giriş ile birlikte, ikinci bölümde materyal ve metot yer almaktadır. Bu bölümde memristöre ait durum denklemleri, memristör tabanlı kaotik devre modeli, modele ait durum denklemlerinin ayrıklaştırılması, ayrık zamanlı kaotik devrenin tasarımı ve gerçekleşmesi anlatılmaktadır. Üçüncü bölümde ise elde edilen sonuçlar değerlendirilmekte ve kaynaklar bölümü ile çalışma sonlandırılmaktadır.

2. Materyal ve Metot

2.1. Memristör

Titanyum (Ti) ve silisyum (Si) yarı iletkenleri ile oksijen (O) atomlarından faydalanılarak silisyum dioksit (SiO_2) ya da titanyum dioksit (TiO_2) elde edilir ve memristörün içyapısı bu bileşiklerden herhangi birisi kullanılarak oluşturulur. Genellikle TiO_2 analog devrelere daha uyumlu olduğu için içyapıyı oluşturmada tercih edilir. Memristörün içinde bu bileşiklerin yapılarındaki oksijenler ise küçük boşluklar halinde yerini alır. Memristörden akım geçtikçe katılanmış olan TiO_2 tabakadaki oksijen boşlukları akımın geçtiği yöne yani saf titanyum dioksit doğru hareket ederler ve böylece saf TiO_2 aralığı gittikçe daralmaya başlar. Katkılı titanyum dioksitlerin arasındaki mesafe artar ve TiO_2 film tabakalarının sınırı değişerek direncin de değişmesine neden olur. Akım akmadığında ise katkılı ve saf TiO_2 tabakaları aralık düzeyini korur. Eğer akım ters yönden verilirse, oksijen boşlukları katkılı tabakaya doğru hareket eder. Ardından saf TiO_2 katmanını genişliğini artırarak direncin de artmasına sebep olur [3].

Memristör; üzerinden bir yönde akım geçerken direnci artan, zıt yönde akım geçtiğinde ise direnci azalan bir yapıya sahiptir. Memristörün üzerinden geçen akım kesildiğinde memristör, tekrar bir akım verilene kadar aynı direnç değerinde kalır. Bu durum memristörün bir hafızalı direnç (*memory-resistor*) olduğu anlamına gelir ve kısaltması olan memristör ismini de buradan almaktadır. Memristörün içyapısı ve akı – yük ilişkisi Şekil 1'de verilmektedir.



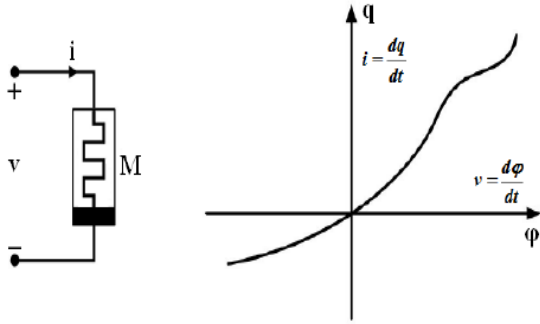
Şekil 1. Memristörün içyapısı.

$$d\phi = M.dq \quad (1)$$

Memristör için Denklem 1’de verilen akı-yük ilişkisi incelendiğinde, elektriksel karakteristik olarak memristans (M) elde edilirken, yük-akı ilişkisi memdüksans (W) karakteristiğini vermektedir. Memristans, direnç ile aynı birime sahip iken, memdüksans direncin biriminin tersi olarak gösterilmektedir. Aşağıda verilen denklemlerde de görüldüğü gibi memristör akı-yük ve yük-akı ilişkisi bakımından iki şekilde modellenebilmektedir. Şekil 2’de ise memristörün devre bağlantısı ile akı – yük karakteristiği verilmektedir.

$$M(q) = \frac{d\varphi(q)}{dq} \quad (2)$$

$$W(\varphi) = \frac{dq(\varphi)}{d\varphi} \quad (3)$$

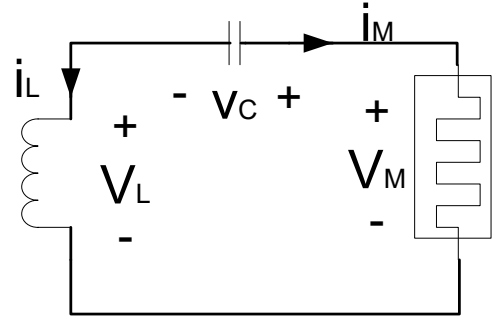


Şekil 2. Memristörün devre bağlantısı ve akı (φ) - yük (q) karakteristiği.

2.2. Memristör tabanlı kaotik devre modeli

Bu bölümde, memristör tabanlı kaotik bir devrenin dinamik davranışı incelenmektedir. Bu devre Muthuswamy ve Chua tarafından 2010 yılında tasarlanmış olup kaotik davranış sergileyen devre modeli Şekil 3’te verilmektedir. Üç elemanlı bu devrede, M memristörü temsil etmekte ve devreye ait dinamik durum denklemleri Denklem 4’te verilmektedir.

$$\begin{aligned} \dot{x} &= \frac{y}{C} \\ \dot{y} &= \frac{-1}{L} [x + \beta(z^2 - 1)y] \\ \dot{z} &= -y - \alpha z + yz \end{aligned} \quad (4)$$

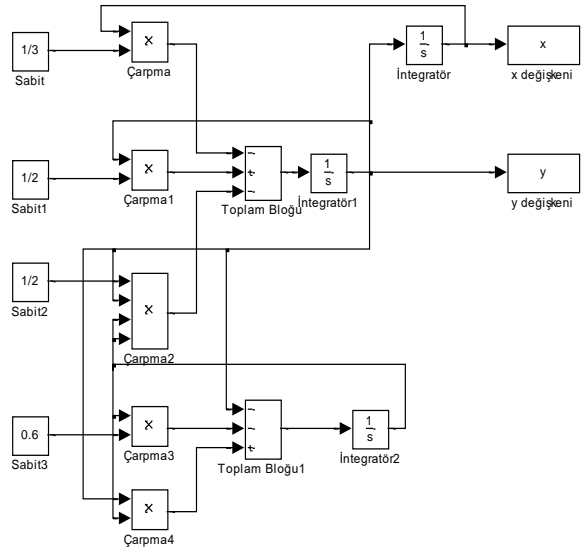


Şekil 3. Kaotik davranış sergileyen memristör tabanlı devre modeli.

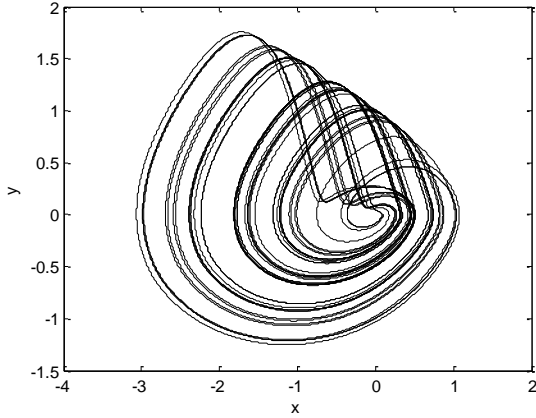
Dinamik durum denklemlerinde verilen kaos parametrelerinin değerleri sırasıyla $C=1$, $L=3$, $\alpha = 0.6$ ve $\beta=1.5$ verilmektedir. x ve y durum değişkenleri, sırasıyla kondansatör üzerine düşen gerilimi (V_C) ve indüktanstan geçen akımı (i_L) temsil etmektedir. z durum değişkeni ise memristif sistemin dahili durumunu aşağıdaki denklemlerle birlikte tanımlamaktadır.

$$\begin{aligned} V_m &= \beta(z^2 - 1)i_m \\ \dot{z} &= -i_m - \alpha z + i_m z \end{aligned} \quad (5)$$

Dinamik durum denklemleri ve tanımlamalarının zamana bağlı olarak MATLAB Simulink ortamında benzetimi ve $x - y$ durum uzay diyagramı sırasıyla Şekil 4 ve Şekil 5’te gösterilmektedir.



Şekil 4. Dinamik durum denklemlerinin MATLAB Simulink ortamında benzetim modeli.



Şekil 5. x - y durum uzay diyagramı.

2.3. Durum denklemlerinin ayrıklaştırılması

Diferansiyel denklemlerin sayısal tasarımlarının yapılabilmesi için denklemlerin zamandan bağımsız hale getirilerek ayrıklaştırılması gerekmektedir. Literatürde birçok ayrıklaştırma yöntemi yer almaktadır. Bu yöntemlerin birbirlerine göre avantaj ve dezavantajları vardır. Örneğin, bir yöntemde diğerine göre donanımsal olarak kaynak kullanımı az iken aynı yöntem diğerine kıyasla daha fazla hata payı ile ayrıklaştırma yapabilmektedir. Bu çalışmada kullanılan devre yapısı gereği hata payının uygun sınırlarda yüksek olması büyük önem arz etmemektedir. Çalışmanın sonucunda kaotik bir davranışın sayısal bir platformda tasarımı elde edileceğinden kaynak kullanımının az olması yöntem seçiminde etkin rol almaktadır. Bu nedenle ayrıklaştırma yöntemi olarak İleri Euler seçilmiştir. Memristör tabanlı kaotik devre modeline ait durum denklemleri $T= 1e-3$ adım aralığıyla aşağıdaki ayrık zamanlı denklemlere dönüştürülmektedir. Durum değişkenlerinin başlangıç değerleri ise $x(0) = (0.1)$, $y(0) = 0$ ve $z(0) = 0$ olarak uygulanmaktadır.

$$x[n+1] = x[n] + T * y[n]$$

$$y[n+1] = \frac{x[n] * \frac{(-T)}{3} + y[n]}{1 + 0.5 * T * (z[n]^2 - 1)} \quad (6)$$

$$z[n+1] = \frac{z[n] - T * y[n]}{1 + T * (0.6 - y[n])}$$

2.4. Xilinx sistem üretici platformu

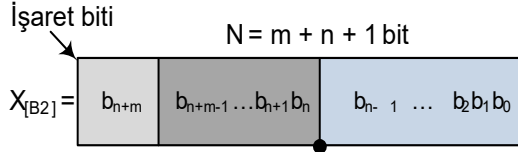
Xilinx Sistem Üretici (XSG), Xilinx FPGA kartlarında hızlı ve kolay bir şekilde tasarım oluşturmak, tasarımın donanım tabanlı ön-benzetimini (Hardware Co-Simulation) yapmak ve kart üzerinde gerçek zamanlı uygulamaları gerçekleştirmek için kullanılan MATLAB-Simulink tabanlı yüksek seviyeli bir yazılım platformudur [17]. XSG, aritmetik ve lojik uygulamalar, hafıza uygulamaları ve sayısal işaret işleme (Digital Signal Processing, DSP) uygulamaları için MATLAB-Simulink ortamında bit veya çevrim tabanlı bloklar içeren kütüphaneye sahiptir. XSG bloklarının genel Simulink bloklarından tek farkı XSG bloklarının ayrık zamanlı ve sabit noktalı sayı formatında kullanılır olmasıdır.

2.5. Ayrık zamanlı kaotik durum denklemlerinin XSG yazılımı ile tasarımı ve gerçekleştirilmesi

Bu çalışmada toplama ve çarpma gibi aritmetik işlemler yapılırken 32 bitlik işaretli ondalıklı sayılar kullanılmaktadır. Ondalıklı sayıların sayısal tasarımı yapılabilmesi için literatürde iki tip sayı formatı yer almaktadır. Bunlar; kayan noktalı (floating point) ve sabit noktalı (fixed point) sayı formatlarıdır. Ayrık zamanlı memristör tabanlı kaotik devre denklemlerinin tasarımında 2'ye tümleyen işaretli 32 bit sabit noktalı sayı formatı tercih edilmektedir. Sabit noktalı sayı formatını sembolize etmek için $Qm.n$ kullanılır. Bu formata göre 32 bitin en ağırlıksız bitinden başlayarak son 16 biti ondalık kısım için, en ağırlıklı biti işaret biti ve kalan 15 bit ise tam sayı kısmı için kullanılmaktadır. Böylece tasarımda kullanılan sayı formatı, $Q16.16$ olarak sembolize edilip Şekil 6'daki gibi gösterilmektedir. $Q16.16$ işaretli sabit noktalı sayı formatı gereği, ondalıklı sayının en ağırlıksız bitinin değişimine karşı düşen adım aralığı $= 2^{-n} = 2^{-16} = 1.5259 e-5$ olarak elde edilir.

XSG blokları kullanılarak oluşturulan tasarım, donanım tabanlı ön-benzetim, sentezleme ve donanım tanımlama dili (Hardware Description Language, HDL) kodlaması yapılarak gerçek zamanlı olarak çalıştırılabilir. Bu çalışmada, memristör tabanlı kaotik devre

modeli, XSG yazılımında tasarlanarak donanım tabanlı ön-benzetimi NEXYS 4 Artix-7 FPGA kartı ile gerçekleştirilmektedir.



Şekil 6. $Q_m.n$ sayı işaretli sabit noktalı sayı formatı gösterimi.

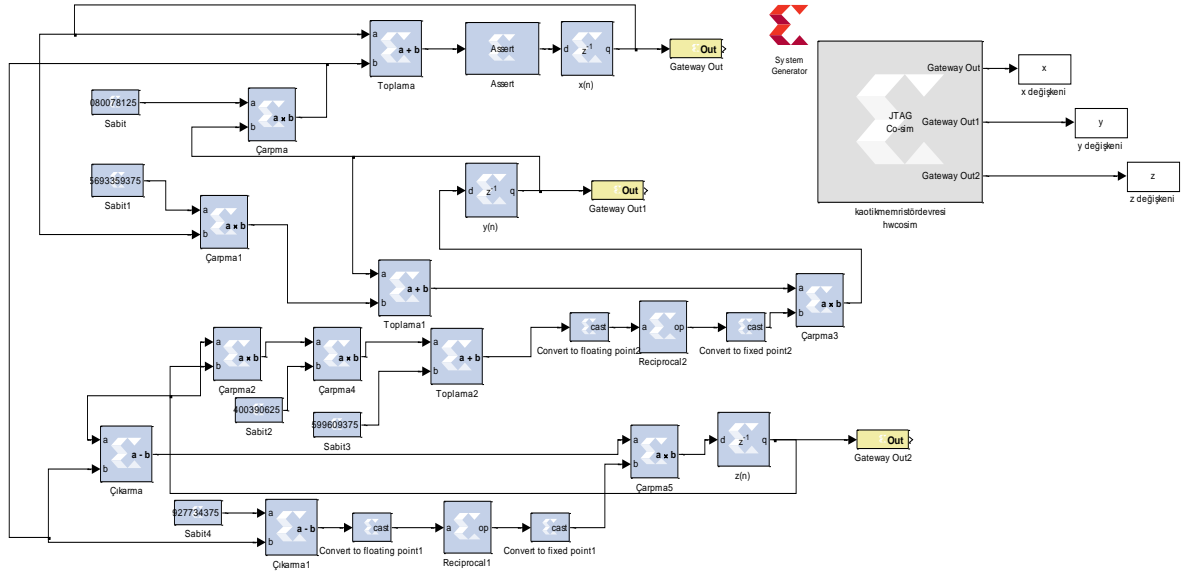
Kaotik devre modeli için oluşturulan tasarımda kullanılan aritmetik işlem blokları sayısı ve donanım üzerindeki kaynak kullanımı Tablo 1 ve Tablo 2'de sırasıyla verilmektedir. XSG yazılımında bir sayıyı diğer bir sayıya bölebilmek için bölünen tersini alıp bölünen ile çarpma işlemi yapılması gerekmektedir. Bu nedenle tasarımda, tersini alma işlemi bloğu (*Reciprocal*) kullanılmaktadır. Ayrıca bu blok, sadece kayan noktalı sayı formatında işlem yapabildiğinden, tasarımda bu bloğa gelen sinyal öncelikle sabit noktalı sayı formatından kayan noktalı sayı formatına dönüştürülüp tersini alma işlemi bittikten sonra aynı dönüşümün tersi işlemini yapmak gerekir. Bu nedenle tasarımda sayı formatı dönüştürücü bloğu kullanılmaktadır.

Tablo1. Kullanılan aritmetik işlem ve XSG blokları.

Aritmetik İşlem ve XSG Blokları	Kullanım Sayısı
Toplama İşlemi Bloğu	3
Çıkarma İşlemi Bloğu	2
Çarpma İşlemi Bloğu	6
Kayıtçı Bloğu	3
Sabit Değer Bloğu	5
Sayı Formatı Dönüştürücü Bloğu	4
Tersini Alma İşlemi Bloğu	2

Tablo 2. Donanım üzerindeki kaynak tüketimi.

Donanımsal kaynaklar	Kullanım Sayısı
Lojik Dilim	686
Flip-Flop	1044
Doğruluk Tablosu (LUT)	1136
Giriş çıkış (IOB)	96
Çoğullayıcı (Multiplexer)	24

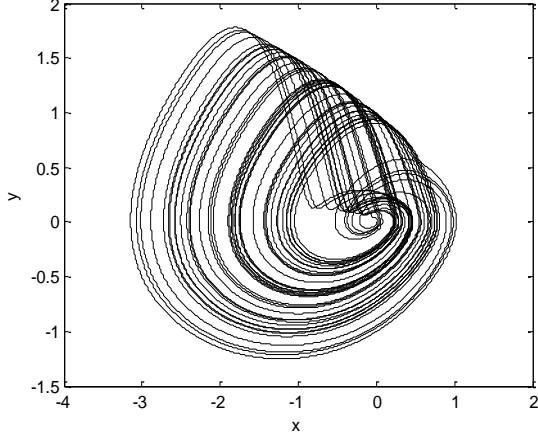


Şekil 7. Memristör tabanlı kaotik devre modelinin XSG ortamında tasarımı.

Memristör tabanlı kaotik devre modeli XSG yazılım ortamında tasarlanarak donanım tabanlı ön-benzetim işlemi JTAG Co-Sim bloğu

üzerinden NEXYS 4 Artix – 7 FPGA donanım kartında gerçekleştirilmektedir. Tasarıma ait ekran görüntüsü ve gerçekleştirme sonucu elde edilen $x - y$

durum uzay diyagramı sırasıyla Şekil 7 ve Şekil 8'de verilmektedir.



Şekil 8. FPGA gerçekleştirimi sonucu elde edilen $x - y$ durum uzay diyagramı.

3. Sonuçlar ve Tartışma

Bu çalışmada, memristör tabanlı kaotik devre modeli, XSG yazılımı aracılığıyla FPGA ortamında tasarlanıp gerçekleştirilmiştir. Gerçekleme, Digilent firmasına ait NEXYS 4 Artix-7 FPGA donanım kartında yapılmakta, tasarıma ait aritmetik işlem blokları ve donanımsal kaynak kullanım sayıları Tablo 1 ve Tablo 2'de verilmektedir.

Yapılan çalışma ile kaotik devrelerin sayısal gerçeklemelerine yeni bir boyut kazandırılmakta ve özellikle memristör kullanılarak oluşturulan devre modeli ilk kez XSG yazılımı aracılığıyla FPGA ortamında gerçekleştirilmektedir. İlerleyen çalışmalarda, memristör tabanlı kaotik devre modeli kullanılarak haberleşme sistemlerinde güvenliği artıracak şifreleme sistemi tasarımının gerçekleştirilmesi hedeflenmektedir.

4. Kaynaklar

1. Chua L.O. (1971), Memristor-the missing circuit element, IEEE Transactions on Circuit Theory, 18(5): 507 – 519.
2. Strukov D.B., Snider G.S., Stewart D.R. Williams R.S. (2008), The missing memristor found, Nature, 453: 80–83.
3. Yang J.J., Pickett M.D., Li X, Ohlberg D.A.A., Stewart D.R. Williams R.S. (2008), Memristive switching mechanism for metal/oxide/metal nanodevices, Nature Nanotechnology, 3: 429-433.

4. Sahin M.E., Guler H, Kaya T (2016), LabVIEW Model Of Memristor With Nonlinear Dopant Drift, European Journal of Technic, 6 (2) : 124-130.
5. Pershin Y.V., Ventra M.D. (2008), Spin memristive systems: Spin memory effects in semiconductor spintronics, Phys. Rev. B, Condens.Matter, 78: 1-4.
6. Driscoll T, Kim H.T., Chae B.G., Ventra M.D., Basov D.N. (2009), Phase-transition driven memristive system, E-print arXiv:0806.2151.
7. Arik S, Kilic R (2014), Reconfigurable hardware platform for experimental testing and verifying of memristor-based chaotic systems, Int. Journal of Circuits, Systems, and Computers, 23(10) : 1450145 18 pages.
8. Güler H, Kaya T (2016), Parça Parça Lineer Memristor Tabanlı Chua Osilatörünün LabVIEW'de Gerçekleştirilmesi, Fırat Üniv. Müh. Bil. Dergisi (Science and Eng. J of Fırat Univ.), 28 (2) : 29-33.
9. Itoh M, Chua L.O. (2008), Memristor oscillators, International Journal of Bifurcation and Chaos, 18(11) : 3183-3206.
10. Fischer V, Bernard F, Bochar N, Varchola, M (2008), Enhancing security of ring oscillator-based trng implemented in FPGA, International Conference on Field Programmable Logic and Applications, 245-250.
11. Wold K, Tan C.H. (2009), Analysis and Enhancement of Random Number Generator in FPGA Based on Oscillator Rings, International Journal of Reconfigurable Computing, Article ID 501672, 8 pages.
12. Wold K, Petrović S (2011), Behavioral Model of TRNG Based on Oscillator Rings Implemented in FPGA, 14th IEEE International Symposium on Design and Diagnostics of Electronic Circuits and Systems (DDECS), 163-166.
13. Tuncer T, Avaroğlu E, Türk M, Özer A.B. (2014), Implementation of non-periodic sampling true random number generator on FPGA, J. Microelectron. Electron. Compon. Mater, 44(4) : 296–302.
14. Karakaya B, Çelik V, Gülten A (2017), Chaotic cellular neural network-based true random number generator, Int. J. Circ. Theor. Appl., doi: 10.1002/cta.2374.
15. Karakaya B, Çelik V, Gülten A (2017), Implementation Of Two Cell Non-Autonomous Cnn Model On FPGA, International Conference on Advances and Innovations in Engineering (ICAIE) 2017.
16. Muthuswamy B, Chua L.O. (2010), Simplest Chaotic Circuit, International Journal of Bifurcation & Chaos, 20(5) : 1567-1580.
17. Xilinx Inc., System Generator for Digital Signal Processing, <http://www.xilinx.com / tools / dsp.htm>.

Dietanolamin Yan Grubu İçeren Bir Homopolimer Sisteminin Zn (II) Metal Kompleksinin Sentezi, Karakterizasyonu ve Dielektrik Özellikleri

*Aşlışah AÇIKSES, Necmittin ÇÖMEZ

Fırat Üniversitesi, Fen Fakültesi, Kimya Bölümü 23119-Ela zığ/Türkiye.

*bacikses@firat.edu.tr

(Geliş/Received: 03.08.2017.; Kabul/Accepted: 18.09.2017)

Özet

Bu çalışmada, daha önce tarafımızca sentezlenen P(DEAMSt)^L homopolimeri ligand olarak kullanılıp Zn(II) iyonu ile metal kompleksi hazırlandı. Homopolimerin Zn(II) metal iyonu ile yaptığı P(DEAMSt)^L-Zn kompleksi bilinen organik çözücülerde çözünmediğinden karakterizasyonda sadece FT-IR tekniği kullanıldı, element analiz ile komplekste C, H, N % değerleri belirlenip ampirik formülleri oluşturuldu. SEM görüntüsü alınarak morfolojik yapısı tayin edildi. Metal kompleksin TGA'sı alınarak termal davranışları incelendi. Elde edilen sonuçlar birbiriyle kıyaslandı. Polimer-metal kompleksin impedans analizör tekniğiyle dielektriksel davranışları incelendi. Dielektrik sabiti (ϵ'), dielektrik kayıp faktörü (ϵ''), elektrik iletkenliği (σ) gibi özellikleri frekans ve sıcaklığın bir fonksiyonu olarak incelenip, bulunan sonuçlar birbiriyle kıyaslandı. İletkenlik ölçümlerinden faydalanılarak $\ln(\sigma)$ 'ya karşılık $1000/T$ grafikleri çizilip elde edilen doğrunun eğiminden elektrik iletimiyle alakalı aktivasyon enerjisi (E_a) hesaplandı.

Anahtar Kelimeler : Polimer-Metal Kompleks, Dielektrik Sabiti, Dielektrik Kayıp Faktörü, Polimer, Homopolimer

Zn(II) Metal Complex, Synthesis, Characterization And Dielectric Properties Of A Homopolimer System Containing Diethanolamine Side Group

Abstract

In this work, the previously synthesized P(DEAMSt)^L was used as the homopolymer ligand and the metal complex with Zn (II) ion was prepared. The polymer- metal complex was not soluble in rutin organic solvents, for its characterization only FT-IR was used. A results of elemental analysis of complex was estimated % C: H: N values and empirical formula was formed. SEM image was taken and morphological structure was determined. The thermal behavior of the metal complex was examined by taking the TGA. The results obtained were compared with each other. The dielectric behavior of the polymer-metal complex was investigated by the impedance analyzer technique. Some properties such as dielectric constant (ϵ') dielectric loss factor (ϵ''), electric conductivity (σ) were examined as a function of frequency and temperature and the results were compared with each other. Utilizing the conductivity measurements, $\ln(\sigma) = 1000 / T$ plots were drawn and the activation energy (E_a) was calculated from the slope of the obtained line.

Key words: Polymer-Metal Complex, Dielectric Constant, Dielectric Loss Factor, polymer, Homopolymer

1. Giriş

Makromolekül metal kompleksleri, polimer matriksten dolayı düşük molekül ağırlıklı analoglarından farklı spesifik karakteristiklere sahiptir. Son yıllarda polimer- metal kompleksleri oldukça fonksiyonel özelliklere sahip oldukları için birçok kimyacı ilgi alanı olmuştur [1,2]. Koordinasyon polimerizasyonu

1950'lerde Ziegler ve Natta tarafından kendi adlarıyla anılan Ziegler-Natta katalizörlerinin polimer sentezinde kullanılmasıdır [3]. Koordinasyon bileşikleri; sayıları çoğunlukla yükseltgenme sayısını veya merkez atom ya da iyonun değerliğini aşan moleküllerin veya iyonların bağlandığı bir merkez atom veya iyon içeren bir bileşik olarak tanımlanır. Merkez metal katyonuna koordine kovalent bağla

simetrik düzene sahip bir şekilde bağlanan bu gruplar ligand adını alırlar.

Polimer metal kompleksi metal iyonlarının koordine kovalent bağ ile liganda bağlandığı polimerler ve metal iyonlarından oluşur. Bir polimer ligandı azot, oksijen, kükürt ve fosfor donör atomlardan [4] monomerlerin polimerizasyonu veya polimer ile koordinasyon kabiliyeti olan düşük molekül ağırlıklı bileşiklerin reaksiyonu ile elde edilen, birbirine sıkı bir şekilde bağlanmış bölümler içerir. Sentezleri anorganik metal katyonlarla organik yapı polimerin birleşmesiyle oluşur. Bir organik polimerin sentezi anorganik bir şekilde sonuçlanır. Polimer zincirine bağlanan metal iyonları karakteristik katalitik yapıda bağlanır ve bunlar düşük molekül ağırlıklı ilk hallerinden tamamen farklıdır [5].

Polimer-metal kompleksleri polimerlerin önemli bir sınıflandırmasıdır ki geçiş metal iyonlarıyla polimerik ligandların koordinasyonu ile oluşurlar. Polimer omurgasının yapısı çapraz bağlanma derecesi, metal merkezinin koordinasyon geometrisi ve ligandın yapısı, polimer-metal komplekslerinin termal kararlılığının belirleyicisidirler [6].

Polimer-metal komplekslerinin sentezi, yapısı ve özellikleri ile ilgili birçok çalışma literatürlerde vardır. Bu polimerler başarılı bir şekilde hazırlanmıştır. Poli(etilenimin) [7], poli(vinilalkol) [8], poli(akrilonitril-ko-vinil asetat) [9].

4-Klormetil stiren (KMS) nükleofilik reaktiflere karşı aktif halojen taşıdığından homo ve kopolimerleri klormetil grubu üzerinden son zamanlarda çok çalışmalar yapılmaktadır. Bu amaçla çalışmamızda hazırlanan P(DEAMSt)₂L¹ polimeri ligand olarak kullanılıp Zn(II) metal iyonu ile metal kompleksi hazırlanıp elde edilen polimer-metal kompleksinin termal ve dielektriksel özellikleri incelenecektir.

2. Materyal ve Metod

2.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler

Polidiethanolamino metil stiren P(DEAMSt)₂L¹, hidrokinon, sodyum hidroksit (NaOH), etil alkol, çinko asetat Zn(CH₃COO)₂.4H₂O

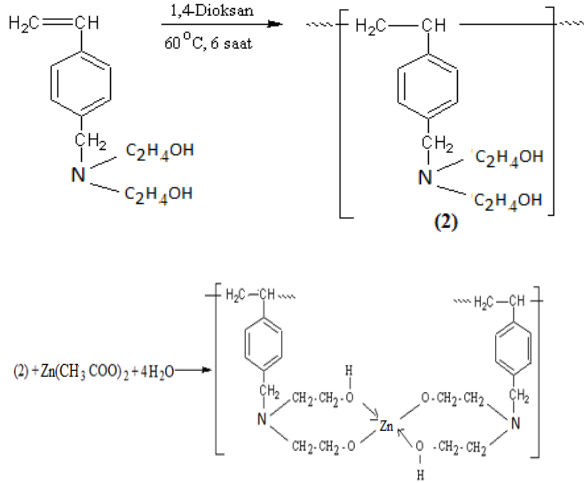
2.2. Spektroskopik çalışmalar

Ligand olarak kullanılan polimerin metal kompleksinin karakterizasyonunda Perkin Elmer Spektrum One FT-IR spektrometresi kullanıldı ve spektrumlar KBr diskinden alındı. Polimer-metal kompleksinin termal davranışları, Shimadzu TGA-50 cihazı ile N₂ gazı altında 10 °C/dak ısıtma hızıyla 500 °C kadar ısıtılarak alındı. C, H, N içeriğini belirlemek için (FLASH 2000 organic) element analiz cihazı kullanıldı ve scanning electron microscope (SEM) görüntüsü (EVOLS 10) cihazları kullanılarak alındı. Metal kompleksinin erime noktası (Stuart SMP 30) cihazı ile alındı. Dielektriksel özellikler frekans ve sıcaklığın bir fonksiyonu olarak LRC metter analizyer (QuadTech 7600 precision) ile ölçüldü.

2.3. Gerçekleştirilen Reaksiyon ve Sentezlenen madde

2.3.1. Polimer-Metal Kompleksinin Hazırlanması

Polimer-metal kompleksi çözelti tekniği ile hazırlandı [1,10]. 0.300 g (0.0130 mol) P(DEAMSt)₂L¹ ligandı 40 mL etil alkol içerisinde çözüldü ve çift boyunlu 250 mL'lik balona konuldu. Karışım 70 °C sıcaklıkta geri soğutucu altında 2 saat karıştırıldı. Çözeltinin pH'ını 7.5 'e kalibre etmek için 0,1 M NaOH sulu çözeltisi damla damla ilave edildi. Bir saat sonra 0.149g (0.0006 mol) Zn(II) asetat (Zn(CH₃COO)₂.4H₂O) sulu çözeltisi damla damla karışıma ilave edildi. Reaksiyon 65 °C'de 48 saat devam ettirildi. Çökelek süzüldü, pH 6 oluncaya kadar saf su ile yıkandı. 40 °C 'de etüvde kurutuldu. Sentezlenen metal kompleksinin verimi teorik ve deneysel verilerden yararlanarak molce %60 bulundu. Renk beyaz olup elde edilen ürün herhangi bir çözücüde çözünmedi. Karakterizasyonda FT-IR, SEM ve elementel analiz yöntemleri kullanıldı. P(DEAMSt)₂L¹-Zn kompleksinin sentez reaksiyonu Şema 2.1. de verildi.



Şema 2.1. P(DEAMSt)₂L¹-Zn(II) kompleksinin sentez reaksiyonu

3. Bulgular ve Tartışma

3.3.1. IR Spektrum Sonuçları

Bu çalışmada, daha önce sentezlenen 4-klormetil stiren (KMS) dietanol amin (DEAM) ile modifiye edilerek 4-dietanolaminometil stiren (DEAMSt) monomeri hazırlandı. DEAMSt monomerinin homopolimerizasyonu P(DEAMSt)L¹ serbest radikalik polimerizasyonu yöntemiyle 1,4-dioksan çözücü ortamında AIBN başlatıcısı kullanılarak 60 °C'de gerçekleştirildi [11]. Hazırlanan bu P(DEAMSt)L¹ çalışmamızda ligand olarak kullanılıp Zn(II) metal iyonu ile metal kompleksi hazırlandı. Söz konusu çalışmada P(DEAMSt)L¹ ligandın karakterizasyonu FT-IR, ¹H-NMR, ¹³C-NMR ile yapıldı. [11].

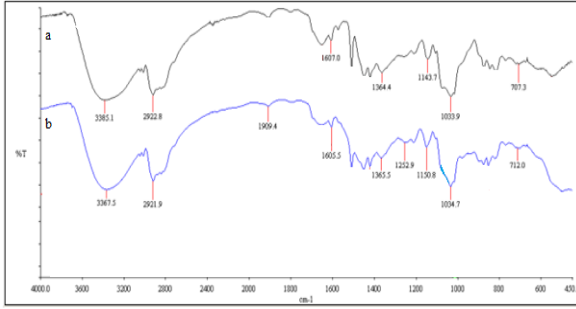
IR, ¹H-NMR, ¹³C-NMR sonuçları ile yapının oluştuğunu desteklediğinden, P(DEAMSt)L¹ ligand olarak kullanılıp Zn(II) metal iyonu ile kompleksi hazırlandı [11]. Polimer-metal kompleksi bilinen organik çözücülerde çözünmediği için karakterizasyonda sadece FT-IR, SEM, element analiz teknikleri kullanıldı. Kompleksin FT-IR spektrumu Şekil 3.1.'de verilmiştir.

Modifiye (DEAMSt) monomerde 1385 cm⁻¹ ve 1143-1250 cm⁻¹ deki C-N gerilme titreşimleri P(DEAMSt)L¹ polimerinde (1364, 1250-1143) cm⁻¹ biraz daha düşük enerjili bölgeye kaydığı görüldü. P(DEAMSt)L¹'nin Zn(II) ile yaptığı metal kompleksinde 1365 cm⁻¹'e kaymıştır.

Literatürde yapılan benzer çalışmalarda 1100-1252 cm⁻¹deki C-N gerilme titreşimleri metal kompleksinde düşük dalga sayılarına (1068-1041 cm⁻¹) kaydığı verilmiştir [12]. P(DEAMSt)L¹ ligandında 1143-1250 cm⁻¹ arasında gözlenen keskin pikler metal kompleksinde 1150 ve 1252 cm⁻¹ aralığında yayvan bir pik gözükmiştir ki bu da 1034 cm⁻¹'de karakteristik C-O titreşim bandıdır. Yine homopolimerinde 1033 cm⁻¹deki C-O titreşimi metal kompleksinde 1034 cm⁻¹'e kaymış olmasına rağmen şiddetinde ve yayvanlaşmasında büyük değişiklik olduğundan Zn(II) metalinin oksijen grubu üzerinden bağlandığını göstermektedir. Bu bağlamda, 1150-1034 cm⁻¹ de C-O-Zn'a ait karakteristik pikler gözlemlendiği literatürde belirtilmiştir [13]. Metal ligand ile kompleks oluşturduğu zaman azot üzerindeki elektron yoğunluğunun azalmasından dolayı düşük enerjili bölgeye kaydığı gözlemlendi.

Ayrıca P(DEAMSt)L¹ yapısına ait 3385 cm⁻¹ deki -OH gerilme titreşimi karakteristik bir piktir. Bu band, polimer-metal kompleksinde Zn(II) için 3367 cm⁻¹'e kaydığı görüldü. Kompleks oluşumuna bağlı olarak piklerin şiddeti azalmıştır [14]. Metal kompleksin koordinasyon küresinin içindeki ve dışındaki suyun koordine edilmesi -OH bandının bağlanma enerjisini ve pikin şiddetini düşürmektedir. Çünkü 3385 cm⁻¹deki bu band moleküller arası hidrojen bağına ait -OH gerilme titreşimidir. Metal kompleksin spektrumunda gözlenen bu bandlara Zn(II) nin bağlanmasıyla oldukça genişler. Bu bandlar yalnızca ligand olarak kullanılan P(DEAMSt)L¹'a ait bandlar değil kompleks oluşumu da içerir. [12,14].

Literatür kayıtlarında metal-oksijen (M-O) titreşimi 550 – 650 cm⁻¹'de gözlenmektedir. [10,13]. Çalışma kapsamında hazırlanan kompleks yapılarında FT-IR spektrumlarındaki bu bölgelerde kısmen (M-O) titreşimleri görülmüştür. Komplekste renk değişimi orbital geçişlerinin değişimi ve orbital enerjilerinin değiştiğine yönelik bulgulardır. Bu durum hem metal iyonu hem de ligand için geçerlidir. Çünkü oluşan yeni renk, ne ligandın ne de metal tuzunun rengidir [15]. Bu sonuçlar polimer-metal kompleksinin oluştuğunu gösterir. P(DEAMSt)L¹-Zn metal kompleksi hiçbir çözücüde çözünmediği için ¹H-NMR spektrumu kaydedilememiştir [16,17].



Şekil 3.1. a) P(DEAMSt)L¹ ligand ve b)P(DEAMSt)L¹-Zn metal kompleksinin IR spektrumu

3.3.2. Element Analiz sonuçları

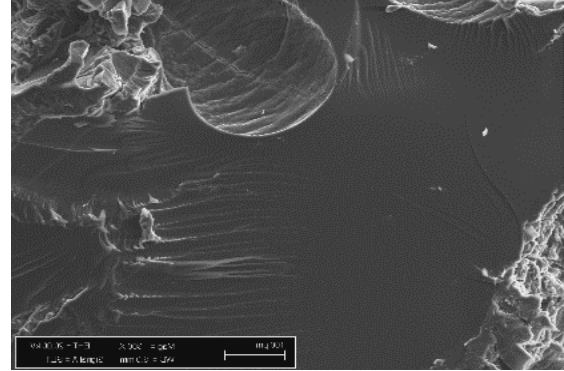
P(DEAMSt)L¹-Zn metal-kompleksinin element analiz ile yapılarındaki % C : H : N değerleri tayin edildi. Bulunan sonuçlar, teorik hesaplanan sonuçlarla karşılaştırıldığında birbirine yakın değerler olduğu görüldü ve ampirik formülleri belirlendi. Sonuçlar (Tablo 3.1.) verildi. P(DEAMSt)L¹-Zn metal kompleksi için yukarıdaki yapı önerildi (Şema 2.1.)

Tablo 3.1. P(DEAMSt)L¹-Zn metal kompleksinin element analiz sonuçları

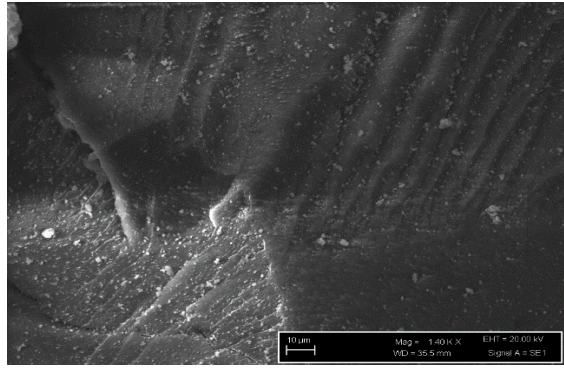
Polimer-Metal kompleks	Formül	Teorik		DeneySEL	
		%C	%H	%C	%H
P(DEAMSt)L¹-Zn	(C ₁₃ H ₁₇ O ₂ N) ₂ -Zn	62.00	7.15	64.71	8.05
		5.54	5.35		

3.3.3. SEM sonuçları

P(DEAMSt)L¹-Zn metal kompleksinin morfolojik yapısını incelemek için SEM görüntüsü alındı (Şekil 3.2.). Literatürde ligandların ve metal-komplekslerin yüzeylerindeki morfolojik farklılıklar açıklanmıştır [12,18]. Ligand P(DEAMSt)L¹ ve P(DEAMSt)L¹-Zn metal kompleksi kıyaslandığında ligandın makroporos yapısı oldukça pürüzsüz ve gözenekli değildir [11]. Bu liganda Zn(II) metal iyonunun bağlanmasıyla gözeneklerin sayısı daha da artmış, gözenekler çökmüş ve hasarlı bir yapı görüntüsü oluşmuştur [16,19]. Yani metal iyonun polimer matriksine katılmasıyla yapı hasarlı bir görüntü almıştır [20,21].



a



b

Şekil 3.2. a) P(DEAMSt)L¹ ligand, b) P(DEAMSt)L¹-Zn metal kompleksinin SEM görüntüleri

3.3.4. Termal karakterizasyon

P(DEAMSt)L¹-Zn metal kompleksinin termal davranışları, azot atmosferinde 10 °C/dk ısıtma hızıyla 500 °C'ye ısıtılarak TGA ölçümleri alındı.

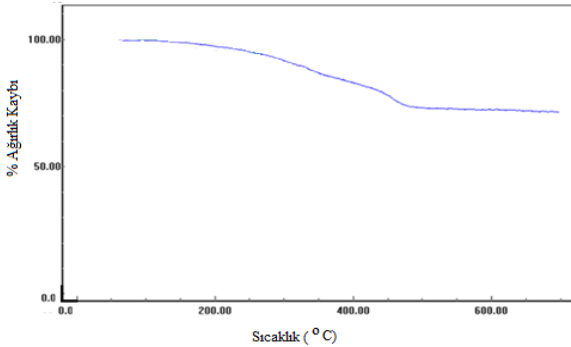
P(DEAMSt)L¹-Zn kompleksinin TGA eğrisi (Şekil 3.3.), P(DEAMSt)L¹-Zn kompleksinin bozunmaya başladığı sıcaklık 210 °C'dir. Kompleks, 201 °C kadar kararlı olduğu bozunmanın bu sıcaklığın üzerinde başladığı, 210-500 °C aralığında tek basamaklı bozunma göstermiştir. P(DEAMSt)L¹-Zn'nin bozunmaya başladığı sıcaklık 210 °C, bozunmanın bittiği sıcaklık ise 476 °C. %50 ağırlık kaybındaki sıcaklık 360 °C ve 500 °C de ağırlık kaybı %23 olarak ölçülmüştür.

Literatürde polimer ligandların TGA eğrilerinde 85-212 °C arasındaki ağırlık kayıpları çözücüye atfedilir ve polimer-metal kompleksleri 250 °C'ye kadar kararlı oldukları belirtilmiştir [22,23]. Polimer-metal komplekslerinde 200 °C'nin altındaki kütle kayıpları koordine bağı

nem ve asetattan kaynaklanmaktadır. Ayrıca polimere bağlı metal komplekslerinin molekül ağırlıkları çok yüksek olduğundan yapıdaki nem, koordine suyu ve asetatlardan yaklaşık %3 kadardır [24,25]. Yine literatürlerde metal oksitleri oluşumunun sonucu olarak yaklaşık 600 °C'de kompleks eğrileri kararlı sabit bir hal alır [26]. Bu çalışmada da metal kompleks 550 °C arasında kararlı bir hal almıştır. Yapılan literatür çalışmaları bizim bulduğumuz sonuçları desteklemektedir.

Elde edilen sonuçlara göre P(DEAMSt)L¹-Zn metal kompleksinin termal kararlılığı P(DEAMSt)L¹ ligandın termal kararlılığına göre daha iyidir [11]. Yine P(DEAMSt)L¹ ligandın 500 °C ağırlık kaybı %57 iken P(DEAMSt)L¹-Zn metal kompleksinde ise %23 tür. En fazla atıkta Zn(II) metal kompleksi bırakmıştır. Buda muhtemelen ligandın yapısındaki -OH gruplarından dolayı moleküller arası etkileşimlerden kaynaklanır. Kompleks durumunda metalin polimerin yapısına girmesiyle -OH gruplarının polarlığını düşürerek kompleks oluşturma eğilimlerini artırıyor.

Ayrıca metal kompleksin erime noktasına erime noktası cihazıyla bakıldı. Fakat kompleksin 270 °C üzerinde bozunduğu görüldü.



Şekil 3.3. P(DEAMSt)L¹-Zn metal kompleksinin TGA eğrisi

3.3.5. Dielektrik davranışları

P(DEAMSt)L¹-Zn kompleksinin dielektrik özellikleri Quadtech 7600 Precision LCR Meter Empedans Analizör cihazı ile incelendi. Bu amaçla polimerlerden 0.1 g alınarak 4 ton basınç altında disk haline getirildi ve disk kalınlığı ölçüldü. Disk yüzeyleri gümüş boya ile boyandı. Empedans analizörle farklı frekans ve

sıcaklıklarda kapasitans (C_p) değerleri ölçülerek kompleksin dielektrik sabitleri (ε') ve dielektrik kayıp faktörü (ε'') değerleri aşağıdaki formül kullanılarak hesaplandı [27].

$$\varepsilon = C_p \frac{d}{\varepsilon_0 A}$$

C_p : paralel kapasitans, d : polimer örneklerinin kalınlığı, ε₀ : boşluğun dielektrik sabiti (ε₀ = 8,854x10⁻¹²F/m) [28], A : örneğin yüzey alanı, ε' : dielektrik sabiti

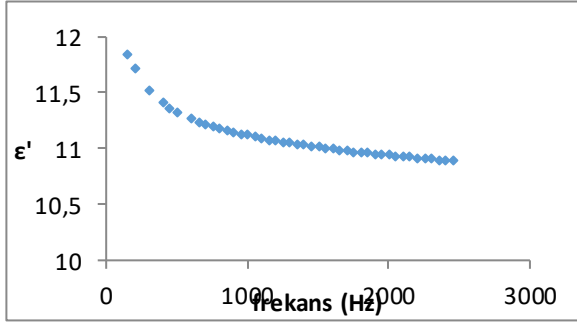
Dielektrik kayıp faktörü ε'' = DF x ε' eşitliğinden hesaplandı.

P(DEAMSt)L¹-Zn kompleksinin dielektriksel özellikleri ve iletkenlikleri frekans ve sıcaklığa bağlı olarak incelendi. Metal kompleksinin dielektrik özelliklerinde oluşan değişimler, elektronik, iyonik ve moleküler polarlığın bir sonucu olarak tanımlanır. Bu özellikler polimerin tamamen fiziksel ve kimyasal yapısı ile ilgilidir. Polimerlerde dielektriksel davranışlar frekans ve sıcaklıkla değişir. Bu amaçla liganda bağlı Zn(II) polimer-metal kompleksinin dielektrik ölçümlerinden elde edilen grafiklerden dielektrik sabiti (ε') frekans artışıyla azalmıştır (Şekil 3.4.). Polimer-metal kompleksinin kapasitans değerleri önce frekansla çok hızlı bir şekilde artmış, bir maksimuma ulaştıktan sonra azalmaya başlamış ve yüksek frekanslarda da sabit kaldığı görülmüştür. Bu durum, ara yüzeylerde polarlanabilirliğinin bir göstergesi olarak bilinir. Elektrik alan uygulandığında polimerlerin yüzeyinde hareket eden yükler oluşur, bular yüzey yükleridir. Yüzeydeki bu yükler elektriksel alanın etkisiyle birikip yüzeysel polarizasyona sebep olmaktadır [29,30]. Bu da frekans artışıyla dielektrik sabiti (ε')'nin düşmesine neden olmaktadır [30,31].

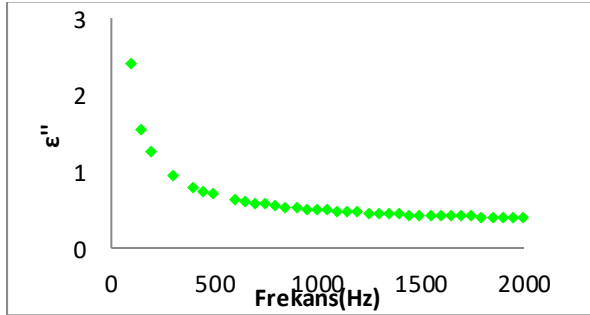
Benzer şekilde dielektrik kayıp faktörü (ε'')'nin frekansla değişimi incelendi (Şekil 3.5.) ve frekans arttıkça dielektrik kayıp faktör değerleri azaldığı görüldü.

Ayrıca polimer-metal kompleksinin dielektrik sabitinin sıcaklıkla değişimleri incelendi (Şekil 3.6.). Grafiklerde sıcaklık arttıkça dielektrik sabitinin arttığı görüldü. Bağ enerjilerindeki düşüş genellikle sıcaklık ve dielektrik sabitinin artışı ile ilişkilidir. Başka bir deyişle sıcaklık arttığı zaman dipolar polimerizasyon üzerinde iki çeşit etki gösterir.

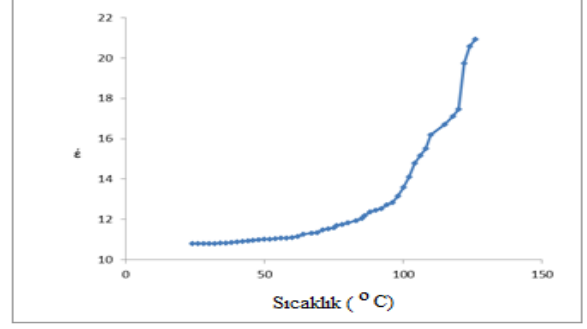
Birincisi moleküller arası yükleri zayıflatarak pozisyona bağlı titreşimleri artırır. İkincisi, termal gerginliği artırarak pozisyona bağlı titreşimleri bozar. Bu da iyonik ve elektronik bileşimlerin toplam polarizasyona katkısı, düşük sıcaklıklarda çok az olduğunu gösterir. Sıcaklık arttığı zaman elektriksel alan uygulandığında iyonik ve elektronik polarizasyon yükselir ya da dipolde serbest hareketlilik başlar ve elektriksel alana cevap verirler [32,33]. Dielektrik sabiti (ϵ') sıcaklık arttıkça hızlı bir şekilde artmış, artışın nedeni camı geçiş sıcaklığı (T_g) altında hareketsiz ve sabit duran polimer bir elektriksel alan uygulandığında, zincirler hareket etmeye başlar, polimerin hacmi arttığı için zincir hareketliliği artar ve boşluklar meydana gelir. Bu durumda da dielektrik sabiti sıcaklıkla artış gösterir [34,35].



Şekil 3.4 P(DEAMSt)L¹-Zn metal kompleksinin dielektrik sabitinin frekansla değişimi



Şekil 3.5. P(DEAMSt)L¹-Zn metal kompleksinin dielektrik kayıp faktörünün frekansla değişimi



Şekil 3.6 P(DEAMSt)L¹-Zn metal kompleksinin dielektrik sabitinin sıcaklıkla değişimi

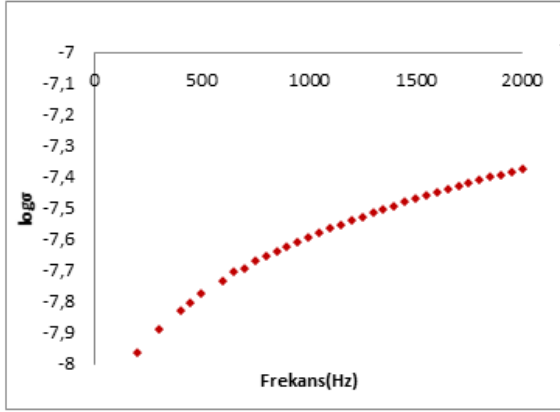
P(DEAMST)L¹-Zn metal kompleksinin elektrik iletkenliklerinin frekans ve sıcaklıkla değişimleri tayin edildi. Kondüktans parametrelerinden " σ_p " değerleri aşağıdaki eşitlikten hesaplandı.

$$\sigma_p = G \cdot d / A$$

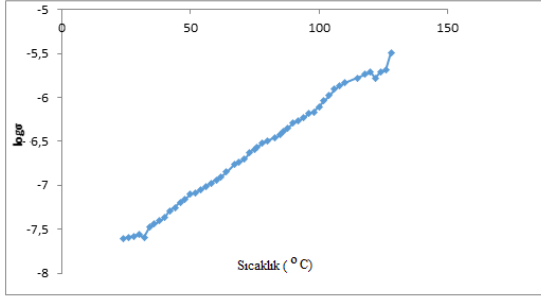
G; kondüktans, d; kalınlık, A; örnek alanı

Polimer-metal kompleksinin elektrik iletkenlik değerlerinin frekans ve sıcaklıkla değişim grafikleri çizildi (Şekil 3.7-3.8). Grafiklerden de görüldüğü gibi iletkenlik değerleri frekans ve sıcaklığın bir fonksiyonu olarak artmıştır. Genellikle, polimerlerde elektriksel iletkenlik moleküle kimyasal olarak bağlı serbest iyonların varlığından kaynaklanır. Frekans ve sıcaklığın artması ile birçok iyon yük taşıyıcı temel aktivite ile yeterli enerjiye sahip bir nitelik kazanır [36,37]. Bu da zincirlerdeki hareketliliği kolaylaştırarak serbest hacim ve polarizasyonu artırır. Bu durumda da elektrik iletkenlik sıcaklıkla artış gösterir [38].

Grafiklerden elde edilen sonuçlara göre polimer-metal kompleksinin elektriksel iletkenlikleri frekans ve sıcaklık artışına karşı duyarlı davranmıştır. ϵ' ve σ sıcaklık grafiklerinden yüksek sıcaklıkla artış göstermiş ve belli bir noktadan sonra ani bir artış göstermişlerdir. Bu ani artışın polimer moleküllerinin yapısındaki hacim artışından kaynaklandığı ve bu bölgede aynı zamanda camı geçiş sıcaklığına denk geldiği de önerilmektedir [33].



Şekil 3.7. P(DEAMSt)L¹-Zn metal kompleksinin iletkenlik değerinin frekansla değişimi



Şekil 3.8. P(DEAMSt)L¹-Zn metal kompleksinin iletkenlik değerinin sıcaklıkla değişimi

Ayrıca P(DEAMSt)L¹-Zn metal kompleksinin oda sıcaklığında ve 1 kHz’de dielektrik sabiti (ϵ'), dielektrik kayıp faktörü (ϵ'') ve iletkenlik σ değerleri bulundu. Bulunan sonuçlar (Tablo 3.2.) de verilmiştir. P(DEAMSt)L¹ ligandının 1 kHz deki ($\epsilon' = 13,85$, $\epsilon'' = 10,21$) olarak bulundu [11]. P(DEAMSt)L¹ ligandının (ϵ' ve ϵ'') değerleri polimer-metal kompleksinin 1kHz deki (ϵ' ve ϵ'') değerlerinden daha yüksek çıkmıştır. Ligandın yapısındaki -OH gruplarının varlığı polarlığın yüksek olmasına sebep olmuştur. ϵ' ve ϵ'' bu değerler literatürler ile benzer davranış göstermiştir [39,40]. P(DEAMSt)L¹-Zn metal kompleksi için dielektrik sabiti ($\epsilon' = 11,11$, $\epsilon'' = 0,49$) olarak bulundu.

Bu sonuçlara göre ligandın Zn (II) ile kompleks oluşturma eğilimi yüksek çıkmıştır. Bu sonuçlardan da anlaşıldığı gibi Zn (II) metalinin kompleksin yapısına girmesiyle -OH gruplarının

polarlığını düşürerek kompleks oluşturma eğilimini arttırmıştır. Metalin yapıya girmesiyle elektrik iletkenlik değeri ($\sigma=2.57 \times 10^{-8}$ S/cm)’de ligandın elektrik iletkenlik değerine ($\sigma = 5.12 \times 10^{-7}$ S/cm) göre azalmıştır [11]. Bu da metal iyonu ve polimerin fonksiyonel grupları arasında ki etkileşimin arttığını gösterir. Literatürlerde benzer davranışlar gözlenmiştir [20,41].

Table 3.2. P(DEAMSt)L¹-Zn metal kompleksinin dielektrik sabiti, dielektrik kayıp faktör, iletkenlik değerleri (1 kHz) deki ve iletkenliğe bağlı aktivasyon enerji değeri (E_a)

Polimer	Dielektrik Sabiti (ϵ')	Dielektrik Kayıp Faktör (ϵ'')	İletkenlik (S/cm) (σ)	E_a (eV)
P(DEAMSt) L¹-Zn	11.11	0.49	2.57×10^{-8}	0.49

Polimer-metal kompleksinin elektrik iletkenliği ölçüldü ve iletkenliğin sıcaklıkla üstel olarak değişiminin gözlemlendiği aşağıdaki Arrhenius eşitliğine uyarlanmasıyla elektrik iletimiyle ilgili aktivasyon enerjisi (E_a) hesaplandı.

$$\sigma = \sigma_0 \cdot e^{-E_a / kT}$$

veya

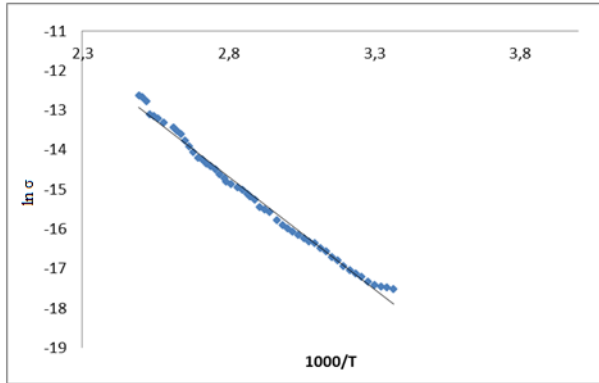
$$\sigma = \frac{\sigma_0}{T} \exp \left(-\frac{E_a}{kT} \right)$$

Burada; σ iletkenlik (S/cm), σ_0 , sabit, E_a ; Aktivasyon enerjisi, k ; Boltzman sabiti, T ; Mutlak Sıcaklık (K)

Bunun için, $\ln \sigma$, değerleri $1000/T$ değerlerine karşı grafiğe alınarak (Şekil 3.9.) doğrunun eğiminden aktivasyon enerjisi (E_a) tayin edildi. Buradaki E_a iyonik iletkenliğe ait aktivasyon enerjisidir ve iyonların taşınması için gerekli enerjidir. Sıcaklık artışı ile iyonların taşınması için gerekli enerji azalır. Bu da iyonik iletkenliğin artmasına sebep olur [38]. Burada aktivasyon enerjisi fizikokimyada geçiş-durum teorisine göre kimyasal reaksiyon için gerekli potansiyel enerji bariyeri ya da 0 °K’ deki iyonik iletim için potansiyel enerji engeli olarak da tanımlanır [42]. Termal aktivasyon enerjisi elektriksel iletkenliğin tam tersidir. Elektriksel iletkenliğin sıcaklığa bağlılığı sıcaklık artışı ile iletkenliğin arttığını gösterir. [21]. Aktivasyon

enerjisi ile ilgili elde edilen veri Tablo 3.2. de verilmiştir.

P(DEAMSt)L¹ için ($E_a=0.62$ eV), için P(DEAMSt)L¹-Zn ($E_a=0.49$ eV) olarak bulundu [11]. P(DEAMSt)L¹ ligandının aktivasyon enerjisi yüksek çıkmıştır. Bu da polimer zincirindeki DEAMSt birimleri ve polar grupların etkisi ile açıklanır. İyonların taşınması için gerekli enerji azalır. Bu da iyonik iletkenliğin artmasına sebep olur [38]. Literatürde düşük aktivasyon enerjisi yüksek iletkenlik olarak açıklanır [43]. Elde edilen aktivasyon enerji değerlerinden P(DEAMSt)L¹-Zn kompleksinin oluşma eğilimi daha yüksektir. Bu sonuçlar iletkenlikte bulunan değerlerle desteklemektedir. Polimer-metal kompleksinde aktivasyon enerjisi metalin bağlanmasıyla azalmıştır. Aktivasyon enerjisinin azalması ile iyon taşıyıcıların sayısı artar ve yüksek sıcaklıklarda kompleksin süper iyonik yapısı devam eder [44]. Bundan dolayı düşük aktivasyon enerjisi için elektronik ve polar relaksasyon varlığı önerilmiştir [45].



Şekil 3.9. P(DEAMSt)L¹-Zn metal kompleksinin lnσ değerlerinin 1000/T ile değişimi

4. Sonuç

Ligand olarak kullanılan P(DEAMSt)L¹'nin Zn(II) ile yaptığı metal kompleksinin karakterizasyonu IR, element analizi ve SEM yöntemleri kullanılarak yapıldı. Karakterizasyon sonucu elde edilen veriler polimer-metal kompleksinin oluştuğunu destekledi. Element analiz sonuçlarına göre (% C: H: N) belirlenip P(DEAMSt)L¹-Zn metal kompleksinin ampirik

formülleri önerildi. SEM sonuçlarından kompleksin makroporos yapısının liganda göre daha hasarlı bir yapıya sahip olduğu görüldü. TGA sonuçlarına göre kompleksin termal kararlılıkları karşılaştırıldı. Kompleksin dielektrik özellikleri (dielektrik sabiti (ϵ') ve dielektrik kayıp faktörü (ϵ''), elektrik iletkenlik (σ)) frekans ve sıcaklığın bir fonksiyonu olarak incelendi. Dielektrik sabit ve dielektrik kayıp faktör değerleri frekans arttıkça azaldığı, sıcaklık arttıkça arttığı, elektiriksel iletkenliğin ise frekans ve sıcaklık arttıkça arttığı gözlemlendi. İletkenlik ölçümlerinden faydalanarak elektirik iletimiyle alakalı aktivasyon enerjisi ($E_a = 0.49$ eV) olarak bulundu.

5. Teşekkür

Bu çalışma FÜBAP FF15.02 nolu proje ile desteklenmiştir.

6. Kaynaklar

1. Takemoto, K., Ottenbrite, R.M., Kamachi, M., 1997. *Functional Monomers And Polymers*.
2. Amanda, N.P., Spiro, D.A., 2010, Engineering Selectivity into Polymer-Supported Reagents for Transition Metal Ion Complex Formation, *Ractive & Functional Polymer*, **70**, 545-554.
3. Saçak, M., Polimer Kimyası, Ankara Üniversitesi, Gazi Kitabevi 2002.
4. Chare, N., Benmaamar, Z., Arrar, L., Baghiani, A., Zolbum, R.M., et al., 2012, Preparation of a New Polystyrene Supported-Ethylenediamine Diacetic Acid Resin and its Sorption Behavior Toward Divalent Metal Ions, *Solvent Extraction and Ion Exchange*, **30**, 101-112.
5. Özbülül, A., 2006. "Oligofenol Esaslı Yeni Tip Oligomer Schiff Bazlarının Sentezi ve Karakterizasyonu", *Yüksek Lisans Tezi*, Çukurova Üniversitesi, Adana.
6. Kislenko, V.N., Oliynyk, L.P., 2002, Complex formation of polyethyleneimine with copper(II), nickel(II), and cobalt(II) ions. *J Polym Sci Polym Chem* **40**:914-922.
7. Hojo, N., Shirai, H., Hayashi, S., 1974. Complex formation between poly(vinyl alcohol) and metallic ions in aqueous solution. *J Polym Sci Polym Symp* **47**:299-307.
8. Silversteina, M.S., Najarya, Y., Lumelskya, Y., Lampec, I., Graderb, G.S., Shterb, G.E., 2004. Complex formation and degradation in

poly(acrylonitrile-co-vinyl acetate) containing metal nitrates. *Polymer* 45:937–947.

9. Kaliyappan, T., Swaminathan C.S. and Kanan, P., 1996. Synthesis and characterization of new metal chelating polymer and derived Ni(II) and Cu(II) polymer complexes. *Polymer*. Vol: 37. No: 13, 2865-2869.

10. Aslışah, A., Necmittin Ç., Fatih B., 2017. Metal complexes of a homopolymer system containing diethanolamine side Group: Synthesis and dielectrical behaviors, *Journal of Macromolecular Science, Part A Pure and Applied Chemistry (İNCELEMEDE)*

11. He, Y., Wang, L., Cai, C., 2010. Diethanol Amine-Functionalized Polymer-Supported Palladium (0) Complex as Catalyst for Suzuki Cross-Coupling Reaction in Water, *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 121, 286-291.

12. Gao, B., Wei, X., Hang, Y., 2013. Synthesis And Luminescence Properties Of Polymeric Complexes Of Cu(II), Zn(II) And Al(III) With 8-Hydroxyquinoline Side Group-Containing *Polystyrene*. *Optical Materials* 35, 536-542.

13. Golikand, A.N., Didehban, K., 2010. Preparation and characterization of polymer/multiwall carbon nanotube/ nanoparticle nanocomposites and preparation of their metal complexes. *Journal of Applied Polymer Science*, Vol.118, 113-120.

14. Serttekin, S., 2009, Etilendiamin İçeren Ni(II), Co(II), Cu(II) Komplekslerinin Sentezi ve Yapılarının Aydınlatılması, Yüksek Lisans Tezi, *Çukurova Üniv. Fen Bilimleri Enstitüsü*, Adana.

15. Syrlybaeva, R., Movsum-Zade, N., Satiullina, I., Puzin, Y., Movsum-Zade, E. 2015. Polymer-metal complexes of polyacrylonitrile and its copolymer, *J. Polym. Res.*, 22: 100, DOI, 1.1007/5, 1965-015-0716-4.

16. Haythem A. Saadeh, Eman A. Abu Shairah, Nouredine Charef, Mohammad S. Mubarak. 2012, Synthesis and adsorption properties, toward-based terpyridine polymer. *Journal of Applied Science*. Vol: 124, 2717-2724.

17. Sun, C., Qu, R., Ji, C., Wang, C., Sun, Y., and et al. 2006, Preparation and adsorption properties of crosslinked polystyrene-supported low-generation diethanolamine-typed dendrimer for metal ions. *Talanta* 70, 14-19.

18. Vinodh, R., Ilakiya, A., Elamathi, S., Songeetha, A., 2010, A novel anion exchange membrane from polystyrene (ethylene butylene) polystyrene: Synthesis and characterization. *Materials Science and Engineering B*.167, 43-50.

19. El-Arnaouty, M.B., Abdel Ghaffar, A.M., Eid. M., 2013, Properties of grafted polymer metal complexes as ion exchangers and its electrical

conductivity. *Polymer Engineering and Science*, DOI 10.1002/Pen, 790.

20. Singru, W.B. Gurmule, V.A. Khati, A.B. Zade, J.R., 2010, Dantulwar, Eco-friendly application of p-cresol-melamine-formaldehyde polymer resin as an ion-exchanger and its electrical and thermal study. *Desalination* 263, 200-210.

21. Wang, Y., Ma, X., Zhang, Q., Tian, N., 2010, Synthesis and properties of gel polymer electrolyte membranes based on novel comb-like methyl methacrylate copolymers. *Journal of Membrane Science*, 349, 279-286.

22. Ahamad, T., Alshehri, S.M. 2013. Synthesis and Characterization of Polymer-Metal Complexes and Their Catalytic Activity in Ethylene Oligomerization, *Advances in Polymer Technology*, Vol. 32, No. 3, 001 10, 1002/adv. 21350.

23. Pearly, C.S., Sridevi, N., Mohammed, K.K.Y., 2007, Characterization and catalytic activity of polymer supported ruthenium schiff base complexes towards catechol oxidation. *Journal of Applied Polymer Science*, Vol.105, 997-1002.

24. Cazacu M, Marcu M, Vlad A, Rusu G.I, Avadanei M., 2004, Chalet polymers. VI: New copolymers of the some siloxane containing bis(2,4-dihydroxybenzaldehyd -imine)Me²⁺ with bis(pcarboxyphenyl) diphenylsilane. *Journal of Organometal Chemical*, 689(19), 3005-3011.

25. Shahada, L., El-Toukhy, A., Abu-Raqabah, A.T., 1997. Synthesis and characterization of a New Chelating Polymer and its Metal Complexes, *J. Of Molecular Catalysis A: Chemical*, 115, 61-72.

26. Coşkun, M., Seven, P., 2011. Synthesis characterization and investigation of dielectric properties of two-Armed grafft copolymers prepared with methylmethacrylate and styrene an to PVC using atom transfer radical polymerization. *Reactive and Functional Polymers* 71, 395-401.

27. Stefanec, D. and Krajnc, P., 2005, 4-vinylbenzyl chloride based porous spherical polymer supports derived from water- in-oil-in-water emulsions. *Reactive and Functional Polymers*. Vol.65, no. 1-2, 37-45.

28. İyibakanlar, G., Oktay, A., 2007, Bazı Polimerlerin Dielektrik Özelliklerinin Frekansla Değişimlerinin İncelenmesi, *Havacılık ve Uzay Teknolojileri*, Cilt 3, Sayı 1, 11-19.

29. Belekere, N.N., Misra, S.C.K., Ram, M.K., Rout, D., Grapta, R., Malhatra, B.D., Chandra, S., 1992. Interfacial polymerization in semiconducting polypyrrole thin films, *J. Phys., Condens Matter*, 4, 5747-5756.

30. Shaaban M. H, Ali A. A, El-Nimr M.K., 2006, The AC conductivity of tellurite glasses doped with

- HO₂O₃. *Materials Chemistry Physics*, .vol. 96. 433-438.
- 31.** Botros, S.H., Abd-El-Ghaffar, M.A., Eid, M.A.M., 2006, Synthesis of polymer-metal complexes and their effects on dielectric properties and ageing and UV resistance of SBR vulcanizates. *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, 45 (), 1347-1355.
- 32.** Ayaz, N., Bezgin, F., Demirelli. K., 2012. Polymers based on methacrylate bearing coumarin group synthesis via free radical polymerization, monomer reactivity ratios, dielectric behavior and thermal stabilities, *ISRN polymer Science*. ID 352759. DOI:10.5402/2012/352759. pp.13.
- 33.** Bezgin, F., Ayaz, N., Demirelli. K., 2015. Synthesis, characterization and dielectric properties of polymers functionalized with coumarone and diethanolamine. *Journal of Applied Polym. Science* (2015). DOI: 10.1002/app.42164.
- 34.** Huang, Y., Saiz, E., Ezquerra, T.A., Guzman, J., Rainde, E., 2002. Broad-band dielectric spectroscopy of polymer chains containing structurally complex side groups, *Macromolecules*, 35, 1785-1790.
- 35.** R. Seoudi, A.M.A. Nada. 2007. Molecular structure and dielectric properties studies of chitin and its treated by acid, base and hypochloride. *Carbohydrate Polymers*. 68, 728-733.
- 36.** Raja, Z., Sharma, A.K., Narasimha Rao, V.V.R., 2004. Impedance Spectra and dielectric analysis of PMMA-co-P4VPNO polymer films, *Materials Letters*, 58, 3242-3247.
- 37.** Prajapati, G.K., Gupta, P.N. 2011. Comparative study of the electrical and dielectric properties of PVA-PEG-Al₂O₃-MI (M: Na, K, Ag) complex polymer electrolytes. *Physica B*, 406, 3108-3113.
- 38.** Rao, V.; Ashokan, P. V.; Shridhar, M. H. V. Rao, P. V. Ashokan, M. H. Shridhar. 2000. Studies of dielectric relaxation and a.c. conductivity in cellulose acetate hydrogen phthalate-poly(methyl methacrylate) blends. *Materials Science and Engineering A*, vol. 281, no. 1-2, pp. 213–220.
- 39.** Banerjee, S.; Kumar, A. J. 2010, Dielectric spectroscopy for probing the relaxation and charge transport in polypyrrole nanofibers, *Phys. Chem. Solids*, 71, 381.
- 40.** Rivas, B.L., Seguel, G.V. Ancatripai, C., 2000. Polymer-metal complexes: Synthesis, characterization, and properties of poly (maleic acid) metal complexes with Cu(II), Co(II), Ni(II), and Zn (II). *Polymer Bulletin*, 44, (), 445-452.
- 41.** Kumar, M.P., Sankarappa, T., Vijaya B., Kumar, Nagaraja, N., 2009. Dielectric relaxation studies in transition metal ions doped tellurite glasses. *Solid State Sci.*, vol.11.214-218.
- 42.** Onwudiwe, D.C., Artin, T., Strydom, C.A., 2014, Fe(II) and Fe(III) complexes of N-ethyl-N-phenyl dithiocarbamate: Electrical conductivity studies and thermal properties, *Electrochimica Acta*, 127, 283-289.
- 43.** Onwudiwe, D.C., Arfin, T., Strydom, C.A., 2014. Fe(II) and Fe(III) complexes of N-ethyl-N-Phenyl dithiocarbamate: Electrical conductivity studies and thermal properties. *Electrochimica Acta*, 127, 283-289.
- 44.** Cannelli, G., Cantelli, R., Cordero, F., Trequatrini, F., Ferretti, M., 1996. Strong dependence on doping of a low activation-energy relaxation process in YBa₂Cu₃O_{6.1x}: Possible polaron relaxation. *Physical Review B*.54, 15537-15542.

FIRAT ÜNİVERSİTESİ MÜHENDİSLİK BİLİMLERİ, FEN BİLİMLERİ DERGİSİ
TURKISH JOURNAL OF SCIENCE AND TECHNOLOGY (TJST)
YAZIM ESASLARI / GUIDE FOR AUTHORS
<http://www.firat.edu.tr>

Açıklama/Description

Fen ve Mühendislik Bilimleri alanlarında özgün araştırma makaleleri (orijinal bir araştırmayı bulgu ve sonuçlarıyla yansıtan, bilime ve teknolojiye katkı sağlayan çalışmalar) Türkçe dilde Fırat Üniversitesi Mühendislik Bilimleri ve Fen Bilimleri Dergilerinde, İngilizce olarak da "Turkish Journal of Science and Technology" dergisinde (uluslararası danışma kurullu ve hakemli) yayımlanır. Yazıların telif hakkı devri (copyright), dergi internet sayfasında sunulan form doldurulup imzalanmak suretiyle editörlüğe sunulur. Her yazı, konusu ile ilgili **3 (üç)** hakeme gönderilerek şekil ve içerik bakımından inceletirilir. Hakem görüşlerinde belirtilen eksikler tamamlandıktan sonra dergide yayımlanabilecek nitelikteki makaleler, yazarlar tarafından son baskı formatında editöre iade edilir. Dergide baskı taslağı (draft) haliyle makale içinde bulunabilecek hataların sorumluluğu yazarlara aittir.

Yazışma Adresi/Corresponding adress: Fırat Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi Editörlüğü, Fırat Üniv., Fen Bilimleri Enstitüsü 23119- Elazığ.
e-mail: fenbilim@firat.edu.tr
Tel: 0424 2122707, Fax: 0424 2369955

İLK SUNUŞ FORMATI/Submission of Manuscript

Metin; sayfanın tek yüzüne, bilgisayar ile Office 2000 veya daha üst bir yazı programı kullanılarak çift aralıklı, kenarlarda yeterli boşluk (25 mm) bırakılarak, Times New Roman karakteri ve 12 punto kullanılarak A4 (210x297mm) formunda beyaz kağıda yazılmalıdır. Eserler, kaynaklar ve şekiller dahil 15 sayfayı geçmemelidir (baskı formatında max. 10 sayfa). Şekil, grafik, resim ve formüller orijinal veya temiz ve net bir şekilde bilgisayardan baskıya hazır halde üretilmiş olmalıdır. İlk sunuş formatında, üst bilgi ve alt bilgi kısmına hiç bir şekilde yazı yazılmamalı yalnızca alt bilgi kısmında belgeye sayfa numarası verilmelidir. Belge içinde hiçbir şekilde otomatik numaralandırma kullanılmamalıdır. Yazılar, biri orijinal ikisi fotokopi olmak üzere 3 nüsha olarak word formatında sunulmalıdır. Her başvuru bir **kapak yazısı** (iletişimde bulunulacak yazar bilgileri belirtilerek) ile yapılmalıdır. Çalışma herhangi bir kurumun desteği ile gerçekleşmiş ise, çalışmayı destekleyen kurumun adı ilk sayfa altına dipnot şeklinde yazılmalıdır.

1. Eserin bölümleri/Divisions: Şu sıraya uygun olmalıdır: Başlık, Özet, Anahtar kelimeler, Title, Abstract, Keyword; 1. Giriş, 2. Materyal ve Metot, 3. Sonuçlar 4. Tartışma, 5. Teşekkür (Gerekliyse), 6. Kaynaklar (basılmamış eserlere atıf verilmemelidir).

2. Kapak Sayfası/First Page: Başlıklar çalışmayı ve çalışmanın amacını tanımlayıcı şekilde kısa ve açık olmalıdır. **(Türkçe Başlık Ortalı 12 Punto, İngilizce Başlık Ortalı 11 Punto Olarak Verdane Fontu ile Kalın (Bold) Kelimelerin ilk Harfleri Büyük Olarak Yazılmalıdır.** (Semboller ve kısaltmalar için küçük harfler kullanılabilir). Başlığın altına, eserin yazar ya da yazarlarının adı-soyadı ile posta ve sorumlu yazarın e-mail adresleri yazılmalıdır.

3. Özet/Abstract: Özet 200 kelimeyi geçmeyecek şekilde Türkçe ve İngilizce yazılmalıdır. İngilizce özetin başına

eserin başlığı aynı dilden yazılmalıdır. Özetlerin sonunda anahtar kelimeler yer almalıdır.

4. Metin/Text: Genel olarak Giriş, Materyal ve Yöntem, Bulgular ve Sonuca ilişkin kısımları kapsar. **Tüm başlıklar Bold, kelimelerin ilk harfleri büyük yazılmalıdır.**

5. Semboller/Symbols: Metin içinde kullanılan sembollerin tamamı bu başlık altında verilir. Gerekliğinde "Yunan Harfleri", "Alt İndis" gibi alt başlıklar kullanılabilir.

6. Kaynaklar/References: Metinde parantez içerisindeki [1], [2] vb. rakamlarla numaralandırılmalı (Örnek 1: Bölücek ve diğ. [1] tarafından , Örnek 2: Çakır ve Aşkın [5] Baskıl dolayları Örnek 3:taksonomide kullanılmaktadır [6, 8-12]) ve metin sonunda da eser içinde verilmiş numara ve sırasına göre yazılmalıdır.

Kaynaklarda literatürün verilmesi;

Makaleler

Örnek 1: Yang, C.M., Chang I.F., Lin, S.J. and Chou, C.H. (2004). Effects of three allelopathic phenolics on chlorophyll accumulation of rice (*Oryza sativa*) seedlings: II. Stimulation of consumption-orientation. *Bot. Bull. Acad. Sin.*, **45**: 119-125.

Örnek 2: Turan, M. (1996). Şiran (Gümüşhane) doğu yöresinin tektonik özellikleri. Karadeniz Teknik Üniversitesi Jeoloji Mühendisliği Bölümü *30. Yıl Sempozyumu, (16-20 Ekim 1995) Bildirileri*, S. Korkmaz ve M. Akçay (Editörler), Trabzon, 275-292.

Kitaplar

Örnek 3: Tatar, Y. (1995). Jeolojik Harita Bilgisi. Fırat Üniversitesi Yayınları, No: 43, Elazığ, 297s.

Kitaptan bir bölüm

Örnek 4: Sarıtaş, S., Davies, T.J. (1987). "Reduction of Oxide Inclusions During Pre-Forging Heat Treatments" in Powder Metallurgy for Full Density Products, New Perspectives in Powder Metallurgy, Cilt 8, (Ed) Kulkarni, K.M., Metal Powder Industries Federation, Princeton, NJ, A.B.D, 417-430.

Tezler

Örnek 5: Bilhan, Ö. (2005). Labirent savakların hidrolik karakteristiklerinin deneysel olarak incelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 64s.

7. Tablo ve Şekiller/Tables and Figures: Tablo içermeyen bütün görüntüler (fotoğraf, çizim, diyagram, grafik, harita vs.) şekil olarak isimlendirilmelidir. Her bir Tablo ve Şekil metin içindeki sıralanmasına göre numaralandırılmalıdır. Tablo başlıkları tablonun üstüne, şekil başlıkları şeklin altına konulmalıdır. Tablo başlıkları tablonun üst satırında tablo içerisine yerleştirilmelidir ve Tablo yazısının yerleştirildiği bu kısımdaki tablo çizgileri çıktıda görünmez yapılmalıdır. Şekillerde asla el yazısı kullanılmamalı ve Tablolardaki yazılar hiç bir zaman 8 puntodan küçük olmamalıdır.

YAYINA KABUL EDİLEN MAKALELERİN BASKI FORMATI

	Açıklama	Kontrol
Genel	Hakem değerlendirmesinden sonra yayına kabul edilen makaleler, yazarları tarafından baskı formatında yeniden düzenlenerek, 1 adet basılmış orijinal kopya ve bir cd ile editörlüğe gönderilir. Makalelerin basımı sırasında editörlüğün formatla ilgili uygulamaları dışında hiç bir dizgi işlemi yapılmayacaktır. Makaleler Office 2000 veya üstü ile yazılmalıdır. Metin, Times New Roman Türkçe karakteri ve tek satır aralığı kullanılmalıdır.	
Sayfa Yapısı ve düzeni	Makale başlığından Keywords' un sonuna kadar olan kısım tek sütun halinde düzenlenmelidir. Giriş'ten itibaren makale 7,68 cm genişliğindeki çift sütun halinde yerleştirilmelidir (sütunlar arası boşluk 0,64 cm). Sayfa düzenlemede, üst 35 , sol ve sağ 25 mm ve alt 30 nk olmalıdır. Üstbilgi ve altbilgi 2,5 cm olmalıdır. Üstbilgi, tek ve çift sayfalarda farklı ve ilk sayfada farklı seçenekleri işaretlenmelidir. Üstbilgiler 8 punto Times New Roman fontunda olmalıdır.	Lütfen sayfa yapısı ve düzenine dikkat ediniz.
Türkçe Başlık	Makale başlığı Verdana fontuyla 12 punto , sadece baş harfleri büyük olacak şekilde, ortalı ve koyu (bold) olarak yazılmalı ve Türkçe başlıktan önce ve sonra 18 nk (paragraf tan) bırakılmalıdır.	
Yazar Adları	Yazar adları Times New Roman fontu ile ortalı, koyu ve 11 punto olarak yazılmalıdır. Yazar adları ile adres arasında boşluk olmamalıdır.	
Adresler	Adresler Times New Roman fontu ile ortalı ve 10 punto olarak yazılmalı. Sadece sorumlu yazarın e-posta adresi, adres satırlarının alt kısmına yine aynı font ve punto ile yazılmalıdır. (Geliş/Received: **.*.200*; Kabul/Accepted: **.*.200*) satırından önce 6 nk ve sonra 12 nk bırakılmalıdır. Adresin hemen alt satırında boşluk bırakmadan 10 punto ile e-posta adresi yazılmalıdır.	
Özet	Özet'ten sonra 6 nk boşluk bırakılmalıdır. "Özet" 10 punto , koyu olarak yazılmalı, baş harfi büyük ve ilk satırın başında yazılmalıdır. Özet metni 10 punto , tek paragraf olacak ve ilk satırda girinti yapılmayacak şekilde yazılmalıdır.	
Anahtar Kelimeler	Özet metninden sonra, 6 nk boşluk bırakıldıktan sonra 9 punto ile yazılmalı. En az 3 ve en çok 6 tane anahtar kelime baş harfleri büyük olacak şekilde yazılmalıdır. Anahtar kelimelerden sonra 12 nk boşluk olmalıdır.	
İngilizce Başlık	Sadece baş harfleri büyük, ortalı ve koyu olarak Verdana fontu ile 11 punto olarak yazılmalıdır. Keywords'den önce 6 nk bırakılmalıdır.	
Abstract	"İngilizce başlıktan sonra 6 nk boşluk bırakılmalıdır. "Abstract" 10 punto , koyu olarak yazılmalı, baş harfi büyük ve ilk satırın başında yazılmalıdır. Abstract metni 10 punto , tek paragraf olacak ve ilk satırda girinti yapılmayacak şekilde yazılmalıdır.	
Keywords	Abstract metninden sonra 6 nk boşluk bırakıldıktan sonra 9 punto ile yazılmalı. En az 3 ve en çok 6 tane anahtar kelime baş harfleri büyük olacak şekilde yazılmalıdır.	
Başlıklar	Başlıklar numaralandırılmalı, 1. derece başlıklarda tüm kelimelerin baş harfleri büyük, diğerlerinde ise sadece ilk kelimenin baş harfi büyük olmalı ve koyu olarak yazılmalıdır. Başlıklardan önce ve sonra bir boşluk bırakılmalı. Başlıklar sola dayalı olmalıdır.	
Metin	Metin, Keywords 'den sonra 12 nk boşluk bırakılarak tek satır aralıklı 11 punto ile yazılmalıdır. Paragraf girintisi 0.7 cm olmalı ve paragraflar arası boşluk bırakılmamalıdır.	Lütfen paragraf girintisine dikkat ediniz.
Tablo	Her bir Tablo ve Şekil metin içindeki sıralanmasına göre numaralandırılmalıdır. Tablo başlıkları Tablonun üst satırında Tablo içerisine yerleştirilmeli ve bu çizgiler görünmez yapılmalı, Tablo ile arasında boşluk bırakılmamalı ve 10 punto ile ortalı yazılmalıdır. "Tablo 1." koyu yazılmalı, açıklaması sadece ilk kelimenin baş harfi büyük olmalı ve bold olmamalıdır. Tablo içerisindeki yazılar 9 punto olmalıdır. Eğer gerekirse 8 punto da olabilir.	
Şekiller	Şekillerin altına 10 punto ortalı olmalıdır. "Şekil 1." koyu yazılmalıdır. Şekil açıklamasından sonra bir boşluk bırakılmalıdır. Şekil yazısı koyu yazılmamalıdır.	
Kaynaklar	İlk sunum ile aynı olmalı ve 10 punto ile yazılmalıdır. Lütfen bir önceki sayfaya bakınız. Örnek: 1. Narusawa, U. (1999). The second law analysis of mixed convection in rectangular duct. <i>Heat Mass Transfer</i> , 35 , 499-506.	Lütfen kaynakların yazım kurallarına dikkat ediniz.
Not: Makale çift sütuna dönüştürüldüğünde; özellikle sayfa numaraları ve alt ve üstbilgi verildiği zaman makalede tablolar, şekiller vb. değişmekte, karışıklık olabilmektedir. Çift sütun olmayacak kısımların üst satır sonu Ekle →Kesme→Sürekli seçilerek ayarlanabilir. Bu işlemi Şekil ve Tablodan önceki satırın sonunda, Şekil ve Tablodan sonraki satırın başında da yapmak gerekir. Kesme işlemini Kaynaklar yazısından önceki cümlelerin sonuna ve Kaynakların sonuna da yapmak gerekmektedir. Dosya→Sayfa yapısı→Düzen'den altbilgi ve üstbilgi 2,5 cm seçilmeli, tek ve çift sayfalarda farklı ve ilk sayfada farklı seçenekleri işaretlenmelidir.		
Makale dizgisinin doğruluğunu kontrol için, Ekle'den sayfa numaraları vererek her sayfaya doğru olarak numara verilip verilmediği kontrol edilmelidir. Aynı şekilde Görünüm'den ilk sayfada, tek sayfalarda ve çift sayfalarda üstbilgi verip doğruluğu web sitemizdeki örnekte yazılanlar yazılarak kontrol edilmelidir.		



Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi

Telif Hakkı Devir Formu / Copyright Form

Biz aşağıda gerekli bilgileri bulunan,

[Yazarların Adı / Author names]

.....

.....tarafımızdan yazılmış,

[Makale Adı / Article title]

.....

.....

başlıklı makale içeriği, sunduğu sonuç, bilgi, bulgu ve yorumları konusunda, Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi Editörlüğü'nün hiç bir sorumluluk taşımadığını kabul ederiz.

Sunduğumuz makalenin orijinal olduğunu; herhangi bir başka dergiye yayınlanmak üzere gönderilmediğini; daha önce yayınlanmadığını; tümüyle yada bir bölümü herhangi bir kongre/sempozyum da sunulup fakat tam metin olarak basılmadığını ve orijinal telif hakkı devri formu ile birlikte Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi Editörlüğü'ne gönderildiğini garanti ederiz.

Makalenin telif hakkından feragat etmeyi kabul ederek sorumluluğu üstlenir ve imza ederiz. Bu vesileyle makalenin telif hakkı Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü' ne devredilmiştir. Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi Editörlüğü makalenin yayınlanabilmesi konusunda yetkili kılınmıştır. Bununla birlikte yazarların aşağıdaki hakları saklıdır:

Aşağıdaki ve diğer bütün durumlarda makalenin Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi tarafından yayınlandığına dair referans verilmelidir.

1. Telif Hakkı dışında kalan patent v.b. bütün tescil edilmiş haklar.
2. Makaleyi satmamak koşulu ile kendi amaçları için çoğaltma hakkı.
3. Yazarın gelecekteki kitaplar ve dersler gibi çalışmalarında; makalenin tümü ya da bir bölümünü ücret ödemeksizin kullanma hakkı.

Bütün yazarlar tarafından imzalanması gerekiyor: (Sorumlu yazar/Corresponding author*)

Yazarın Adı ve Soyadı / Author Names

İmzası / Signature

Tarih / Date

1

2

3

4

5

NOT: Eksik imza durumunda sorumluluk imzalayan yazarlara aittir. Lütfen formu doldurunuz, imzalayınız ve aşağıdaki adrese metinle birlikte gönderiniz.

Adres: Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi Editörlüğü, F.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, 23119-Elazığ.