

BALIKESİR ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ DERGİSİ  
Cilt 20 Sayı 1 Haziran 2018 ISSN 1301-7985



Journal of Balıkesir University  
Institute of Science and Technology

Volume 20 Number 1 June 2018 ISSN 1301-7985

BALIKESİR ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ DERGİSİ

Cilt 20 Sayı 1 Haziran 2018



BALIKESİR ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ DERGİSİ

Yazışma Adresi:  
BAUN FBE Dergisi, Balıkesir Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 10145 Çağış / Balıkesir  
Telefon: (266) 612 10 77  
Elektronik Posta: [fbedergi@balikesir.edu.tr](mailto:fbedergi@balikesir.edu.tr)  
İnternet Adresi : <http://fbed.balikesir.edu.tr>

BALIKESİR ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ DERGİSİ

Cilt 20 Sayı 1 Haziran 2018

ISSN 1301-7985  
eISSN 2536-5142



Journal of Balıkesir University  
Institute of Science and Technology

Volume 20 Number 1 June 2018

ISSN 1301-7985  
eISSN 2536-5142

# BALIKESİR ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ DERGİSİ

CİLT: 20 SAYI: 1

Haziran 2018

ISSN 1301-7985  
eISSN 2536-5142

---

**Sahibi Balıkesir Üniversitesi Adına:** Prof. Dr. Kerim ÖZDEMİR  
Balıkesir Üniversitesi Rektörü

---

## Editörler :

Prof. Dr. Necati ÖZDEMİR	Balıkesir Üniversitesi
Doç. Dr. Hasan TUNER	Balıkesir Üniversitesi
Dr. Öğr. Üyesi Nuray GEDİK	Balıkesir Üniversitesi
Dr. Öğr. Üyesi Fırat EVİRGEN	Balıkesir Üniversitesi
Dr. Öğr. Üyesi Umut OKKAN	Balıkesir Üniversitesi

---

## Yayın Kurulu :

Prof. Dr. M. Sedat KABDAŞLI	İstanbul Teknik Üniversitesi
Prof. Dr. Serdar KALE	İzmir Yüksek Teknoloji Enstitüsü
Prof. Dr. Ramazan KÖSE	Dumlupınar Üniversitesi
Prof. Dr. Hüseyin KÜÇÜKÖZER	Balıkesir Üniversitesi
Prof. Dr. Kemal LEBLEBİCİOĞLU	Orta Doğu Teknik Üniversitesi
Prof. Dr. Osman SAĞDIÇ	Yıldız Teknik Üniversitesi
Prof. Dr. Mustafa TAVASLI	Uludağ Üniversitesi
Prof. Dr. İlyas UYGUR	Düzce Üniversitesi
Prof. Dr. Bedri YÜKSEL	Gelişim Üniversitesi
Prof. Dr. Kemal YÜRÜMEZOĞLU	Dokuz Eylül Üniversitesi
Doç. Dr. Metin DEMİRTAŞ	Balıkesir Üniversitesi
Doç. Dr. Nadir İLTEN	Balıkesir Üniversitesi

---

**Yazışma Adresi:** Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Çağış Yerleşkesi,  
10145, Balıkesir

Tel: (0266) 612 10 77 Faks: (0266) 612 10 78

Elektronik Posta: fbedergi@balikesir.edu.tr

İnternet Adresi: <http://fbed.balikesir.edu.tr>

# BALIKESİR ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ DERGİSİ

CİLT: 20 SAYI: 1

Haziran 2018

ISSN 1301-7985  
eISSN 2536-5142

---

## AMAÇ VE KAPSAM

Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisinin amacı; Fen bilimleri, Mühendislik bilimleri ve Fen-Matematik Eğitimi alanlarında yapılan özgün araştırma makaleleri, kısa makaleleri, derlemeleri bu alanlarda saygın akademik bir kaynak oluşturmak amacıyla yayımlamaktır.

Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, bilimsel ve hakemli bir dergi olup 1999 yılından bu yana yılda iki kez (Haziran ve Aralık aylarında) düzenli olarak yayımlanmaktadır. Derginin yazım dili Türkçe ve İngilizcedir.

---

## YAYIM İZİNİ

Bireysel kullanım dışında, Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi'nde yayımlanan makaleler ve bu makalelerde yer alan şekiller ve tablolar yazılı izin olmaksızın çoğaltılamaz. Bilimsel makalelerde akademik usullere uygun atıf yapılmak sureti ile alıntı yapılabilir.

---

## YAZILARIN BİLİMSEL VE HUKUKİ SORUMLULUĞU

Yayımlanan yazıların bilimsel ve hukuki sorumluluğu yazarlarına aittir. Editör, Yardımcı Editörler ve Yayın Kurulu üyeleri dergideki hatalardan veya kullanımından kaynaklanan sonuçlardan dolayı sorumluluk kabul etmez.

---

**Yazışma Adresi:** Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Çağış Yerleşkesi,  
10145, Balıkesir  
Tel: (0266) 612 10 77 Faks: (0266) 612 10 78  
Elektronik Posta: fbedergi@balikesir.edu.tr  
İnternet Adresi: <http://fbed.balikesir.edu.tr>

İÇİNDEKİLER / CONTENTS

Derleme Makaleleri / Review Articles

**PUFF dağılım modellemesi ve hava kalitesi değerlendirmesinde kullanımı**

PUFF dispersion modeling and use of air quality assessment 1-12

**Kazım Onur DEMİRARSLAN**

**Karbürlü östemperlenmiş küresel grafitli dökme demirler**

Carbidic austempered ductile irons 13-21

**Gülcan TOKTAŞ, Alaaddin TOKTAŞ**

**Yapılarda kullanılan malzemelerden yayılan doğal radyasyonun araştırılmasına yönelik çalışmalar**

Studies on the investigation of natural radiation emitted from building materials 22-37

**Ali AŞKIN, Murat DAL**

Araştırma Makaleleri / Research Articles

**Pirinç paketleme işinde çalışanların çalışma koşullarının ergonomik risk analizleri ile geliştirilmesi**

Improving working conditions of employees at rice packaging with ergonomic risk analysis 38-54

**Melda SEVİMLİ, Hilal ATICI ULUSU, Tülin GÜNDÜZ**

**Bir çağrı merkezindeki bekleme sürelerinin kuyruk modelleri ile iyileştirilmesi**

Improvement of waiting times in a call center by queueing models 55-68

**Gülşen AYDIN KESKİN, Murat ÇOLAK, Gülay KARANFİL KOSTAK**

İÇİNDEKİLER / CONTENTS

**Araştırma Makaleleri / Research Articles**

**Fonksiyonel derecelendirilmiş ortotropik bir kirişin statik ve titreşim davranışlarının incelenmesi**

Investigation of static and vibration behaviors of a functionally graded orthotropic beam 69-82

**Şeref Doğuşcan AKBAŞ**

**Anodik spark oksitleme tekniği ile üretilen titanyum dioksit (TiO<sub>2</sub>) kaplamaların karakterizasyonu ve fotokatalitik özellikleri**

Characterization and photocatalytic properties of TiO<sub>2</sub> coatings produced by anodic spark oxidation 83-93

**Tuncay DİKİCİ, Metin YURDDAŞKAL**

**Makine öğrenmesi algoritmaları ve dalgacık dönüşümü ile EKG sinyalinden özellik çıkarımı**

ECG feature extraction via wavelet transform and machine learning algorithms 94-109

**Hülya KODAL SEVİNDİR, Süleyman ÇETİNKAYA, Cüneyt YAZICI**

**Effect of inorganic salt solutions on consistency limits of kaolinite**

Kaolinitin kıvam limitleri üzerine inorganik tuz çözeltilerinin etkileri 110-120

**Gamze VARANK, Ahmet DEMİR, Senem YAZICI GÜVENÇ, Mehmet Şükrü ÖZÇOBAN**

**Bis{3-(2-amino-benzilimino)-pentan-2-on oksimato}kobalt(III) sakkarinat monohidrat kompleksinin sentezi, karakterizasyonu ve termal özellikleri**

Synthesis, characterisation and thermal properties of bis{3-(2-amino-benzylimino)-pentan-2-one oximato}cobalt(III) saccharinate monohydrate complex 121-131

**Hasene MUTLU GENÇKAL**

İÇİNDEKİLER / CONTENTS

**Araştırma Makaleleri / Research Articles**

**Radioluminescence and optic characterization of CdSe quantum dot added polymer nanocomposites**

CdSe kuantum nokta katkılı polimer nanokompozitlerin radyoluminesans ve optik karakterizasyonu 132-144

**İlker Çetin KESKİN, Murat TÜREMİŞ, Mehmet İsmail KATI, Yasemin TUNCER ARSLANLAR, Rana KİBAR, Ahmet ÇETİN**

**Novel 1,3,4-thiadiazole compounds derived from 4-phenylbutyric acid: Synthesis, characterization and DFT studies**

Yeni 4-fenilbütirik asit türevi 1,3,4-tiyadiazol bileşikleri: Sentezi, karakterizasyonu ve DFT çalışmaları 145-155

**Nesrin ŞENER, Mahmut GÜR**

**Teknoloji destekli öğretim materyalleri WebQuestlerin yeterliklerini yordayan değişkenler**

The predictor variables of qualification for technologic-supported instructional materials WebQuests 156-173

**Mevhibe KOBAK-DEMİR, Hülya GÜR**

**Farklı koşullardaki hava–su–hava kaynaklı ısı pompasının farklı soğutucu akışkanlarla termodinamik analizi**

Thermodynamic analysis of air–water–air source heat pumps under varied conditions for different refrigerants 174-185

**Erdoğan ŞİMŞEK, İbrahim KARAÇAYLI, İsmail MUTLU**

**Investigation of critical behavior in  $La_{1-x}Ce_xMn_2Si_2$  ( $x=0.35$  and  $0.45$ ) by using the dependence of magnetic entropy change**

$La_{1-x}Ce_xMn_2Si_2$  ( $x=0.35$  ve  $0.45$ ) kritik davranışının manyetik entropi değişim bağılılığına göre araştırılması 186-197

**Baris EMRE**

İÇİNDEKİLER / CONTENTS

**Araştırma Makaleleri / Research Articles**

**Alümina aerogellerin fiziksel özellikleri üzerine yaşlandırma ve kurutma süresinin etkisi**

The effect of aging and drying time on the physical properties of alumina aerogels 198-211

**Dilek CANTÜRK ÖZ, Beytullah ÖZ, Nihan KAYA**

**Investigation of phenolic compounds and antioxidant activity of Teucrium polium L. decoction and infusion**

Teucrium polium L. demleme ve kaynatma örneklerinin fenolik bileşik ve antioksidan aktivitelerinin araştırılması 212-218

**Züleyha ÖZER, Turgut KILIÇ, Sema ÇARIKÇI, Hasibe YILMAZ**

**Betonarme kirişlerde ultra yüksek dayanımlı beton kullanımının eğilme performansına etkisi**

Impact of ultra high strength concrete to flexural performance of RC beams 219-233

**Tamer BİROL, Altuğ YAVAŞ**

**Batman ilindeki ince film a-Si teknoloji fotovoltaik sistemin performans değerlendirmesi**

Performance evaluation of thin film a-Si photovoltaic system for Batman province 234-242

**Osman PAKMA**

**Çinko-Alüminyum esaslı ZA-12 alaşımının mikroyapı ve darbe dayanımına bor elementinin etkisi**

Influence of boron content on microstructure and impact behavior of Zinc-Zluminium based ZA-12 alloy 243-249

**Aysun AYDAY**



İÇİNDEKİLER / CONTENTS

Araştırma Makaleleri / Research Articles

**Şehir içi sinyalizasyon kavşaklarının yeterliliğinin tasarım kriterleri  
puanlama yöntemi ile belirlenmesi**

Determining qualification of urban signalized intersections with method  
of scoring design criteria 250-264

Seda HATİPOĞLU, Nuri Emre OĞUZHAN

**İnşaat sektöründe kazı işleri sebebiyle iş kazaları**

Occupational accidents occurred in excavation works in construction  
industry 265-277

Özge AKBOĞA KALE, Tuğba ESKİŞAR

**Manufacturing of new type curvilinear tooth profiled involute gears  
using 3D printing**

Yeni tip eğrisel diş profilli dişlilerin 3 Boyutlu baskı metoduyla üretimi 278-286

Mahir UZUN, Yılmaz GÜR, Üsame Ali USCA

**Kazanılmış değer analizi ile inşaat projelerinin performans  
değerlendirmesi**

Performance evaluation of construction project with earned value  
analysis method 287-295

A. Erkan KARAMAN, Süleyman SON

**Silika destekli Ni(II)-salisilaldimin kompleksinin sentezi,  
karakterizasyonu ve hidrojen üretimindeki katalitik etkisinin  
incelenmesi**

Investigation of synthesis, characterization and catalytic effect on  
hydrogen production of silica supported-Ni(II)-salicylaldehyde complex 296-310

Dilek KILINÇ

İÇİNDEKİLER / CONTENTS

**Araştırma Makaleleri / Research Articles**

**Determination of environmental noise levels at central Balıkesir hospitals**

Balıkesir şehir merkezindeki hastanelere ait çevresel gürültü seviyelerinin belirlenmesi 311-319

**Atilla MUTLU**

**4,4- bipiridin ve 2-amino-1,4-benzendikarboksilik asit tabanlı yeni bileşiğin sentezlenmesi ve hidrojen bağlı 3D polimerik yapısı**

Synthesis and hydrogen bonded 3D polymeric structure of new compound based on 2-amino-1,4-benzene dicarboxylic acid and 4,4-bipyridine 320-326

**Görkem OYLUMLUOĞLU**

**New 1,3,4-thiadiazole compounds: synthesis, spectroscopic characterisation and theoretical analyses based on DFT calculations**

Yeni 1,3,4-tiadiazol bileşikleri: sentez, spektroskopik karakterizasyon ve DFT hesaplamalarına dayanan teorik analizler 327-340

**Muhammet Serdar ÇAVUŞ, Halit MUĞLU**

**Fotovoltaik modüllerin akım-gerilim eğrilerinin simülasyonunda kullanılacak olan yöntemin seçimi**

Selection of method used to simulate current-voltage curves of photovoltaic modules 341-354

**Ali ŞENTÜRK**

**Effective multiplication factor and fuel temperature coefficient calculations of PWR assembly under different temperatures**

Farklı sıcaklıklar altında BSR yakıt demetinin efektif çoğalma faktörü ve yakıt sıcaklığı katsayısı hesaplamaları 355-363

**Tayfun AKYUREK**

**İÇİNDEKİLER / CONTENTS**

**Araştırma Makaleleri / Research Articles**

**Synthesis, characterization and swelling properties of poly (acrylic acid)/Zr-pillared clay superabsorbent composites**

Poli(akrilik asit) / Zr-Sütunlu kil süper absorplayıcı kompozitlerin sentezi, karakterizasyonu ve şişme özellikleri 364-374

**Zehra BEKÇİ MOLU**

**Housing projects in Trabzon: Marketing discourses and physical environmental features**

Trabzon'da konut projeleri: Pazarlama söylemleri ve fiziksel çevre özellikleri 375-388

**Yelda AYDIN TÜRK, Beyza KARADENİZ**

**Structural characterization and DFT studies of an oxazol-5-one derivative**

Yeni bir oksazol-5-on türevinin yapısal karakterizasyonu ve DFT çalışmaları 389-397

**Muhittin AYGÜN**

**Active tectonics of Erçek Lake Basin and lithostratigraphy of basin deposits (Van, Turkey)**

Erçek Gölü Havzası çevresinin aktif tektoniği ve havza dolgusunun litostratigrafisi (Van, Türkiye) 398-411

**Bülent DOĞAN**

**Some graph parameters on the strong product of monogenic semigroup graphs**

Monojenik yarıgrup graflarının güçlü çarpımlarının bazı graf parametreleri 412-420

**Nihat AKGÜNEŞ**

İÇİNDEKİLER / CONTENTS

**Araştırma Makaleleri / Research Articles**

**Role of pH on the initiation of sperm motility in rainbow trout (Oncorhynchus mykiss) and Çoruh trout (Salmo coruhensis)**

Gökkuşuğu alabalığı (Oncorhynchus mykiss) ve Çoruh alabalığı (Salmo coruhensis) sperm motilitesinin başlamasında pH'ın rolü 421-429

**Filiz KUTLUYER**

**Approximate solution of time-fractional KdV equations by residual power series method**

Zaman kesirli KdV denklemlerinin residual kuvvet serisi yöntemi ile yaklaşık çözümü 430-439

**Mehmet ŞENOL, Ayşe ATA**

**Kesirli telegraf kısmi diferansiyel denklemlerin fark şeması metodu ile nümerik çözümü**

Numerical solution of fractional telegraph partial differential equations by difference scheme method 440-449

**Mahmut MODANLI**

**MATLAB/Simulink ile tek-makinalı sonsuz-baralı bir güç sisteminin kararlılık analizi**

Stability analysis of a single-machine infinite-bus power system with MATLAB/Simulink 450-470

**Serdar EKİNCİ, Baran HEKİMOĞLU**

**Bazı sedatif ve anestezi aromatik bitki yağlarının gökkuşuğu alabalığı (Oncorhynchus mykiss, L.) kan parametreleri üzerine etkileri**

Effects on the blood parameters of the rainbow trout (Oncorhynchus mykiss, L.) of some sedative and anesthetic aromatic plant oils 471-482

**Mehmet Fuat GÜLHAN**

İÇİNDEKİLER / CONTENTS

Araştırma Makaleleri / Research Articles

- 
- Ortaokul 8. sınıf öğrencilerinin cebir bilgileri ve cebirsel düşünme düzeylerinin problem kurma becerileri açısından incelenmesi**  
Assessment of secondary school 8th grade students' algebra knowledge and algebraic thinking levels with regard to problem posing 483-502
- Filiz Tuba DİKKARTIN ÖVEZ, Büşra Aydın ÇINAR**
- 
- Radyal tabanlı fonksiyon ağlarını kullanarak EKG sinyallerinin sıkıştırılması**  
ECG signal compression using radial basis function networks 503-513
- Ömer KARAL**
- 
- Derin kazı destek sistemlerinin analizinde geoteknik modelleme farklılıkları**  
Geotechnical modeling differences in the analysis of deep excavation support systems 514-526
- Vedat ASLAN, Banu YAĞCI**
- 
- Metamalzeme tabanlı çok bantlı enerji hasadı uygulaması**  
Metamaterial based multiband energy harvesting application 527-538
- Mehmet BAKIR**
- 
- Bazı makrohalkalı tiyocrown eterlerin polifenol oksidaz enzimi üzerindeki inhibisyon etkilerinin araştırılması**  
Investigation of the inhibitory effects of some macrogenetic thiocrown ethers on polyphenol oxidase enzyme 539-546
- Adem ERGÜN, Baki ÇİÇEK**
-

**İÇİNDEKİLER / CONTENTS**

**Araştırma Makaleleri / Research Articles**

**Examination of industry production index in Turkey with time series method**

Türkiye’de sanayi üretim endeksinin zaman serileri yöntemi ile incelenmesi 547-554

**Hatice ÖNCEL ÇEKİM**

**Gözenekli malzemelerin ses yutma katsayılarının deneysel ve sayısal yöntemlerle bulunması**

Determination of sound absorption coefficients of porous materials by means of experimental and numerical methods 555-564

**Hüray CAN**

**Determination of antioxidant activities in milks obtained from simmental breed of cattle**

Simmental ırkı sığırlardan elde edilen sütlerde antioksidan aktivitelerin belirlenmesi 565-571

**Yeliz ÇAKIR SAHİLLİ**

**Hayat ve hayat dışı sigortalar için karar verme problemi**

Decision making problem for life and non – life insurances 572-588

**Fatma KARACA, Nihal TAŞ**

**Bigadiç (Balıkesir, Türkiye) civarında gözlenen höylandit / klinoptilolit zeolit oluşumlarının teknolojik özelliklerinin incelenmesi**

Investigation of technological properties of observed höylandit / clinoptilolite zeolite formation near Bigadiç (Balıkesir, Turkey) 589-601

**Öykü BİLGİN, Sadiye KANTARCI**

**İÇİNDEKİLER / CONTENTS**

**Araştırma Makaleleri / Research Articles**

**Yarı katı şekillendirilmiş AlSi12 alüminyum alaşımında Ag ilavesinin mikroyapıya etkisinin incelenmesi**

Investigation of microstructure effect of Ag addition in Thixo forming AlSi12 aluminum alloy 602-611

**Adnan TÜRKER, Nurşen SAKLAKOĞLU**

**Farklı puzolanların tekli, ikili ve üçlü çimentolu sistemleri içeren harç karışımlarının dayanımı ve geçirgenlik performansı açısından kıyaslanması**

Comparison of different pozzolans from strength and permeability performance of mortar mixtures containing plain, binary and ternary cementitious systems view point 612-625

**Ali MARDANI-AGHABAGLOU , Süleyman ÖZEN, Sultan Husein BAYQRA, Hassane Amidou OUEDRAOGO**

**Manisa’da partikül madde (PM10) kirliliğinin değerlendirilmesi**

Assessment of particulate matter (PM10) pollution in Manisa 626-633

**Barış YILMAZ**

# PUFF dağılım modellenmesi ve hava kalitesi değerlendirmesinde kullanımı

**Kazım Onur DEMİRARSLAN\***

Artvin Çoruh Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi Çevre Mühendisliği Bölümü, Artvin

Geliş Tarihi (Received Date): 06.06.2017

Kabul Tarihi (Accepted Date): 01.06.2018

## Özet

Toplumların gelişimini sağlayan ve tek tek bireylere kadar yaşantılarını kolaylaştıran 21. Yüzyılın teknolojik gelişmeleri, faydacılığının yanında birçok çevre sorununu da beraberinde getirmektedir. Bu çevre sorunlarından birisi de hava kirliliğidir. Özellikle çarpık kentleşme, alt yapı eksiklikleri nedeniyle ısınmada karbon salınımı fazla olan katı yakıt kullanımı, plansız sanayileşme ile sanayi işletmelerinde filtrasyon eksikliği, hava kalitesi üzerinde kirlenici etkilere neden olmakta ve hava kalitesini insanların yaşam standartlarını etkileyecek düzeye kadar düşürmektedir. Bu nedenle gerek mevcut hava kirlenici kaynaklarından çıkan maddelerin dağılımı, gerekse yeni planlanacak sanayi, otoyol ve konutlar gibi potansiyel kirlenicilerin hava kalitesi açısından yer seçimlerinde çeşitli dağılım modelleri kullanılmaktadır. Atmosfere bırakılan kirleniciler, hava akımlarıyla uzun mesafelere; hatta kıtaları aşacak kadar dahi uzaklara taşınabilmekte, yerel hava koşullarıyla veya türbülanslarla seyrebilseler bile, kirlilik oranları yine de kabul edilebilir seviyelerin üzerinde ölçülebilmektedir. Hava akımlarıyla yayılan kirleniciler, atmosfer içerisindeki farklı ölçeklerdeki türbülanslar nedeniyle oldukça karmaşık yapıya sahiptirler. Kirlenici konsantrasyonları önemli derecede, zamana göre değişiklik gösteren hava koşullarından (özellikle rüzgar, yağmur, kar, sis) etkilenmektedir. Meteorolojik olaylar kirlenici dağılımlarında ana rolü teşkil etmektedir, bunun nedeni ise, kirlenicilerin atmosferde seyrelme etkisinin tanımlanmasında birincil faktör olmasındandır. Dağılım modelleri ise atmosferde meydana gelen tüm bu olayları matematiksel yollarla hesaplayarak kirlenici dağılımlarını kaynaktan itibaren metrelerce veya kilometrelerce uzaklıktaki konsantrasyonlarını hesaplayabilmektedir. Literatürde birçok dağılım yöntemi geliştirilmiş olup hepsinin birbirlerine avantaj ve dezavantajları bulunmaktadır. Sözü edilen bu dağılım tahmin yöntemlerinden birtanesi de PUFF dağılımdır. Yapılan bu çalışmada hava kirliliği dağılım tahminlerinde sıklıkla kullanılan PUFF dağılım yöntemi hakkında literatür taraması çalışması yapılmış ve bu modelleme yönteminin özellikleri hakkında Türkçe kaynak boşluğunun doldurulması hedeflenmiştir.

**Anahtar Kelimeler:** Dağılım, hava kalitesi, modelleme, PUFF dağılım.

\* Kazım Onur DEMİRARSLAN, onurdemirarslan@artvin.edu.tr, <http://orcid.org/0000-0002-1023-7584>



## PUFF dispersion modeling and use of air quality assessment

### Abstract

*Technologies that play a role in the development of society cause many environmental problems. One of the environmental problem is air pollution. In particular, unplanned urbanization and industrialization cause a significant impact on air pollution and these factors affect the air quality levels of people's living standards. Therefore, some distribution models are used in the distribution of the material emitted existing air pollutants and also the site selection of the potential sources like new scheduled industry, highway and residential areas according to air quality. Pollutants released into the atmosphere are transported over long distances by air currents and are diluted with the local weather conditions or turbulence. Distributions by the wind are highly complex structures at different scales because of turbulence in the atmosphere. Pollutant concentrations are significantly affected the weather conditions that vary according to time (especially wind). Meteorology constitutes the main cause of pollution distribution. This reason for this, the pollutants in the atmosphere is the primary factor in defining the dilution effects. Distribution models are mathematical way to calculate with all the events occurring in the atmosphere and the concentration of pollutants sources in meters or kilometer away. Many distribution methods have been developed in the literature. These are all the advantages and disadvantages against each other. One of these mentioned distribution estimation method is PUFF distribution. In this study, literature study has been made about PUFF distribution method that the most frequently used in dispersion estimates of air pollution and it has been aimed the contribution to the limited number Turkish scientific literature about the features of this modelling method.*

**Keywords:** Dispersion, air quality, modeling, PUFF dispersion.

### 1.Giriş

Hava, yaşam ve insan etkinlikleri üzerindeki etkisini de dikkate almak koşuluyla belirli bir zamanda atmosferin durumunu belirtmektedir ve bütün canlıların solunumuna yarayan; renksiz, kokusuz, akışkan bir gaz karışımıdır [1]. Bu kavramla birlikte, artan sanayileşme, kentleşme ve bunlara bağlı olarak sirkülasyon sağlayıcı motorlu araç trafiği gibi etkenler sonucunda hava kalitesi terimi de ortaya çıkmıştır. Hava kalitesi; doğadaki canlıların, insanoğlunun faaliyetlerinden olumsuz şekilde etkilenmeden yaşayabilmeleri, insanların ise sağlıklı nefes alabilmelerini, her türlü akut veya kronik akciğer rahatsızlıklarından uzak biçimde yaşamlarını sürdürmelerini sağlayan ve etrafımızı saran havakürenin sağlık açısından kabul edilebilir alt ve üst sınır değerler arasındaki kimyasal ve fiziksel özellikleri olarak tanımlanmaktadır. Ayrıca, hava kalitesi çevre üzerine etki eden hava kirliliğinin göstergesi olan, çevre havasında bulunan hava kirleticilerinin artan miktarıyla azalan bir ölçüttür [1-3]. Havayı kirleten maddeler yaşanabilir, sağlıklı hava kalitesi üzerinde etkili birçok unsurdan biridir. Hava kirliliği ise bir veya birden fazla maddenin, insan sağlığını, doğal yaşamı, şimdilik yerel habitatları etkileyebilecek, ancak böyle giderse dünya genelinde etki yaratması ne yazık ki kaçınılmaz olan; cansız varlıkların bile yapısını etkileyebilecek düzeyde kimyasal

maddenin, atmosferde doğal olarak bulunan konsantrasyonundan daha fazla miktarda bulunması olarak tanımlanabilir [4]. Soluduğumuz hava içerisindeki gaz, buhar, toz, koku zerrecikleri gibi istenmeyen serbest radikallerin sağlıksız bir şekilde artması sonucunda, insan ve hayvan sağlığında bozulmalar ile bitkilerde de hasarlar meydana gelebilmektedir [5]. Tüm bu etkenlere neden olan hava kirleticileri bir çok kaynaktan yayılmaktadır ve bunlardan en önemlisi olan insan kaynaklı hava kirleticilerinin kaynakları, yanma, taşıma, endüstriyel prosesler ve katı atık tesisleri olarak sayılabilmektedir [6].

Son elli yıl içerisinde dünyanın nüfus artış hızının artması (%2,7 kişi/yıl) ve insanlık tarihinin ilk zamanlarına nazaran ilk defa kentsel ve endüstriyel alanların kırsal alanlardan daha fazla olması birçok çevre sorunlarını beraberinde getirmiştir. Bu çevre sorunlarından yalnızca bir tanesi olan kentlerdeki düşük hava kalitesi, akut ve kronik rahatsızlıklara neden olmakta ve etkileri, hava kirleticilerinin konsantrasyonları ile maruziyet süresi gibi faktörler sonucunda artmaktadır. Bu durum ise kentsel alanlar üzerinde değişkenlik gösteren atmosferik koşullara, kirleticilere ve yüzlerce kilometreye kadar olabilen yayılım süreçleriyle de yakından ilgili olmaktadır [7-9].

Hava kirleticilerinin uzak mesafelere taşınımı hava kalitesinin belirlenmesinde oldukça önemlidir. Hava kalitesi ölçümlerinin yapılamadığı noktalarda modelleme çalışmaları yapılarak o bölgelerdeki kirlilik hakkında oldukça önemli bilgiler edinilebilmektedir. Bu nedenle birçok hava kalitesi modelleme tekniği bulunmakta ve kullanılmaktadır. Kullanılan modellemeler içerisinde en çok tercih edilenlerden birtanesi de PUFF dağılım modeli olmaktadır. Yapılan bu çalışmada hava kirliliği dağılım tahminlerinde sıklıkla kullanılan PUFF dağılım yöntemi hakkında literatür tarama çalışması yapılmış ve bu modelleme yönteminin özellikleri hakkında Türkçe kaynak boşluğunun doldurulması hedeflenmiştir.

## 2. Kirleticilerin atmosferdeki davranışları

Hava kalitesini azaltan kirleticilerin atmosfer içerisindeki yayılım karakteri, kirletici partiküllerin niteliğinin yanında, meteorolojik olaylar ve atmosferin dinamik yapısından da önemli derecede etkilenmektedir. Bir kaynaktan çıkan kirleticilerin atmosferdeki dağılımları, rüzgâr hızı ve yönü, sıcaklık, güneş ışığı oranı, bulutluluk, atmosferik türbülans, inversiyon katmanı, karışım yüksekliği ve yağışlılık ve nem gibi meteorolojik koşullara bağlı olarak değişkenlik göstermektedir. Bu atmosferik etkiler, atmosferde görülen fiziksel kanunlardan ve olaylardan oluşmaktadır. Atmosferdeki fiziksel durumlar taşınımı ve dağılımı kolaylaştırmakta veya kısıtlamaktadır. Rüzgâra bağlı uzaklık incelendiğinde, gazların deşarj noktasından gidebileceği en uzak mesafenin, kirletici gazların atmosfer içerisindeki maksimum çözünürlüğüne bağlı olarak değiştiği görülmektedir. Bu durumun sonucu olarak da kaynaktan ne kadar çok uzaklaşırsa, yer seviyesindeki kirletici konsantrasyonu da azalmaktadır. Hâkim rüzgâr yönü, duman bulutu akımının yönünü de belirlemektedir. Rüzgârın hızı duman bulutu akımına etki etmektedir. Hızlı bir rüzgârda duman bulutu akımı da hızlı olacaktır. Ayrıca seyrelme oranı da artacaktır [10-12].

Örneğin yer seviyesinden veya yüksek bir kaynaktan (örneğin baca) yayılan bir kirletici, ani şekilde atmosferik işleme maruz kalmaktadır ve dikey-yatay taşınımına uğrarken gittikçe artan bir şekilde dağılıma eğilimi göstermektedir. Taşınım, gaz ve partiküllerin

hava hareketleri ile bir yerden başka bir yere gitmesi olarak tanımlanabilir ve farklı kaynaklardan gelen, birbirleri ile etkileşen kirleticiler için bir dağılım ve seyrelme ortamı sağlamaktadır [11].

Atmosfer, yapı olarak kararsız olup, değişkenlik gösterebilir. Kararsız olduğu durumlarda atmosferin üst katmanlarına doğru birçok karışım görülür ve bu durum özellikle güçlü güneş ışığının ve rüzgârın olduğu zamanlarda meydana gelir. Böyle bir koşul oluştuğunda kirleticiler daha hızlı yayılmakta, Geceleri ise daha kararlı bir yapı sergilemektedir. Bunun sonucu olarak da kirleticilerin yayılımı yavaşlamaktadır [13].

Atmosferdeki kirleticilerin dağılımına etki eden faktörlerden biri de karışım yüksekliğidir. Karışım yüksekliği terimi yeryüzü üzerindeki hava hacminin dikey yüksekliğinde meydana gelen ve göreceli olarak güçlü bir karışımın olduğu yükseklikler ve bu alanda kirleticilerin yoğunluğunda artış görülmektedir. Karışım yüksekliğinin doğal ve kararsız durumlar altında görüldüğü farz edilmektedir. Karışım yüksekliği günlük veya mevsimsel olarak farklılık göstermekte olup; yeryüzü topoğrafyasından ve yüksek basınç sistemlerinden belirgin bir şekilde etkilenmektedir. Gün içerisinde güneş doğumundan önce minimum karışım yüksekliği görülmekte, saat ilerledikçe güneşten gelen ısının artmasıyla karışım yüksekliği oranı da artmaktadır. Maksimum değeri ise yaz aylarında öğleden sonranın ilk saatlerinde gözlenmektedir (sık olarak birkaç bin metrede). Minimum seviyesi de sonbaharın sonları ve kışın kuzey yarımküre ile orta enlemlerde görülmektedir [11]. Karışım yüksekliği emisyonların dağılımında kritik bir role sahiptir. Tipik olarak kış ayları yaz aylarından daha kirli olmaktadır. Bunun sebebi kış ayları boyunca karışım yüksekliği seviyesinin düşük olmasıdır. Matematiksel olarak konsantrasyon kütle/hacim olarak tanımlanmaktadır. Bir kentsel çevrede emisyonların, eşit olarak karıştığı, düşük karışım yüksekliğinde yüksek ortam konsantrasyonlarında olduğu farz edilmektedir [14].

Atmosferik sınır katmanı ise kirleticilerin yoğunluklarının değiştiği, meteorolojik koşulların hüküm sürdüğü, troposferin küçük bir kısmıdır. Kirleticilerin dağılımı ise iki farklı işlem sonucunda meydana gelmektedir:

- Uzun ömürlü kirleticilerin uzak mesafelere taşınımını açıklayan, rüzgâr alanlarının oluşturduğu yatay taşınım,
- Sınır katmanı efekti sonucu atmosferik türbülansların meydana getirdiği dikey karışım [15].

### 3. Hava kalitesi dağılım modelleri

Zayıf hava kalitesinin insan sağlığı üzerindeki olumsuz etkileri uzun zamandan beri bilinmesine rağmen her zaman gözardı edilmiş ve hep ikinci planda algılanabilecek bir kirlilik olarak algılanması istenmiştir. Dünya sağlık örgütünün tahminlerine göre kentsel hava kirliliğinin insan ömrünü kısalttığı ve her yıl Avrupa'daki ölümlerden 800 bininden ve ABD'deki yıllık ölümlerin %2-3 ünden sorumlu olduğu tahmin edilmektedir. Birçok çalışma, özellikle hava şartlarının ve lokasyonun günlük hava kalitesinin belirlenebilmesinde önemli bir role sahip olduğunu göstermiştir. Sıcaklık ve gün ışığı (veya bulutluluk), NO<sub>x</sub> ve VOC'lerden yüzey ozonu oluşumundaki fotokimyasal reaksiyonların verimliliğinde önemli bir etkidir. Rüzgâr hızı, kirleticilerin bölgeden uzaklaşmasında, rüzgâr yönü ise kirleticilerin hangi noktaya

yönelmesi üzerinde etkilidir. Kirletici alanı üzerindeki antisiklonik koşullar sıklıkla alçak basınç inversiyonunu tetiklemekte ve bu da kirleticilerin dikey yöndeki hareketini belirlemektedir. Bu durumda ise yüzeye yakın sağlıklı hava beraberinde gelmektedir. Nem koşulları da ikincil kirleticilerin dönüşümünde veya kuru ve yağ birikiminde özellikle etkili olmaktadır [16].

Anlatılan tüm bu durumlar kirleticilerin atmosfer içersindeki davranışlarında etkilidir ve bilinen bu koşullar kirletici hareketlerinin hesaplanmasında önemli verilerdir. Sonuç olarak hava kalitesi modelleri, emisyonların, meteorolojinin, atmosferik konsantrasyonların, birikimin ve diğer faktörlerin arasındaki ilişkilerin belirlendiği sayısal araçlar olarak tanımlanır. Hava kalitesi modelleme hesaplamaları ile hava kalitesinin birebir gerçek ölçümü arasında her zaman farklılıklar bulunmaktadır. Özellikle hava kirliliği ölçümleri, ortam konsantrasyonları ve birikim hakkında önemli kantitatif bilgiler vermesine karşın, sadece hava kalitesi probleminin nedenini tanımlayamadan, belirli bir alanda ve zamandaki hava kalitesini göstermektedir [17]. Hava kalitesi modellemesinin değerlendirilmesi, geçtiğimiz yıllarda artan bir şekilde kullanılmaya başlanmıştır. Bundan yaklaşık 10 yıl önce yapılan modellemeler aylarla ifade edilebilecek uzunlukta hesaplamalarla yapabilen sınırlı çalışmalar iken günümüzde bilgisayar teknoloji ilerleyip kapasiteleri arttıkça modellerin kabiliyetleri de orantılı olarak artmıştır [18].

Daha önceden de açıklandığı üzere; atmosferik dağılım, topoğrafyaya, arazi kullanımına, meteorolojiye ve emisyonlara bağlıdır. Bu veriler havadaki kirlilik konsantrasyonlarının karmaşık tahmininde ve hava kalitesi modellerinde sistematik olarak kullanılan karmaşık bir prodestir. Kullanılan modelleme yöntemleri karmaşık olmasına rağmen, elde edilen sonuçların kesinliği ve doğruluğu, bu modellerde kullanılan emisyon envanterine bağlı olarak azalmaktadır [19].

Yukarıda yapılan açıklamaların sonucunda dağılım modeli kavramı, salınan kirletici konsantrasyonları için bilimsel prensiplere dayanan matematiksel veya fiziksel süreçlerin ilişkileri olarak özetlenebilir ve modelleme sonuçları ile çalışma alanının hava kalitesi hakkında bilgi sahibi olunabilir. Ayrıca yeni kurulacak bir fabrikanın yer seçiminde ve baca tasarımının yapılmasında, filtrasyon sisteminin tesisinde yardımcı olmaktadır. Bunun yanında emisyon kaynağından en çok etkilenebilecek alanların izlenmesinde ve buralara farklı senaryoların uygulanmasında da kullanılabilir. Dağılım modellerinde emisyon oranı bilgisine, meteorolojik ve topoğrafya verilerine ihtiyaç vardır [20] ve dağılım sürecini anlayabilmek için iki durum bulunmaktadır:

- Atmosferde yayılan kirleticilerin konsantrasyonları her zaman azalma eğilimi göstermektedir. Konsantrasyon asla ilk yayıldığı konsantrasyondan büyük olamaz,
- Yayılan duman en sonunda atmosfer ile aynı momentuma sahip olacaktır (örneğin hareketin yönü ve hızı). Böylece duman yayıldığında karışım süreci momentum ve bileşenlerin karışımını barındıracaktır [21].

Dağılım, atmosfer içersinde salınan kirleticilerin seyrelmesini ve taşınımını içermektedir. Dağılım modelleri ise bir kaynaktan çıkan kirleticilerin atmosferik süreçlerini matematiksel formülasyonlarla karakterize etmektedirler. Uzun mesafeli atmosferik dağılım modelleri, bölgesel ve kıtasal ölçeklerde, saat ve günlerle ölçülebilecek düzeyde konsantrasyonları hesaplayabilmektedirler [22]. Kirleticilerin dağılım ve taşınımına birçok faktör etki etmektedir ve bunları matematiksel modellemeler olmaksızın açıklayabilmek mümkün olamamaktadır. Atmosferik

kirleticilerin modellenmesinde kullanılan birbirinden farklı birçok matematiksel modelleme vardır ve bu modeller söz konusu amaçlarda kullanılabilir [23]. Modelleme teknolojisi dağılım ve seyrelme davranışlarının analizi için kullanışlı ve ekonomik bir yöntemdir. Dağılım hesaplamalarında kullanılan birçok model bulunmaktadır. Örneğin, plume modelleme rüzgarın olduğu koşullarda, kararlı hallerde, kirletici dağılımını hesaplayabilmektedir. Bir diğer yaklaşım ise Puff modelledir, bu modelleme sistemi ise rüzgarsız sakin koşullarda kullanılmaktadır [24]. Puff modeller karmaşık arazi yapısı üzerindeki atmosfer içerisindeki dağılımları konusunda oldukça etkili olmaktadır. Bu modellerin pratikliği ve teorik basitliği ile esnekliği kirletici dağılımında bu modelleri başarılı hale getirmiştir. İlk puff modellerin kirletici dağılımlarında Gauss formülasyonunu kullandığı literatürde görülmekte ancak son yıllarda ise farklı formülasyonların ortaya çıktığı bilinmektedir [23].

Hava kirliliği dağılım modellemeleri uygulanırken, hava kirleticilerinin atmosfer içerisinde dağılımının nasıl olduğu, matematiksel olarak tahmin edilebilmektedir. Burada yapılan işlem, geliştirilen bilgisayar programları ile kirleticilerin matematiksel eşitliklerinin ve algoritmaların çözülmesidir [25].

#### 4. Puff dağılım modellemesi

PUFF modeller, homojen ve kararlı olmayan atmosferik sınır katmanındaki, zamana bağlı emisyon dağılımının açıklanmasında kullanılmaktadırlar. En çok kullanılanı ise Gauss tabanlı PUFF modelleridir. Gauss modeller teorik olarak kesinliğe dayanan ancak atmosferdeki dağılım ve taşınımı gerçek anlamda çözememektedir. Çözüm ise sigma olarak adlandırılan ampirik parametreler vasıtasıyla yapılmaktadır. PUFF modellemeler homojen ve kararlı olmayan meteorolojik ve emisyon koşullarında kirleticilerin davranışlarının modellenmesinde kullanılmaktadırlar. Emisyonlar PUFF denilen hücelere ayrılmıştır ve her bir hücrenin rüzgâra göre değişkenliği hesaplanmaktadır (Bkz. Şekil 1) [26]. PUFF modelleme tekniği, akım yönündeki dağılımın hesaplanmasını, düşük rüzgâr hızlarında da yapabilmektedir. Basit analitik puff modeli kararlı ve kararsız durumlar için formüle edilmiştir. Yaygın olarak Gauss Plume modeli gibi birçok analitik dağılım modelleri akım yönündeki seyrelmede ortalama adveksiyonu ihmal etmekte bundan dolayı konsantrasyon modellemelerinde ortalama rüzgâr hızı sıfırdır yaklaşımı olarak tekli davranışı kullanmaktadır. Sonuç olarak 2 m/s den düşük rüzgâr hızlarında modellemede hatalar oluşmaktadır. PUFF modelleme yaklaşımı akım yönündeki dağılım ve sakin koşullar ile düşük rüzgâr durumlarını hesaplama yeteneğine sahiptir [27].

PUFF modelleme kirleticileri çok sayıda kirletici paketi olarak ele almaktadır. Birçok PUFF modeli kirleticileri her bir alıcı noktasında zamanı dondurmuş bir şekilde ele alarak hesaplamaktadır yani her bir PUFF hücresi belirli bir zamanda (örnekleme aralığı) donmuş bir şekilde hesaplanmaktadır. Daha sonra bir diğer örnekleme zamanına kadar kirletici madde hareketine devam etmektedir. Her bir alıcı noktasındaki PUFF hücrelerinin toplam katkısı hesaplanmaktadır. Uygulama ve modele bağlı olarak bu örnekleme aralığı bir saatlik süreden başlamaktadır [28].

PUFF modellerin algoritmaları ise 5 temel adımda yapılmaktadır [29]:

1-) Emisyon: Bir puff her bir emisyonun çıkış noktasında üretilmektedir,

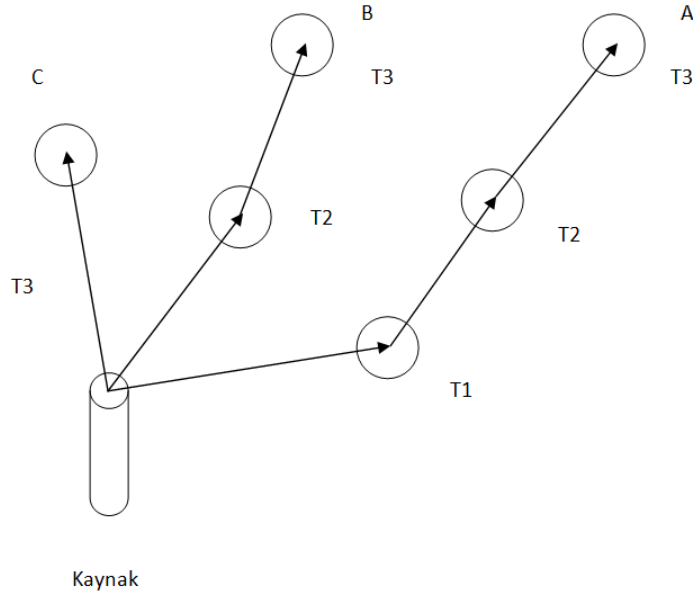
2-) Adveksiyon: Her bir PUFF hücresinin merkezi yerel rüzgarlara göre hareket etmektedir,

3-) Difüzyon: Tüm PUFF hücreleri yerel türbülans koşullarına göre artmaktadır,

4-) Kuru ve Yaş Birikim, Kimyasal Bozunma: Her bir PUFF hücresi, bu koşullar altında azalmaktadır ve bu etkiler hesaba katılır.

5-) Alıcı Noktalarının Katkısı: Her bir alıcı noktasındaki katkı, mevcut PUFF hücrelerinin toplamının hesaplanmasıyla bulunur.

PUFF dağılımının şematik gösterimi Şekil 1 de verilmektedir:



Şekil 1. PUFF dağılımının şematik gösterimi [30].

Şekil 1 deki A, B ve C PUFF hücreleri sırasıyla T1, T2 ve T3 zamanında oluşmuşlardır. Her bir PUFF hücresi kendi gauss dağılımına göre yayılmaktadırlar.

#### 4.1. Gauss PUFF karakteristikleri

Her bir PUFF hücresindeki konsantrasyon dağılımı, üç boyutlu fiziksel ortamdaki Gauss yaklaşımıdır. Üç yöndeki PUFF hücrelerinin ölçeklerinin standart sapmaları ve her bir hücre merkezinin konumu ortalama olarak ifade edilmektedir. Uygunluk nedeniyle rüzgar yönündeki  $\sigma_x$  standart sapma çapraz rüzgardaki  $\sigma_y$  standart sapmaya eşitlenir ve  $\sigma_{xy}$  olarak ifade edilir. Puff hücresinin aktivitesinin devamlı olduğu farz edilir, böylelikle de birikim ve dönüşümler modellenmez [31].

Gauss PUFF formülü ise aşağıdaki gibidir:

$$C = \left( \frac{Q_t}{2^2 \pi^2 \sigma_x \sigma_y \sigma_z} \right) \exp \left( -\frac{(x-x_0)^2}{2\sigma_x^2} \right) \exp \left( -\frac{(y-y_0)^2}{2\sigma_y^2} \right) \exp \left( -\frac{h_z^2}{2\sigma_z^2} \right) \quad (4.1)$$

Burada,

Her bir gauss PUFF hücresi zamana göre farklılık gösteren beş yönlü parametreyle ifade edilir.

[x,y,z,  $\sigma_{xy}$ ,  $\sigma_z$ ]

Burada;

X	=	$[x,y,z]^T$ gauss PUFF hücresinin merkezi
$\sigma_{xy}$	=	x ve y yönlerindeki PUFF hücre büyüklüğü (standart sapma)
$\sigma_z$	=	z yönündeki PUFF hücre büyüklüğü
Q	=	Zamana göre değişen emisyon oranıdır (g/s)

#### 4.2. Lagrangian Puff modeller

Geliştirilmiş modeller; partikül, PUFF ve grid modeller olmak üzere üç kategoride incelenmektedir. PUFF modeller yaygın olarak kullanılan geliştirilmiş modellerdendir. Bunun nedeni gerçek meteorolojik koşullar ile birçok durumda en verimli şekilde hesaplama yapılabilmesidir. PUFF modeller üç boyutlu meteorolojik veriler kullanmasına karşın ISCST-3 gibi diğer modellerinde kullanıldığı yüzeysel gözlemlere dayanan meteorolojik verileri de kullanabilirler [32].

Lagrangian PUFF formülü aşağıdaki gibi ifade edilmektedir [32].

$$C(x, y, z) = \frac{Q_{ip}}{(2\pi)^{1,5} \sigma_x \sigma_y \sigma_z} \exp \left[ -0,5 \left( \frac{x}{\sigma_x} \right)^2 - 0,5 \left( \frac{y}{\sigma_y} \right)^2 \right] \left\{ \exp \left[ -0,5 \left( \frac{z-H}{\sigma_z} \right)^2 \right] + \exp \left[ -0,5 \left( \frac{z+H}{\sigma_z} \right)^2 \right] \right\} \quad (4.2)$$

Burada,

C	:	Konsantrasyon ( $g/m^3$ )
$Q_{ip}$	:	Kirletici emisyon oranı (g/s)
$\sigma_x, \sigma_y, \sigma_z$	:	x, y ve z yönlerindeki PUFF hücre büyüklüğü (standart sapma)
H	:	Efektif baca yüksekliği (m)

PUFF modeller zamanla bağımlı olup eksensel dağılımı göz önünde bulundurmaktadır. Ancak gerçek hava koşullarını en iyi şekilde temsil etmelerine karşın, Plume modellerleriyle karşılaştırıldığında hala birkaç hataya sahiptirler. Örneğin plume modellerlerinin hava verilerini işlemesi daha zordur. PUFF modeller, meteorolojik koşulların veya arazinin çok karmaşık olması halinde ve/veya çok düşük rüzgar hızlarının hakim olduğu alanlarda kullanılması önerilmektedir [32].

#### 4.3. Literatürde bulunan çalışmalar

Literatürde PUFF dağılım modellemesi kullanılarak yapılan birçok çalışma bulunmaktadır. Bu çalışmalardan bir kısmı incelendiğinde, Demirarslan ve Doğruparmak (2016) tarafından yapılan çalışmada, Kocaeli ili Körfez ilçesindeki Noktasal ve Alansal kaynaklardan yayılan CO ve NOx kirleticilerinin dağılım tahminleri için kararlı hal Plume modelleri (AERMOD, ISCST-3) ile Lagrangian Puff modeli (CALPUFF) kullanılmıştır. Ölçüm sonuçları ile model sonuçlarının istatistiksel olarak karşılaştırılması sonucunda NOx kirleticisi için doğruluk oranı ISCST-3 > CALPUFF > AERMOD CO kirleticisi için CALPUFF > AERMOD > ISCST-3 olarak bulunmuştur [33]. Yine Demirarslan vd. tarafından (2017) yine Kocaeli ili Körfez ilçesi için yapılan çalışmada Noktasal ve Alansal kaynaklardan yayılan SO<sub>2</sub> ve PM10 kirleticilerinin dağılımları incelenmiştir. Dağılımlar kararlı hal Plume modelleri (AERMOD, ISCST-3) ile Lagrangian Puff modeli (CALPUFF) kullanılarak yapılmıştır. Çalışma alanında yapılmış olan ölçümler ile modelleme sonuçları istatistiksel olarak karşılaştırıldıklarında SO<sub>2</sub> kirleticisi için doğruluk oranı ISCST-3 > CALPUFF > AERMOD, PM10 kirleticisi için ise CALPUFF > AERMOD > ISCST-3 olarak bulunmuştur [34]. Joneidi vd. (2018) tarafından Tahran (İran)'da yapılan

çalışmada çizgisel kaynaklardan yayılan CO ve SO<sub>2</sub> kirleticilerinin dağılımları CALPUFF modeli yardımıyla tahmin edilmiştir. Alanda yapılan ölçüm sonuçları ile model sonuçlarının karşılaştırılmasında model sonuçlarının ölçümlerden daha az olduğu belirtilmiştir. Buna neden olarak ise ölçüm sonuçları ile meteorolojik verilerin kesinliğinin olmaması gösterilmiştir. Ayrıca çalışmada farklı istasyonlardan alınan meteorolojik verilerin kullanılması ile ölçümlere daha yakın sonuçların çıkabileceği belirtilmiştir [35]. Sagan ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada ise Peru La Oraya şehrinde alansal ve noktasal kaynaklardan meydana gelen SO<sub>2</sub> emisyonları CALPUFF modelleme sistemi ile hesaplanmıştır. Modelleme sonucu elde edilen veriler ölçüm sonuçları ile karşılaştırılmış ve uyumlu oldukları belirtilmiştir [36]. Leone vd. (2016) tarafından İtalya Caserta'da çimento fabrikasından meydana gelen PM10 emisyonlarının dağılımları Langrangian Puff dağılım modeli olan SCIPUFF (Second-order Closure Integrated Puff) ile hesaplanmıştır. Model sonuçları üç farklı yerde yapılan ölçüm sonuçları ile farklı istatistiksel yöntemler kullanılarak karşılaştırılmış ve birbirleri ile tutarlı oldukları belirtilmiştir [37]. Connan vd. tarafından yapılan bir çalışmada Kuzey Batı Fransa'da bulunan nükleer madde yeniden işleme tesisine 18-50 km mesafelerde alınmış olan <sup>85</sup>Kr örnekleri ile model sonuçları karşılaştırılmıştır. Modelleme çalışmasında bir tanesi Puff dağılım modellemesi olan RIMPUFF ile ADMS ve HYSPLIT olmak üzere toplam üç model kullanılmıştır. Çalışma sonuçlarına göre RIMPUFF modelinin diğerlerine göre daha iyi sonuç verdiği belirtilmiştir [38].

## 5. Sonuç

Hava kalitesi değerlendirmesinde modelleme programlarının kullanımı bilgisayar teknolojilerinin gelişmesi sayesinde günümüzde oldukça yaygınlaşmıştır. Hava kalitesinin birebir ölçülmesinin zorlukları olarak, ölçüm cihazlarının maliyetleri, karmaşık kullanım yöntemleri, her ne kadar elektronik veri işleme cihazları olsa da belli bir bilgi ve eğitim gerektirmeleri ile uygun ölçüm noktalarının ise mesleki tecrübeye dayalı olarak belirlenmesinin önem arzetmesi sayılabilmektedir. Bunun yanında, belirli bir çalışma alanında bulunan kirleticilerin ölçümünün çalışma alanının her noktasında yapılması teoride mümkün gibi gözükse de; pratik uygulamalarının son derece zor ve masraflı olması, mesleki tecrübeyi teknolojik ekipmanların önünde tutmaktadır. Ayrıca ölçümleri haritaya işlemek, eldeki sayısal verileri görselleştirmek, dijital ortamda kaydetmek ayrı bir iş yükü oluşturmaktadır.

Kurulması planlanan sanayi tesisinin veya bir katı atık depolama tesisinin hava kalitesi üzerine etkilerini incelemek, ardından insan ve çevre sağlığını etkilemeyecek yer seçimini yapmak da ; hava kalitesi modelleme sistemleri ile yapılmaktadır. Doğal olarak kullanılan tüm modelleme sistemleri kesin ve doğru sonuçlar verememekle birlikte mesleki tecrübe ve doğanın uyumluluk beklentisi içinde olduğu düşüncesi ile hareket ederek yer seçimlerinde mesleki önseziler ile modellemelerin birleştiği yerler tercih edilmelidir. Bunun nedeni olarak da hesaplama yöntemleri, kullanılan kirletici envanterinin doğruluğu, çalışma alanının topoğrafik yapısının gerçeği yansıtamaması, elde edilen meteorolojik verilerin eksik ya da hatalı olması sayılabilir. Modelleme programlarının istenmeyen bir diğer özelliği de doğru sonuçların alınabilmesi için giriş verilerinin artırılmasıdır bu durum ise modelleme programlarının kullanımını zorlaştırmaktadır. Ancak gelişen teknoloji ve artan bilgi birikimlerinin sonucu olarak modelleme programları da gelişmekte ve daha güvenilir sonuçlar veren sistemler olarak kullanıcıya sunulmaktadır.



Modelleme sistemleri sadece bilimsel çalışmalarda veya herhangi bir kaynaktan yayılan kirletici dağılımlarında kullanılmamaktadır. Özellikle gelişmiş ülkelerdeki hava kalite standartlarının belirlenmesinde kanun koyucular tarafından modelleme sistemlerinin yardımına başvurulmakta ve sınır değerler buna göre belirlenmektedir. Ülkemizde ise kurulması planlanan bazı işletmelerin (örneğin termik santraller, maden arama çalışmaları gibi) ÇED (Çevresel Etki Değerlendirmesi) raporlarında hava kalitesi üzerindeki etkilerini gösteren modelleme haritaları istenmektedir. Buna benzer olarak bu haritalar mahkemeler tarafından bilirkişi raporlarına da konu olabilmektedir.

Sonuç olarak modelleme sistemlerinin önemi, kullanımı ve güvenilirliği gelecek yıllarda daha da artacak, istenilen alan ve mesafedeki hava kalitesine ait ölçümlere ihtiyaç duyulmadan kesin fikir sahibi olunabilecektir.

### Kaynaklar

- [1] Kaya, D., Öztürk, H.H., **Hava Kalitesi Yönetimi**, Umuttepe Yayınları, 1. Baskı, Kocaeli, (2013).
- [2] URL-1, <http://www.bcairquality.ca/101/what-is-air-quality.html>, (08.06.2009).
- [3] URL-2, [http://www.doncaster.gov.uk/airq/what\\_is\\_air\\_quality/what\\_is\\_air\\_quality.asp](http://www.doncaster.gov.uk/airq/what_is_air_quality/what_is_air_quality.asp), (08.06.2009).
- [4] Sofuoğlu, A., Sofuoğlu, S.C., Editör: Çınar Ö., **Çevre Kirliliği ve Kontrolü**, Nobel Yayınları, 1. Baskı, Ankara, (2008).
- [5] URL-3, <http://www.epa.vic.gov.au/air/aq4kids/pollution.asp> (08.06.2009).
- [6] Vesilind, P.A., Morgan, S.M., **Introduction to Environmental Engineering**, Thomson Brooks/Cole, 2nd.Edt. USA, (2004).
- [7] Singh, K.P., Gupta, S., Rai, P., Identifying Pollution Sources and Predicting Urban Air Quality Using Ensemble Learning Methods, **Atmospheric Environment**, 80, 426-437, (2013).
- [8] Parrish, D.D., Singh, H.B., Molina, L., Madronich, S., Air Quality Progress in North American Megacities: A Review, **Atmospheric Environment**, 45, 39, 7015-7025, 2011.
- [9] Giannouli, M., Kalognomou, E.A., Mellios, G., Moussipoulos, N., Samaras, Z., Fiala, J., Impact of European Emission Control Strategies on Urban and Local Air Quality, **Atmospheric Environment**, 45, 27, 4753-4762, (2011).
- [10] URL-4, <http://www.ess.co.at/AIRWARE>, (08.06.2009).
- [11] Dodish T., **Air Quality, 4th ed.**, Lewis Publisher, Indiana, (2003).
- [12] Helmis, C.G., Sgounos, G., Flocas, H., et. al., The Role of Meteorology on the Background Air Quality at the Athens International Airport, **Atmospheric Environment**, 45, 35, 5561-5571, (2011).
- [13] URL-5, <http://www.environment-agency.gov.uk>, (11.12.2010).
- [14] Guttikunda, S.K., Jawahar, P., Application of SIM-Air Modelling Tools to Assess Air Quality in Indian Cities, **Atmospheric Environment**, 65, 551-561, (2012).

- [15] Sportisse B., **Fundamentals in Air Pollution from Processes to Modelling**, 1st ed., Springer, London, (2008).
- [16] Lee, C., Ballinger, T., Domino, N., Utilizing Map Pattern Classification and Surface Weather Typing to Relate Climate to Air Quality Index in Cleveland, Ohio, **Atmospheric Environment**, 63, 50-59, (2012).
- [17] Daly, A., Zannetti, P., Air Pollution Modelling-An Overview, **Ambient Air Pollution**, 1, I(2003), 15-28, (2007).
- [18] Eder, B., Bash, J., Foley, K., Pleim, J., Incorporating Principal Component Analysis Into Air Quality Model Evaluation, **Atmospheric Environment**, 82, 307-315, (2014).
- [19] Coelho, M.C., Fontes, T., Bandeira, J.M., Pereina, S.R., et al., Assessment of Potential Improvements on Regional Air Quality Modelling Related with Implementation of a Detailed Methodology for Traffic Emission Estimation, **The Science of the Total Environment**, 470-471, 127-137, (2014)
- [20] URL-6, <http://environment.alberta.ca>, (11.12.2010).
- [21] Erbes R.E., **A Practical Guide to Air Quality Compliance, 2nd ed.**, John Wiley & Sons Inc., New York, (1996).
- [22] [22] Konda, U. Singh, T. Singla, P. Scott P., Uncertainty Propagation In Puff-Based Dispersion Models Using Polynomial Chaos, **Environmental Modelling and Software**, 1-11, (2010).
- [23] Silva E.J.G., Tirabassi T., Vilhena M.T., Buske D., Quadros R.S., Solution of the Puff Model for Pollutant Dispersion in the Atmospheric Boundary Layer by the Giltt Method, **22nd International Congress of Mechanical Engineering**, November 3-7 Brazil, P:10384-10391, (2013).
- [24] Mori, A., Integration of Plume and Puff Diffusion Models/ Application of CFD. **Atmospheric Environment**, 34, 45-49, (2000).
- [25] URL-7, <http://www.epa.gov/ttn/scram/aqmindex.htm>, (25.08.2012).
- [26] Pereira L.L., Costa C.P., Vilhena M.T., Tirabassi T. Puff Models for Simulation of Fugitive Hazardous Emissions in Atmosphere, **Journal of Environmental Protection**, 2, 154-161, (2011).
- [27] Luhar, A.K., Analytical Puff Modelling of Light-Wind Dispersion in Stable and Unstable Conditions, **Atmospheric Environment**, 45, 2, 357-368, (2011).
- [28] Scire, J.S., Strimaitis, D.G., Yamartino, R.J. A User's Guide for the Calpuff Dispersion Model, Earth Tech. Inc. (2000).
- [29] Zannetti, P., A New Gaussian Puff Algorithm for Non-Homogeneous, Non-Stationary Dispersion in Complex Terrain, Air Pollution Modeling and Its Application I NATO-Challenges of Modern Society Volume 1, S 537-549, (1981)
- [30] Jung, Y.R., Park, W.G., Park, O.H. Pollution Dispersion Analysis Usin the Puff Model With Numerical Flow Field Data, **Mechanics Research Communications**, 30, 4, 277-286, (2003).
- [31] Konda, U. Singh, T. Singla, P. Scott P., Uncertainty Propagation in Puff Based Dispersion Models Using Polynomial Chaos, **Environmental Modelling and Software**, 25,12, 1608-1618 (2009).

- [32] Yuguo L., Evaluation of AERMOD and CALPUFF Air Dispersion Models for Livestock Odour Dispersion Simulation. Thesis Submitted to the College of Graduate Studies and Research in Partial Fulfillment of the Requirements for the Degree of Master Science in the Department of Agricultural and Bioresource Engineering University of Saskatchewan, Saskatoon, (2009).
- [33] Demirarslan, K.O., Doğruparmak, Ş.Ç. Determining Performance and Application of Steady-State Models and Lagrangian Puff Model for Environmental Assessment of CO and NO<sub>x</sub> Emissions, **Polish Journal of Environmental Studies**, 25(1), 83-96, (2016).
- [34] Demirarslan, K.O., Doğruparmak, Ş.Ç., Karademir, A. Evaluation of three pollutant dispersion models for the environmental assessment of a district in Kocaeli, Turkey, **Global NEST Journal**, 19(1), 37-48, (2017).
- [35] Joneidi, N., Rashidi, Y., Atabi, F., Broomandi, P. Modeling of Air Pollutants' Dispersion by Means of CALMET/CALPUFF (Case Study: District 7 in Tehran city), **Pollution**, 4(2), 349-357, (2018).
- [36] Sagan, V., Pasken, R., Zarauz, J., Krotkov, N. SO<sub>2</sub> trajectories in a complex terrain environment using CALPUFF dispersion model, OMI and MODIS data, **International Journal of Applied Earth Observation and Geoinformation**, 69, 99-109, (2018).
- [37] Leone, V., Cervone, G., Iovino, P. Impact assessment of PM<sub>10</sub> cement plants emissions on urban air quality using the SCIPUFF dispersion model, **Environ Monit Assess**, 188(499) 1-12, (2016).
- [38] Conan, O., Smith, K., Organo, C., Solier, L., Maro, D., Hebert, D. Comparison of RIMPUFF, HYSPLIT, ADMS atmospheric dispersion model outputs, using emergency response procedures, with <sup>85</sup>Kr measurements made in the vicinity of nuclear reprocessing plant, **Journal of Environmental Radioactivity**, 124, 266-277, (2013).

# Karbürlü östemperlenmiş küresel grafitli dökme demirler

Gülcan TOKTAŞ\*, Alaaddin TOKTAŞ

Balıkesir Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Makine Mühendisliği Bölümü Çağış Kampüsü-Balıkesir

Geliş Tarihi (Received Date): 16.10.2017

Kabul Tarihi (Accepted Date): 27.11.2017

## Özet

Karbürlü östemperlenmiş küresel grafitli dökme demirler, üstün abrasif aşınma dirençlerinin yanında yeterli darbe tokluğuna da sahip olmaları nedeniyle son zamanlarda aşınma uygulamalarında dikkat çeken küresel grafitli dökme demir ailesinin en yeni üyelerinden biridir. Bu dökme demirlerin üretimi için yeni bir teknolojiye veya ek yatırıma ihtiyaç duyulmadığından pek çok aşınma dirençli malzemeye nazaran imalat süreçleri daha kolay ve ucuzdur. Bu çalışmada karbürlü küresel grafitli dökme demirlerin bileşimleri, üretimleri, ısıtma işlemi, işlem sonucundaki içyapısı ve aşınma dayanımları detaylı olarak incelenmiştir. Çalışmanın sonucunda, maliyet ve darbe tokluğu göz önüne alındığında; bu dökme demirlerin aşınma performansının yüksek kromlu abrasif aşınma dirençli dökme demirlerinki ile mukayese edilebilir ölçüde olduğu görülmüştür.

**Anahtar Kelimeler:** Karbürlü ÖKGDD, aşınma direnci, östemperleme.

## Carbide austempered ductile irons

### Abstract

Carbide austempered ductile iron, which attracts considerable attention in wear applications recently, due to its superior abrasive wear resistance and sufficient impact toughness, is the latest member of ductile iron family. A new technology and additional investment are not required for the production of these irons. So, the manufacturing process of these irons is easier and cheaper than that of many wear resistant materials. As a result, it is seen that the wear performance of these irons can be comparable with that of high Cr abrasive wear resistant irons, when considering cost efficiency and impact toughness.

\* Gülcan TOKTAŞ, gzeytin@balikesir.edu.tr, <http://orcid.org/0000-0002-0455-2107>  
Alaaddin TOKTAŞ, atoktas@balikesir.edu.tr, <http://orcid.org/0000-0002-9902-6969>

**Keywords:** *Carbide austempered ductile iron, wear resistance, austempering.*

## 1. Giriş

Küresel grafitli dökme demir; ekonomik ve hızlı üretime, geniş alanda mekanik ve teknolojik özelliklere sahip olması sebebiyle 40'lı yıllardaki keşfinden günümüze dek pek çok uygulamada başarıyla kullanılmıştır. Eski geçmişine rağmen, bu dökme demir ile ilgili çalışmalar halen devam etmektedir. İlk önceleri bu çalışmalar sonucunda östemperleme işlemi ile östemperlenmiş küresel grafitli dökme demir (ÖKGDD) elde edilmiş, bu ısıl işlem ile dökme demire daha geniş ve yüksek aralıklarda mukavemet ve aşınma dayanımı gibi üstün özellikler kazandırılmıştır.

ÖKGDD'ler, çelikler ile karşılaştırıldığında sadece yüksek mukavemet ve tokluk özellikleri ile değil aynı zamanda aşınmaya dirençli malzemeler olarak da önem kazanırlar. Isıl işlem parametreleri uygun seçildiğinde bu dökme demirler düşük ve yüksek gerilmeli abrasif aşınmaya karşı tatmin edici bir direnç gösterirler.

Pek çok endüstriyel makine parçası kullanımları esnasında aşınmaya maruz kalırlar. Malzeme kaybı açısından değerlendirildiğinde tarım, maden ve yapı endüstrisinde abrasif aşınma önemli bir aşınma çeşidi olarak karşımıza çıkar. Son yıllarda ağır aşınma şartlarında kullanılmak üzere, içyapısında serbest karbür içeren ÖKGDD'in yeni bir çeşidi geliştirilmiştir. Genellikle, karbürü ÖKGDD; karbürlerin içyapıda termal veya mekanik olarak oluşturulduğu karbürü KGDD'in uygun koşullarda östemperlenmesi ile elde edilir[1]. Karbürlerin varlığı darbe tokluğunu azaltırken, matrisi abrasif aşınmaya karşı ekstra dirençli kılmaktadır. Bazı durumlarda, karbürü ÖKGDD'in abrasif aşınma direnci sertleştirilmiş ve temperlenmiş çelikler ve beyaz dökme demirler ile düşük üretim maliyeti açısından mukayese edilebilir [2]. Bu dökme demir maden endüstrisi, mühendislik makineleri, tarım makineleri, mühendislik yapıları, demiryolları gibi pek çok yapısal uygulamalarda gelecek vaat eden ve ekonomik bir mühendislik malzemesidir [3].

Aşınmaya karşı dirençli nispeten yeni bir malzeme olduğundan, karbürü ÖKGDD üzerine yapılan çalışmalar hızla devam etmektedir. Hayrynen ve arkadaşları[4] karbürü ÖKGDD tokluğunun abrasif aşınma dirençli dökme demirlerin tokluğundan daha üstün olduğunu, bu dökme demirlerin toklukla birlikte aşınma direnci gerektiren uygulamalarda başarıyla kullanılacağı sonucuna varmışlardır. Laino ve arkadaşları[5] ÖKGDD'in yapısında karbür bulunduğunda aşınma direncinin aynı sıcaklıkta östemperlenen geleneksel ÖKGDD'e göre %100 oranında artış gösterebileceğini ifade etmişlerdir. Cheng ve arkadaşları[6], östemperleme tuz banyosuna değişik oranlarda (%0-%3) çeşme suyu ilave ederek soğuma hızının iç yapıya etkisini incelemişlerdir. Soğuma hızının ösferritik yapıya ve artık östenit miktarına önemli etkisinin olduğunu, yüksek miktarda su ilavesinin dökme demirin sertliğini artırıp, darbe tokluğunu azalttığını bildirmişlerdir. Likhite ve arkadaşları[7] östenitleme sıcaklığının etkisini araştırdıkları çalışmalarında, 900°C'de östenitleme ile östemperleme sonrası ince ösferritik matris içinde küçük dağılımlı karbürlerin oluştuğunu bildirmişlerdir. Düşük östenitleme sıcaklığının östenitin karbon miktarını azaltarak dönüşüm hızını arttırdığı ve ince taneli yapı oluşturduğu sonucuna varmışlardır. Dhanapal ve arkadaşları[8] Taguchi yöntemi ile karbürü ÖKGDD'de

parametre optimizasyonu yaptıkları çalışmalarının sonucunda en önemli ve en önemsiz parametrelerin sırasıyla Cr miktarı ve östemperleme zamanı olduğu sonucuna varmışlardır. Ayrıca çalışmalarında Taguchi yöntemi ile hesapladıkları optimal parametrenin deney sonuçlarıyla uyduğu sonucuna varmışlardır.

Bu çalışma; aşınma dirençli nispeten yeni bir malzeme olan karbürü ÖKGDD üretimi, bileşimi, içyapısı, ısıl işlemi, avantaj/dezavantajları ve kullanım alanları hakkında ulusal literatürde eksik olan bilgi boşluğunu doldurmak, hem sanayiciye hem de araştırmacılara ışık tutmak amacıyla yapılmıştır.

## 2. Karbürü östemperlenmiş KGDD

### 2.1 Üretim

Karbürü KGDD'in döküm işlemi geleneksel KGDD'in döküm yönteminden farklı değildir. Küreleştirme ve aşılama işlemleri bilinen yöntemlerle yapılabilir. Eğer karbürü yapı döküm esnasında oluşturulacaksa, geleneksel dökümden farklı olarak belirli miktarlarda bazı karbür yapıcı alaşım elemanlarının ilavesi gereklidir. Döküm yapısında karbür içeren KGDD üretmek için geleneksel yöntemle göre biraz daha dikkatli olmak gerekir. Çünkü katılma sırasında karbürü küresel grafitli dökme demirde grafitin oluşmasıyla meydana gelen olumlu genişleme geleneksel KGDD'dekinden daha azdır. Sonuçta yapı KGDD'den daha çok temper dökme demire benzeyebilir. Eğer bu durum dikkate alınmazsa çekme problemleri ile karşılaşılabilir. Çekme boşluklarının varlığı özellikle darbe performansı olmak üzere karbürü ÖKGDD'in mekanik özelliklerini olumsuz yönde etkiler [4].

Karbürü ÖKGDD üretiminde kusursuz döküm elde etmek için karbon eşdeğeri [%C+1/3(Si+P)] kontrol altında tutulmalıdır. Tablo 1'de parça kesit kalınlığına bağlı olarak dikkate alınması gereken karbon eşdeğeri aralıkları verilmiştir.

Tablo 1. Parça boyutuna bağlı karbon eşdeğeri aralıkları [9].

Kesit kalınlığı (mm)	Karbon eşdeğeri aralığı
0-13	4,4-4,6
13-51	4,3-4,6
>51	4,3-4,5

Alaşım elemanı ilavesi yapıldığında özellikle küre sayısı dikkate alınmalıdır. Düşük küre sayısı grafit küreleri arasındaki boşluğun artmasına ve alaşım elemanlarının toplandığı daha büyük segregasyon bölgelerinin oluşmasına neden olur. En kötü ihtimalle bu bölgeler aşırı segregasyon içerdiklerinden östemperleme sırasında tamamen dönüşüme uğramazlar ve düşük karbonlu östenit veya martensit bile oluşumuna sebep olabilirler [9].

### 2.2 Bileşimin etkisi ve iç yapı

Karbürü ÖKGDD'e, iç yapısında karbür oluşumunu sağlamak amacıyla başta Cr olmak üzere Mo, Mn ve V gibi karbür yapıcı elementler ilave edilebilir. Bunların yanısıra KGDD'in matris yapısını ve östemperlenebilirliğini geliştirmek amacıyla Cu ve Ni gibi alaşım elementleri de ilave edilebilir. Magnezyum oranının %0,03-0,05 aralığında tutulması önemlidir. Bu miktardan daha düşük Mg oranı grafitin lamel şeklinde, daha

büyük oranı ise patlamış grafit şeklinde oluşmasına sebep olacaktır[9]. Konu ile ilgili önceki çalışmalardan derlenen karbürü ÖKGDD'in kimyasal bileşimine örnekler Tablo 2'de verilmiştir.

Tablo 2. Karbürü ÖKGDD'e ait örnek kimyasal bileşimler.

% C	2,70	1,60	3,593	3,272	3,47	3,6	3,5	3,77	2,45	3,34
% Si	1,90	2,07	2,705	2,745	2,57	1,9	2,85	2,76	1,8	2,67
% Mn	0,58	0,53	0,50	0,458	1,577	0,64	0,35	1,277	0,88	0,46
% S	0,009	0,006	0,009	0,008	0,042	0,012	0,025	0,026	0,014	0,026
% P	0,026	0,024	0,038	0,034	0,038	0,029	0,08	0,049	0,03	0,03
% Cr	2,30	2,17	0,63	0,980	---	4,3	0,75	0,596	2,42	0,42
% Cu	0,60	0,68	0,406	---	---	0,61	0,65	0,561	0,55	0,49
% Ni	0,488	0,458	0,008	0,010	---	0,431	---	---	0,52	---
% Ti	0,011	0,008	---	---	---	0,016	---	---	---	---
% Mg	0,045	0,041	0,046	0,039	0,055	0,044	0,04	---	---	---
% Mo	---	---	0,013	0,018	---	---	---	0,570	---	0,32
% B	---	---	---	---	0,035	---	---	---	---	---
% V	---	---	---	---	---	---	---	---	---	0,71
CE	3,34	2,29	4,507	4,198	---	4,23	---	---	---	---
Kaynak	[10]	[11]	[8]	[8]	[12]	[13]	[14]	[15]	[7]	[3]

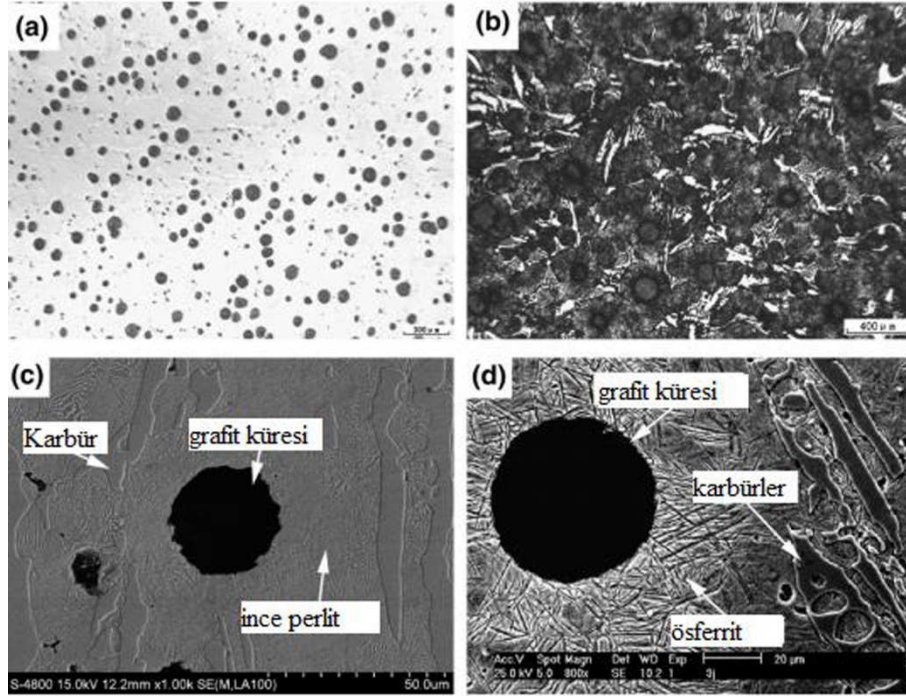
Karbürü ÖKGDD bileşiminde %1,5 veya daha fazla oranda Cr bulunduğunda, matris aşınmaya karşı önemli oranda güçlenir[5]. Cr ilavesi dengeli ve yarı dengeli ötektik sıcaklıkları arasındaki farkı azaltarak karbür çökmesini sağlar. Ayrıca Cr ilavesi ferrit hacim oranını azaltır, perlit hacim oranını artırır [16].

Bor elementi de karbür oluşturmak amacıyla kullanılabilir. İlave edilecek bor miktarı çok küçük değerlerde olmalıdır. Çünkü artan B miktarı ile grafitin küreselleşmesi bozulur. Bor elementinin içyapı ve mekanik özelliklere etkisinin incelendiği bir çalışmada[12], % 0,05 B miktarından sonra grafit kürelerinin küresellikten uzaklaştığı, % 0,03 B miktarında yüksek sertlik ve yeterli darbe tokluğu elde edilmiştir.

Sun ve arkadaşları [14] az miktarda nano boyutlu seryum oksit ilavesi ile grafit kürelerinin ve karbürlerin incelendiği, ösferritik matrisi dengeleyen östenitin karbon miktarının arttığı sonucunu bulmuşlar. İçyapıdaki karbürlerin boyut ve hacim oranındaki değişimle sertlik ve mukavemetin arttığı ve karbürlerin yapıda ince dağılımıyla tokluğun arttığı sonucuna varmışlardır.

Molibden ve vanadyum da kuvvetli karbür yapıcı elementler olarak kullanılabilirler. Mo ilavesi ile iç yapıda aşınma direncini arttıran  $(Cr,Fe)_7C_3$ ,  $(Cr_{2,5}Fe_{4,3}Mo_{0,1})C_3$  ve  $(Fe_2Mo)C$  karbürleri oluşurken, vanadyum ile  $(Cr,Fe)_3C$  ve VC karbürleri oluşur[3,15]. Han ve arkadaşları[15] artan Mo miktarı ile grafit kürelerinin azaldığını, perlit ve karbürlerin miktarlarının ise arttığını ifade etmişlerdir. Başka bir çalışmada[3], vanadyum miktarının % 0-% 0,71 aralığında arttığında, östemperlenmiş yapıda iğnesel ferritin boyutunun daha ince olup miktarının arttığı, artık östenit miktarının ise azaldığı ifade edilmiştir.

Karbürlü KGDD'in döküm iç yapısında grafit, karbür, perlit ve/veya ferrit matris fazları bulunur (Şekil 1a ve 1c). Karbürlü ÖKGDD iç yapısında ise grafit küreleri, ösferritik yapı (ferrit + karbonca zengin ostenit) ve karbürler bulunur (Şekil 1b ve 1d).



Şekil 1. Karbürlü KGDD iç yapısı a) Döküm hali 100X, b) Karbürlü ÖKGDD 100X, c) Döküm hali 1000X, d) Karbürlü ÖKGDD 800X [6].

### 2.3 Karbür oluşturma yöntemleri

Östemperlenmiş KGDD'in iç yapısında karbür oluşturmak için birkaç yöntem mevcuttur. Bunlar:

a) Döküm sonrasında dökme demirin yapısında karbür elde etmek için Cr, Mo, Ti, V, vb. gibi karbür yapıcı elementler ile alaşımlama yapılabilir. Katılma sırasında soğuma hızı kontrol edilerek karbür oluşumu sağlanabilir. Ayrıca, ötektikaltı bir bileşim oluşturmak için karbon eşdeğerini ayarlayarak döküm sonrası karbürlü KGDD yapısı elde edilebilir. Bu yöntemlerle elde edilen karbürlü KGDD'e uygun şartlarda östemperleme işlemi uygulanır. Optimum alaşım elemanı miktarı ve östemperleme sıcaklığı kombinasyonu seçilerek aşınma dayanımı ve darbe tokluğu arasında iyi bir denge sağlanabilir.

b) Östemperleme sırasında ikinci basamak reaksiyonu genişletilerek ösferritik yapıda bulunan yüksek karbonlu ostenitten ince dağılımlı karbür ayrışması sağlanabilir.

c) Kalıp boşluğunda istenen bölgelere ufalanmış  $M_xC_y$  karbürleri mekanik olarak yerleştirilir. Ergimiş dökme demir kalıp boşluğunu doldurduğunda, sürekli bir demir matrisi içinde bölgesel karbürlü yapı gözlenir. Bu yöntem, parçanın sadece gerekli bölgelerinde karbür oluşumunu sağlar. Ardından uygulanan östemperleme işlemi ile bu bölgelerde aşınma dayanımlı karbürlü ÖKGDD elde edilir.

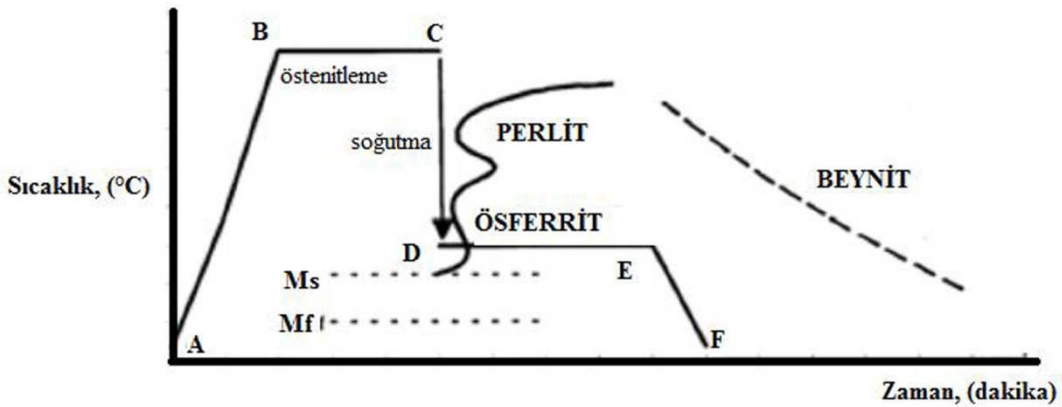


d) Tamamen veya çoğunlukla ferritik matrisli dökme demirin aşınmaya maruz kalan yüzeyine sert yüzey kaynağı yapılır. İşlem sonucunda kaynak bölgesinde karburlu yapı ile kaynak/parça arayüzeyinde ısıdan etkilenen bölge gözlenir. Kaynaktan sonra uygulanan östemperleme işlemi, seçilen kaynak malzemesinin bileşimine göre kaynak bölgesine çok az etki eder veya hiç etki etmez. Bununla birlikte, ısıdan etkilenen bölge ortadan kalkar ve kaynak bölgesinin dışında tamamen ösferritik matris elde edilir [17].

#### 2.4 Östemperleme işlemi

Östemperleme işlemi demir esaslı metallere üstün mekanik özellikler kazandırmak için uygulanan yüksek performanslı bir izotermal ısıl işlemdir. Bu işlemde dikkat edilmesi gereken en önemli husus malzemenin, perlit oluşumuna müsaade etmeyecek derecede hızla izotermal bir sıcaklığa soğutulmasıdır. Östemperleme işleminde soğutma ortamının sıcaklığı martensit başlama sıcaklığının üzerinde olması gerekir. Yani yapıda martensit oluşumu engellenmelidir. Malzeme östemperleme sıcaklığında istenen iğnesel yapının oluşumuna yetecek süre bekletilir. Çeliklerde bu yapı iğnesel ferrit ve karbürden oluşan beynittir. Dökme demirlerde ise, yüksek silisyum içerikleri yüzünden bu yapıya ösferrit adı verilir. Ösferrit yapısı iğnesel ferrit ve karbonca zengin östenit (dengeli östenit) fazlarından meydana gelir. Östemperleme işleminin şematik gösterimi Şekil 2’de verilmiştir. Östemperleme işleminin işlem kademeleri [9]:

1. Östenitleme sıcaklığına ısıtmak (A-B arası)
2. Östenitleme (B-C arası)
3. Östemperleme sıcaklığına soğutmak (C-D arası)
4. Östemperleme sıcaklığında izotermal ısıl işlem (D-E arası)
5. Oda sıcaklığına soğutmak (E-F arası)



Şekil 2. Östemperleme işlemi şeması.

Karburlu ÖKGDD'in östemperleme işleminin geleneksel ÖKGDD'e uygulanan östemperleme işleminden önemli bir farkı yoktur. Sadece kimyasal bileşime uygun olarak seçilen östenitleme sıcaklık ve süresinde farklılıklar olabilir. Östemperleme işleminde östenitleme sıcaklık ve süresinin doğru seçimi önemlidir. Bu sıcaklık ve süre karbonca zengin östenitin oluşması için yeterli olmalıdır. Fazla miktarda alaşım elementi içeren KGDD'in östenitlenmesi için daha uzun zamana ihtiyaç duyulabilir.

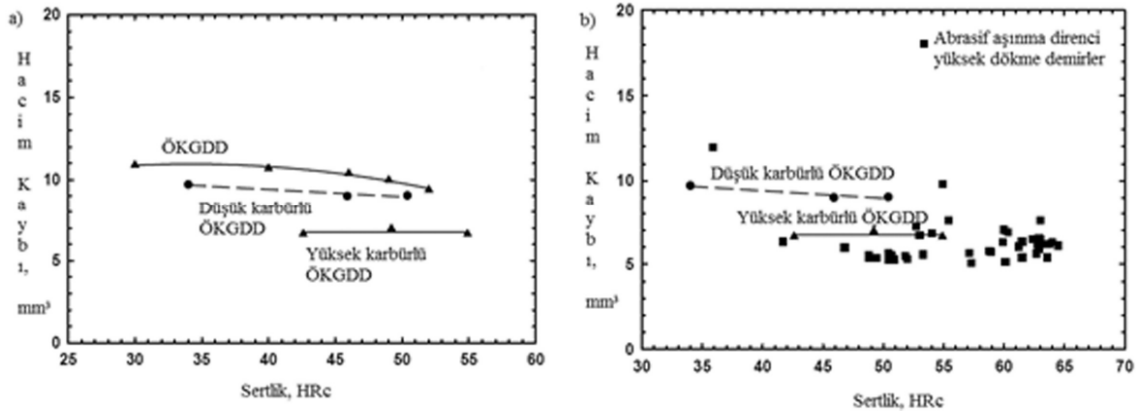
Karburlu ÖKGDD'in östemperleme işleminde yağ içeren banyoların kullanımı uygun değildir. 240-400°C aralığında tuz banyoları kullanılır. Ösferritik yapı oluşuktan sonra

östemperlemeye devam edilirse, ösferritik yapıdaki karbonca zengin östenit, ferrit ve karbüre ayrışır.

### 3. Aşınma davranışı

Karbürlü ÖKGDD' in aşınma direnci geleneksel ÖKGDD' in aşınma dayanımından önemli ölçüde daha yüksektir. Bunu sağlayan içyapıdaki sert ve aşınmaya dirençli karbür bileşikleridir. %0,5 ve %1,04Cr ilave edilerek içyapısında düşük ve yüksek karbür içeren ÖKGDD'in abrasif aşınma deneyleri sonucunda her iki orandaki karbürlü demirin geleneksel ÖKGDD'den daha az hacim kaybına uğrayarak daha üstün aşınma direnci gösterdiği görülmektedir(Şekil 3a) [4]. Ösferrit matris içinde dağılmış karbürlerin bu üstünlüğü sağladığı ve karbür miktarı arttıkça hacim kaybının azalarak aşınma direncinin de arttığı gözlenmektedir.

Şekil 3b'de düşük ve yüksek karbürlü ÖKGDD ile yüksek krom içerikli abrasif aşınma dirençli dökme demirlerin aşınma deneyleri sonucunda elde edilen hacim kayıpları karşılaştırmalı olarak verilmiştir. Karbürlü ÖKGDD'ler, özellikle 50 HRc sertliğinin altında, abrasif aşınmaya karşı iyi direnç gösteren bu malzemelerle de kıyaslanabilir değerlere sahiptirler. Bu sertlik değerinin üzerinde abrasif aşınma dirençli malzemeler karbürlü ÖKGDD'e göre bir miktar daha az hacim kaybıyla biraz daha iyi aşınma direncine sahiptirler [4].



Şekil 3. Yüksek ve düşük karbürlü ÖKGDD'in a) Geleneksel ÖKGDD ve b) Abrasif aşınma direnci yüksek dökme demirler ile karşılaştırmalı abrasif aşınma deney sonuçları [4].

### 4. Avantaj/ Dezavantaj ve kullanım alanları

Avantajları:

- En iyi aşınma dayanımlı ÖKGDD'den daha üstün aşınma dayanımına sahiptir.
- %18 Cr'lu beyaz dökme demirden daha ucuz ve daha toktur.
- Üretimleri için dökümhanelerde ek yatırım yapılmasına gerek yoktur.
- Mn çeliklerine eşit veya düşük maliyette alternatif bir malzemedir.
- % 18 Cr'lu beyaz dökme demire daha düşük maliyetle alternatiftir.

Dezavantajları:

- Karbürlü yapılarından dolayı sınırlı işlenebilirliğe sahiptirler.

- Karbür oluşumu için alaşımlama yapılmışsa hurdalar dikkatli kullanılmalı.
- Karbürler döküm yoluyla oluşturulursa ilave işlem ve maliyetle karşılaşılabılır [17].

Karbürlü ÖKGDD'in ilk kullanımı tarımsal alanda olmak üzere; artan çalışmalar sonucunda otomotiv, tren yolu, yapı, maden gibi pek çok mühendislik uygulamalarında da kullanılmaya başlanmıştır. Kam milleri, sübap iticileri, pompa bileşenleri, aşınma plakaları, haddeleme ve kuşlama parçaları [17,18], süspansiyon bileşenleri, ekskavator dişlileri, kazıyıcılar, değirmen çekici, harman döveni, vb.[4] önemli kullanım alanlarına örnekler olarak verilebilirler. Devam eden çalışmaların sonuçlarıyla birlikte bu kullanım alanlarının daha da çoğalması beklenmektedir.

### Kaynaklar

- [1] Patil, S.A., Pathak, S.U. ve Likhite, A., Development and wear analysis of carbidic austempered ductile iron (CADI), **International Journal of Innovative Research in Science Engineering and Technology**, 3, 2, 9652-9657, (2014).
- [2] Lagarde, M., Basso, A., Dommarco, R.C. ve Sikora, J., Development and characterization of a new type ductile iron with a novel multi-phase microstructure, **ISIJ International**, 51, 4, 645-650, (2011).
- [3] Han, C.F., Sun, Y.F., Wu, Y. ve Ma, Y.H., Effects of vanadium and austempering temperature on microstructure and properties of CADI, **Metallography, Microstructure and Analysis**, 4, 135-145, (2015).
- [4] Hayrynen, K.L. ve Brandenberg, Carbidic austempered ductile iron (CADI)- the new material, **Transactions of the American Foundry Society**, 111, 3, 845-850, (2003).
- [5] Laino, S., Sikora, J.A. ve Dommarco, R.C., Development of wear resistant carbidic austempered ductile iron (CADI), **Wear**, 265, 1-7, (2008).
- [6] Cheng, P.Y., Jin, J.H., Hai, L.J. ve Lu, L.G., Influence of cooling rate on the microstructure and properties of a new wear resistant carbidic austempered ductile iron (CADI), **Materials Characterization**, 72, 53-58, (2012).
- [7] Likhite, A., Parhad, P., Peshwe, D.R. ve Pathak, S.U., Effect of austenization temperature on wear behavior of carbidic austempered ductile iron (CADI), **International Scholarly and Scientific Research and Innovation**, 8, 2, 510-512, (2014).
- [8] Dhanapal, P. ve Nazirudeen, M., Parameter optimization of carbidic austempered ductile iron using taguchi method, **International Journal of Engineering Science and Technology**, 2, 8, 3473-3482, (2010).
- [9] Dhanapal, P. ve Ibrahim, A.S., Production of carbidic austempered ductile iron (CADI), **International Conference on Systems, Science, Control, Communication, Engineering and Technology**, 527-535, (2016).
- [10] Gutte, J. ve Patil, S.A., Effect of 2.3Cr% and austempering parameters on properties of carbidic austempered ductile iron (CADI), **International Journal for Scientific Research and Development**, 4, 4, 1039-1042, (2016).
- [11] Dangra, P. Patil, S. ve Harne, M., Effect of austenizing temperature on the wear properties of CADI, **International Journal of Science and Engineering**, 3, 96-103,(2015).

- [12] Peng, Y.C., Jin, H.J., Liu, J.H. ve Li, G.L., Effect of boron on the microstructure and mechanical properties of carbidic austempered ductile iron, **Materials Science and Engineering A**, 529, 321-325, (2011).
- [13] Pandit, P.L. ve Patil, S.A., Effect of WEDM parameters on MRR of carbidic austempered ductile iron, **International Journal of Science and Research**, 4, 6, 384-387, (2015).
- [14] Sun, X., Wang, Y., Li, D.Y. ve Wang, G., Modification of carbidic austempered ductile iron with nano ceria for improved mechanical properties and abrasive resistance, **Wear**, 301, 116-121, (2013).
- [15] Han, C.F., Wang, Q.Q., Sun, Y.F. ve Li, J., Effects of molybdenum on the wear resistance and corrosion resistance of carbidic austempered ductile iron, **Metallography, Microstructure and Analysis**, 4, 298-304, (2015).
- [16] Ovalı, I., Kılıçlı, V. ve Erdoğan, M., Production of surface chilled ductile iron, **Materialwissenschaft und Werkstofftechnik**, 46, 9, 949-961, (2015).
- [17] Nofal, A.A. ve Jekova, L., Noval processing techniques and applications of austempered ductile iron, **Journal of the University of Chemical Technology and Metallurgy**, 44, 3, 213-228, (2009).
- [18] Nofal, A.A., The current status of the metallurgy and processing of austempered ductile iron (ADI), **Proceedings, 10th International Symposium, Science and Processing of Cast Iron**, 69-82, Mar del Plata, (2014).

# Yapılarda kullanılan malzemelerden yayılan doğal radyasyonun araştırılmasına yönelik çalışmalar

Ali AŞKIN <sup>\*</sup>1, Murat DAL <sup>2</sup>

<sup>1</sup>Munzur Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Mekatronik Mühendisliği Bölümü

<sup>2</sup>Munzur Üniversitesi Mühendislik Fakültesi İnşaat Mühendisliği Bölümü

Geliş Tarihi (Received Date): 04.10.2017

Kabul Tarihi (Accepted Date): 06.03.2018

## Özet

Bu derlemede, çeşitli yapı malzemelerinde var olan <sup>226</sup>Ra, <sup>232</sup>Th, <sup>40</sup>K radyoaktif izotoplarından yayılan gama radyasyonunun aktivitesinin ve bu aktivitelere bağlı olan radyum eşdeğer aktivitesi, gama ve alfa indeksi, soğurulan gama doz oranı ile iç ve dış risk indeksleri gibi radyolojik parametrelerinin belirlenmesi amacıyla Türkiye’de ve diğer ülkelerde yapılmış araştırmalar ve sonuçları incelenerek okuyucuların dikkatine sunulmuştur. Yapılan çalışmaların genelinde granit ve kum örneklerindeki doğal radyoaktivite diğer malzemelere oranla daha yüksek bulunmuştur. Aktivitesi yüksek bulunan bazı çimento örneklerinde, yüksek radyoaktivitenin kaynağının çimentoda katkı malzemesi olarak kullanılan kül’den kaynaklandığı belirtilmiştir. Bu konuda yapılan çalışmaların sayıları ve elde edilen sonuçlar değerlendirildiğinde, yapı malzemelerinden yayılan doğal radyoaktivitenin belirlenmesinin uzun vadede insan sağlığının korunmasına önemli katkıları olacağı görülmektedir.

**Anahtar kelimeler:** Doğal radyoaktivite, yapı malzemesi, radyolojik parametre.

## Studies on the investigation of natural radiation emitted from building materials

### Abstract

In this review, studies performed in Turkey and in abroad in order to determine the gamma activities of the <sup>226</sup>Ra, <sup>232</sup>Th, <sup>40</sup>K isotopes existed in the various building materials and the radiological parameters depending on the activities such as, radium equivalent activity, gamma and alpha indexes, absorbed ratio of gamma dose, internal and external hazard indexes, are investigated and their results are summarized for the

\* Ali AŞKIN, aliaskin@munzur.edu.tr, <http://orcid.org/0000-0001-8571-3680>

Murat DAL, muratdal@munzur.edu.tr, <http://orcid.org/0000-0001-5330-1868>

readers. In the performed studies, the radioactivities of the granite and sand samples are found to be higher than the other materials. In some cement specimens with high activity, it was reported that the source of high radioactivity originates from the ash, which is commonly used as an additive material in cement. When the number of studies and their results are considered, it is understood that the determination of natural radioactivity emitted from building materials will be very important for the protection of human health in a long term.

**Keywords:** Natural radioactivity, building material, radiological parameter.

## 1 . Giriş

Doğada en yaygın bulunan radyoaktif elementler  $^{238}\text{U}$ ,  $^{232}\text{Th}$  ve  $^{40}\text{K}$ 'dir.  $^{238}\text{U}$  'in yarılanma süresi  $4.4 \times 10^9$  yıl ve doğada %99 oranında bulunur.  $^{232}\text{Th}$  'nin yarılanma süresi  $1.4 \times 10^{10}$  yıl ve doğada bulunma oranı %99' dan fazladır. Her iki radyoaktif element bozunma zincirine sahip olup, bu elementlerin bozunmasıyla yeni radyoaktif elementler açığa çıkar.  $^{238}\text{U}$  bozunma zincirinde oluşan  $^{226}\text{Ra}$  ' dan sonrası radyolojik olarak önemli olması nedeniyle araştırmalarda elde edilen sonuçların sunumunda  $^{238}\text{U}$  ' in yerine  $^{226}\text{Ra}$  gösterilmektedir.  $^{40}\text{K}$  ' ın yarılanma ömrü  $1.3 \times 10^9$  yıl ve doğada bulunma oranı %0.012' dir. Bu elementlerin yarılanma ömürleri göz önüne alındığında, dünyanın her yerinde doğada ve çevrede bu elementler bulunmaktadır.  $^{238}\text{U}$  ve  $^{232}\text{Th}$  en önemli gama radyasyonu yayıcı elementlerden olup, dünya nüfusunun maruz kaldığı yıllık doğal radyasyon dozunun %83' ü bu elementler, %16 ise  $^{40}\text{K}$  nedeniyle [1,2]. Yapı inşasında kullanılan malzemelerin büyük çoğunluğunun doğal kaynaklardan üretilmesi nedeniyle bu elementlerin yapı malzemelerinde bulunma oranlarının tespit edilmesi ve insan sağlığına olan etkilerinin araştırılması kritik öneme sahiptir. Bu malzemelerden yayılan aktivitenin düşük olması bile iç ve dış radyasyona maruz kalınmasına neden olur. Dış radyasyon; genellikle gama ışınları kaynaklı olup uranyum, toryum bozunma zincirinden ve potasyumun bozunmasıyla açığa çıkar. Yapı malzemelerinden yayılan gama ışınlarının uzun mesafelere gidebilmesi nedeniyle insanlar bu radyasyona sürekli maruz kalmakta ve uzun vadede çeşitli sağlık risklerine neden olabilmektedir. İç radyasyon, genellikle uranyum bozunma zincirinde açığa çıkan kısa yarılanma ömürlü  $^{222}\text{Rn}$  gazının havaya karışması sonucu solunum yollarına ve akciğerlere ulaşması ile meydana gelmektedir.

Tablo 1. Radyolojik parametrelerin uluslararası kabul edilmiş limit değerleri.

Radyolojik parametre	Limit değeri	Referans
Radyum eşdeğer aktivitesi ( $\text{Ra}_{\text{eş}}$ )	$\text{Ra}_{\text{eş}} \leq 370 \text{ Bq.kg-1}$	[6,7]
Gama indeksi ( $I_{\gamma}$ )	$I_{\gamma} \leq 1$	[6,8]
Alfa indeksi ( $I_{\alpha}$ )	$I_{\alpha} \leq 1$	[6,8]
Dış risk indeksi ( $\text{H}_{\text{ex}}$ )	$\text{H}_{\text{ex}} \leq 1$	[6,8]
İç risk indeksi ( $\text{H}_{\text{in}}$ )	$\text{H}_{\text{in}} \leq 1$	[6,8]

Yapı malzemelerinden yayılan yüksek dozda iç ve dış radyoaktiviteye maruz kalınması hücre ve DNA yapısına zarar vererek, radyasyon kaynaklı kanser, kronik akciğer rahatsızlıkları, kan ve kemik iliği rahatsızlıklarına sebep olduğu bilinmektedir [3,4,5]. Yapı malzemeleri içinde doğal olarak bulunan  $^{226}\text{Ra}$ ,  $^{232}\text{Ra}$ ,  $^{40}\text{K}$  radyoaktif izotoplarının aktivite değerlerinin insan sağlığına etkilerini değerlendirebilmek amacıyla radyum eşdeğer aktivitesi ( $\text{Ra}_{\text{eş}}$ ), soğurulan doz oranı ve yıllık etkin doz (D), gama indeksi ( $I_{\gamma}$ ),

alfa indeksi ( $I_\alpha$ ), iç ve dış risk indeksleri ( $H_{in}$ ,  $H_{ex}$ ) gibi farklı radyolojik parametreler tanımlanmıştır. Tablo 1’de radyolojik parametrelerin limit değerleri özetlenmiş, bu parametrelerin hesaplanması için gerekli olan formüller bölüm 2.1’de verilmektedir.

Yapı malzemelerinden yayılan doğal radyasyonun miktarının belirlenmesi konusunda dünya genelinde yapılmış çok sayıda bilimsel çalışma bulunmaktadır. Bu derlemede amaçlanan, Türkiye’de ve diğer ülkelerde bu alanda yapılmış çalışmaları özetleyerek, elde edilen sonuçları değerlendirmektir.

## 2. Materyal ve yöntem

Bu çalışmada yapı malzemelerinden yayılan radyasyonun insan sağlığına etkilerinin araştırılması için ulusal ve uluslararası dergilerde yayınlanan makaleler incelenmiştir.

Yapı malzemelerinin radyoaktivite değerlerinin belirlenmesi çalışmalarında, gama aktivite ölçümlerinde yüksek hassasiyete sahip yüksek saflıklı Germanyum dedektörü (High Purity Germanium (HPGe)), bazı çalışmalarda ise NaI(Tl) sintilasyon dedektörü kullanılmaktadır.

Gama spektroskopi sistemi malzemelerin radyoaktif olup olmadığının belirlenmesinde etkili bir yöntemdir [9].

Numunelere ait net spektrumun analizinde  $^{238}\text{U}$ ,  $^{232}\text{Th}$  ve  $^{40}\text{K}$  'ya ait karakteristik pik'ler, bu piklerin altında kalan alan (karakteristik pike ait sayım sayısı) ile dedektör kalibrasyonundan elde edilen tespit verim değerleri kullanılır. Aşağıda verilen formüller ölçümü yapılan numuneye ait aktivite değerinin hesaplanmasına yönelik olup, bulunan aktivite değerlerine ait hataların hesaplanması için kullanılacak formüller verilmemiştir. Dedektörün tespit (sayım) verimini belirlemek için [10,11,12];

$$\varepsilon_\gamma = \frac{N_{net}}{A \cdot I_g \cdot t} \quad (1)$$

eşitliğinden faydalanılır. Bu eşitlikde,  $\varepsilon_\gamma$  dedektör tespit verimini,  $N_{net}$  kalibrasyon spektrumundaki radyoaktif bozunmaya ait karakteristik pik alanını (pik için sayım miktarı),  $A$  kalibrasyon kaynağı aktivitesini (Becquerel,  $Bq$ ) ,  $I_g$  radyoaktif kaynaktan yayılan farklı enerjili fotonlar için gama yayılma oranını,  $t$  kalibrasyon kaynağı ile ölçüm zamanını (saniye) belirtmektedir.

Gama karakteristik piklerinin altında kalan sayım adedi ve dedektör tespit veriminin kullanılması ile aktiviteyi hesaplamak için [10,11,12] ;

$$SA = \frac{N_s}{\varepsilon_\gamma \cdot I_g \cdot t \cdot m} \quad (2)$$

Bu eşitlikde,  $SA$  ölçümü yapılan numunenin spesifik aktivitesi ( $\text{Bq} \cdot \text{kg}^{-1}$ ),  $N_s$  background çıkartılmış ölçüm spektrumunda  $^{238}\text{U}$ ,  $^{232}\text{Th}$  ve  $^{40}\text{K}$  'a ait karakteristik piklerin altında kalan alan (söz konusu pik içindeki sayım miktarı),  $\varepsilon_\gamma$  kalibrasyondan elde edilecek tespit verimini,  $I_g$  aynı radyoaktif kaynaktan yayılan farklı enerjili fotonlar için gama bozunma oranını,  $t$  numune ölçüm zamanını (saniye) belirtmektedir.

$^{226}\text{Ra}$  ( $^{238}\text{U}$ ) aktivitesi  $A_{\text{Ra}}$  ile  $^{232}\text{Th}$  aktivitesi  $A_{\text{Th}}$  ile  $^{40}\text{K}$  aktivitesi ise  $A_{\text{K}}$  ile gösterilmiş ve  $\text{Bq.kg}^{-1}$  (Becquerel/kg) biriminde sunulmuştur. Bulunan aktivite değerleri kullanılarak radyum eşdeğer aktivitesi, gama ve alfa indeksleri, soğurulan gama doz oraları ve iç ve dış risk indeksleri gibi radyolojik parametreler hesaplanır.

### 2.1. Radyum Radyum eşdeğer aktivitesi ( $Ra_{eq}$ )

Radyum eşdeğer aktivitesi ( $\text{Bq.kg}^{-1}$ ), yapı malzemeleri içindeki radyoaktif elementlerin eşit dağılmaması nedeniyle  $^{226}\text{Ra}$ ,  $^{232}\text{Th}$  ve  $^{40}\text{K}$  aktivite değerlerini ve bunların radyasyon riskini göstermek amacıyla kullanılan ortak bir radyolojik parametredir. Bu parametrenin hesaplanması aşağıda verilen formül ile yapılabilir [12,10,7].

$$Ra_{eq} = A_{Ra} + 1.43 * A_{Th} + 0.077A_K \quad (3)$$

### 2.2. Soğurulan doz oranı ve yıllık etkin doz (D)

$^{226}\text{Ra}$ ,  $^{232}\text{Th}$  ve  $^{40}\text{K}$  aktivitesine bağlı olarak yayılan gama ışınının yapı dışındaki ( $D_{out}$ ) ve yapı içindeki ( $D_{in}$ ) ( $\text{nGy.h}^{-1}$ ) soğurulma oranını bulmak ve gama soğurulma dozunu hesaplamak için aşağıda verilen eşitlik kullanılır [12,10,7].

$$D_{out} = 0.427 * A_{Ra} + 0.662 * A_{Th} + 0.0432A_K \quad (4)$$

Yapı içinde soğurulan doz oranı dışarıdan fazla olması nedeniyle iç soğurma oranını bulmak için;

$$D_{in} = 1.4 * D_{out} \quad (5)$$

eşitliğinden faydalanılır. Yıllık etkin doz miktarı ( $E_{in}$ ) ( $\text{mSv.y}^{-1}$ ) nı hesaplamak için [7,14];

$$E_{in} = D_{in} * 8760h * 0.7\text{Svy}^{-1} * 0.8 * 10^{-6} \quad (6)$$

eşitliği kullanılır.

### 2.3. Gama indeksi ( $I_\gamma$ )

Yapı malzemelerindeki güvenlik gereksinimlerinin avrupa komisyonu tarafından tavsiye edilen gereksinimleri karşıladığına karar verebilmek için gama indeksinin ( $I_\gamma$ ) hesaplanması gereklidir [8].

$$I_\gamma = \frac{A_{Ra}}{300} + \frac{A_{Th}}{200} + \frac{A_K}{3000} \quad (7)$$

$I_\gamma \leq 1$  olması soğurulan yıllık gama dozunun  $1 \text{ mSv.y}^{-1}$  'a eşit veya küçük olmasına  $I_\gamma \leq 0.5$  olması ise yıllık soğurulan gama dozunun  $0.3 \text{ mSv.y}^{-1}$  'a eşit veya küçük olduğunu gösterir. Bu dozun  $1 \text{ mSv.y}^{-1}$  dan az olması beklenir [6,8].

### 2.4. Alfa indeksi ( $I_\alpha$ )

Alfa indeksi ( $I_\alpha$ ) yapı malzemelerinden salınan radon gazının solunmasına bağlı olarak maruz kalınan radyasyonun değerlendirilmesinde kullanılan indekstir.

$$I_\alpha = \frac{A_{Ra}}{200} \quad (8)$$



ile bu indeksin değeri hesaplanabilir [15,16]. Yapı malzemeleri için güvenli  $I_{\alpha}$  değeri 1 den az olmalıdır. Bu durumda  $^{226}\text{Ra}$  aktivitesi  $200 \text{ Bq.kg}^{-1}$  dan küçük olması gerekmektedir [6,8].

### 2.5. İç ve dış risk indeksi ( $H_{in}$ , $H_{ex}$ )

Yapı malzemelerinden kaynaklanan dış radyolojik riskin belirlenmesi için dış risk indeksi ( $H_{ex}$ ) kullanılır [17].

$$H_{ex} = \frac{A_{Ra}}{370} + \frac{A_{Th}}{259} + \frac{A_k}{4810} \quad (9)$$

Ekonomik İşbirliği ve Kalkınma Örgütü (Organisation for Economic Co-operation and Development (OECD)) tarafından belirlenen ve uluslararası kabul edilen güvenli  $H_{ex}$  değeri,  $H_{ex} \leq 1$  olmalıdır. Yapı malzemelerinden yayılan dış radyasyona yıllık maruz kalma limiti  $1.5 \text{ mSv.y}^{-1}$  olarak belirlenmiştir [6,8].

Dış radyasyona ek olarak, radon ve radonun bozunmasıyla oluşan kısa ömürlü izotoplarda solunum organları için risklidir. Yapı içinde, yapı malzemelerinden salınan radon gazına maruz kalma miktarının belirlenmesinde iç risk indeksi ( $H_{in}$ ) kullanılır [17].

$$H_{in} = \frac{A_{Ra}}{185} + \frac{A_{Th}}{259} + \frac{A_K}{4810} \quad (10)$$

OECD tarafından belirlenerek uluslararası kabul edilen güvenli  $H_{in}$  değeri 1' in altında olmalıdır [6,8].

## 3. Literatür analizi

Yapı inşasında kullanılan malzemelerin radyoaktivitelerinin ölçülmesi amacıyla yapılmış ve uluslararası literatürde yayınlanmış çalışmaların başlıkları, yayın tarihleri ve özetleri bu kısımda sunulmuştur. Literatür analiz kısmı Türkiye' de yapılmış çalışmalar ve yurt dışı çalışmaları olarak iki alt başlıkta, yayının adı, yayınlanma yılı ile birlikte verilerek özetlenmiştir. Yapılan çalışmaların aktivite sonuçları karşılaştırma yapılabilmesi amacıyla Değerlendirme ve Sonuç bölümünde Tablo 3' de sunulmuştur.

### 3.1. Yurtdışında yapılmış çeşitli çalışmalar ve sonuçları

- **“Concentrations of  $^{226}\text{Ra}$ ,  $^{232}\text{Th}$  and  $^{40}\text{K}$  in industrial kaolinized granite”** : Bu çalışmada, Bosna Hersek' den Sırbistan'a ithal edilen 6 farklı kaolinli granit numunesinin doğal radyoaktivite değerleri HPGe dedektörü ile ölçülmüştür. Aktivite değerlerine bağlı olarak hesaplan radyolojik indekslerden gama indeksinin 2'den büyük çıktığını, yıllık doz limitini ( $0.3 \text{ mSv y}^{-1}$ ) aştığını, soğurulan doz oranı ile yıllık etkin doz oranının limit değerlerin altında kaldığını yayınlamışlardır [18].
- **“Radiological impact assessment to the environment due to waste from disposal of porcelain”**: Bu makalede, Mısır'da üretilen ve ithal edilen porselenlerin, kontrolsüz olarak çevreye atılmaları sonucunda ortaya çıkan  $^{226}\text{Ra}$ ,  $^{232}\text{Th}$  ve  $^{40}\text{K}$  aktiviteleri HPGe dedektörü kullanılarak araştırılmıştır. Araştırma sonucunda, Mısırdaki üretilen porselenin ortalama aktivite değerleri  $^{226}\text{Ra}$  için  $208.2 \text{ Bq.kg}^{-1}$ ,  $^{232}\text{Th}$  için  $84.9 \text{ Bq.kg}^{-1}$  ve  $^{40}\text{K}$  için  $1033.6 \text{ Bq.kg}^{-1}$  olarak bulunmuştur. İthal porselen numunelerinin ortalama aktivite değerleri  $^{226}\text{Ra}$  için  $240.5 \text{ Bq.kg}^{-1}$ ,  $^{232}\text{Th}$  için  $115.7$

Bq.kg<sup>-1</sup> ve <sup>40</sup>K için 1312.4 Bq.kg<sup>-1</sup> olarak yayınlanmıştır. Her iki porselen çeşidinin indeks değerlerinin önerilen değerlerden yüksek olması nedeniyle insan sağlığı için önemli bir risk oluşturdukları belirtilmiştir [19].

- **“Naturally occurring radioactivity in some Swedish concretes and their constituents - Assessment by using I-index and dose-model”**: Bu çalışmada, yapılarda kullanılan agreganın ve bu agregaların katkı olarak kullanıldığı betonun doğal radyoaktivite ölçümleri iki farklı doz modeliyle ve HPGe dedektörü ile alınan ölçümler kullanılarak yapılmıştır [20].
- **“Assessment of Natural Radioactivity Levels and Potential Radiological Risks of Common Building Materials Used in Bangladeshi Dwellings”** : Bu makalede, Bangladeş’ de yaygın kullanılmakta olan ve farklı üreticilerden alınan tuğla, çimento, kum ve çimento hammaddelerinin <sup>226</sup>Ra, <sup>232</sup>Th ve <sup>40</sup>K aktiviteleri HPGe gama spektroskopisi ile ölçülmüş, bulunan değerlerin standart kabul edilebilir değerlerden yüksek olduğu hesaplanmıştır. Radyolojik indekslerin kabul edilebilir değer aralığında kaldığını not etmişlerdir [10].
- **“Natural radioactivity measurement and evaluation of radiological hazards in some commercial flooring materials used in Thiruvannamalai, Tamilnadu, India”**: Bu makalede, Hindistan Thiruvannamalai, Tamilnadu’da kullanılan zemin kaplama malzemelerinin radyolojik parametreleri NaI gama dedektörü ile ölçülerek elde edilen sonuçlar yayınlanmıştır. Sade fayans, renkli fayans, çini, yeşil siyah ve turuncu granit için elde edilen sonuçlara göre, bu malzemelerin radyasyon risk değerlerinin uluslararası kabul edilen ve Tablo 1’de verilen limit değerlerin altında olmasından dolayı risk oluşturmadığı belirtilmiştir [21].
- **“Natural radioactivity and radiation index of the major plutonic bodies in Greece”** : Bu çalışmada, Yunanistan’da evlerde dekoratif amaçlarla kullanılan 120 farklı plütönik taş örneği ile granitin doğal radyasyon ölçümleri ve radyolojik indekslerinin hesapları HPGe gama spektroskopisi kullanılarak yapılmıştır. Elde edilen sonuçlara dayanarak plütönik kayaçların dekoratif amaçlar için kullanılabilirliğini yayınlamışlardır [22].
- **“Assessment of natural radioactivity and radiological hazards in building materials used in Yan'an, China”** : Çin’de Yan’an bölgesinde yaygın olarak kullanılan tuğla, çimento, agrega ve kum yapı malzemelerinin doğal radyoaktivite değerlerini ve radyolojik indekslerini NaI dedektörü kullanarak ölçmüştür. Elde edilen sonuçlara dayanarak bu malzemelerin güvenle kullanılabilirliğini yayınlamışlardır [23].
- **“Assessment of natural radioactivity levels of cements and cement composites in the Slovak Republic”** : Bu araştırmada, Slovakya çimento fabrikalarından alınan 8 farklı çimento örneği ile 5 farklı çimento kompozitinin radyoaktivite değerleri NaI dedektörü ile ölçülerek, radyolojik indeksleri hesaplanmıştır. Çimentoların radyolojik parametre değerleri, kompozitlerin radyolojik parametrelerinden düşük bulunmuştur [24].
- **“First characterization of natural radioactivity in building materials manufactured in Albania”**: Bu makalede, Arnavutluk’ ta üretilen kilden yapılmış tuğlaların ve çimento örneklerinin <sup>226</sup>Ra, <sup>232</sup>Th ve <sup>40</sup>K aktivite değerleri ve radyolojik parametreleri HPGe gama spektroskopisi kullanılarak araştırılmıştır. Bu malzemelerin kullanımında herhangi bir radyolojik risk olmadığı bu yayında belirtilmiştir [25].
- **“Assessment of radiological hazards of naturally occurring radioactive materials in cement industry”** : Bu araştırmada, Pakistan’da üretilmekte olan portland çimentosu, kireçtaşı, kil ve alçıtaşının <sup>226</sup>Ra, <sup>232</sup>Th ve <sup>40</sup>K aktiviteleri HPGe

gama spektroskopisi sistemi kullanılarak bulunmuştur. Bulunan değerler, Tablo 1’de verilen uluslararası limitler ile karşılaştırılmış, sonuçların bu değerler ile uyumlu olduğunu belirtmişlerdir [26].

- **“Natural radioactivity levels in building materials used in Egypt”** : Bu çalışmada, Mısır’da yapı duvarlarında, pencerelerde, kapılarda kullanılan kil, tuğla, çimento, alçıtaşı, kum, ağaç, demir, cam ve alçının radyoaktivite ölçümleri HPGe spektroskopisi ile yapılmış ve sadece alçı taşının aktivitesine bağlı radyolojik parametre değerlerinin Tablo 1’de verilen limit değerlerden büyük olduğunu yayınlamışlardır [27].
- **“Measurement of activity concentrations of 40K, 226Ra and 232Th for assessment of radiation hazards from soils of the southwestern region of Nigeria”** : Bu makalede, güneydoğu Nijerya’da bulunan 38 farklı şehirden alınan toprak örneklerinin  $^{226}\text{Ra}$ ,  $^{232}\text{Th}$  ve  $^{40}\text{K}$  aktiviteleri HPGe dedektörü kullanılarak ölçülmüş ve bu aktivitelere bağlı radyolojik indeksleri hesaplanarak uluslararası değerlerle karşılaştırma yapılmıştır.  $^{226}\text{Ra}$  ve  $^{232}\text{Th}$  aktiviteleri ortalama değerlerden yüksek bulunmuş ancak radyolojik indekslerin Tablo 1’de verilen uluslararası kabul edilen limitler içinde olduğunu belirtmişlerdir [28].
- **“Radionuclide content of local and imported cements used in Egypt”** : Bu makalede, 2000 ve 2003 yılları arasında Mısır’da üretilen 29 çimento örneği ve ithal edilen 8 çimento örneğinin aktivite değerleri ve radyum eşdeğer aktivitesi HPGe dedektörü kullanılarak ölçülmüştür. Bütün örneklerde bulunan radyum eşdeğer aktivitesi önerilen sınır seviye olan  $370 \text{ Bq.kg}^{-1}$ ’dan düşük bulunmuştur [29].
- **“Natural radioactivity in Algerian building materials”** : Bu çalışmada Cezayir’de yapı malzemesi olarak üretilen ve doğal olarak bulunan, 12 Çimento, 6 çatı asbesti, 12 kırmızı tuğla, 10 seramik, 8 mermer, 9 çakıl taşı, 8 kil tuğla, 12 kum ve 8 kireç/kireç taşı örneğinin radyoaktivitesi HPGe spektroskopisi ile ölçülmüş, bütün malzemelerin  $R_{e\beta}$  aktivitesi Ekonomik İşbirliği ve Kalkınma Örgütü (Organisation for Economic Co-operation and Development (OECD)) tarafından belirlenen limitlerden düşük çıkmıştır [30].
- **“Natural radioactivity of building materials used in Austria”** : Bu makalede, Avusturya’da kullanılan granit, çakıl, kum, mermer, alçıtaşı gibi doğal ve tuğla, fayans ve kimyasal alçıtaşı gibi imal edilmiş yapı malzemelerinin radyoaktivite ölçümleri yapılmış granit ve bazı tuğla örneklerinin aktivitelerine bağlı radyolojik parametre değerlerinin yüksek olduğunu, diğer malzemelerin radyolojik parametre değerlerinin Tablo 1’de verilen limit değerlerin altında kaldığı belirtmiştir [31].
- **“Assessment of natural radioactivity and associated radiation hazards in some Cameroonian building materials”** : Bu makalede, Kamerun’da kullanılan, kum, portland çimentosu, çakıl, fayans, kırmızı tuğla, mermer ve siyah kil malzemelerinin radyoaktivite ölçümleri HPGe spektroskopisi sistemi kullanılarak elde edilen aktivite sonuçları yayınlanmıştır [32].

### 3.2. Türkiye’de yapılmış çalışmalar ve sonuçları

- **“Evaluation of potential exposure risks of natural radioactivity levels emitted from building materials used in Adana, Turkey”** : Bu makalede; Adana ilinde kullanılmakta olan 14 farklı yapı malzemesine ait 114 örneğin  $^{226}\text{Ra}$ ,  $^{232}\text{Th}$  ve  $^{40}\text{K}$  aktivite değerleri ve radyolojik parametreleri HPGe gama spektroskopisi sistemi kullanılarak araştırılmıştır. Bulunan bütün parametre değerleri Tablo 1’de verilen kabul edilebilir limit değerlerin altında olduğu ve bu malzemelerin yapılarda kullanımında sakınca bulunmadığı yayınlanmıştır [16].
- **“The investigation natural radioactivity levels in building materials used in**

**Gaziantep region”** : Bu tez çalışmasında; Gaziantep ilinde yapı inşasında kullanılan 4 farklı kum, 3 farklı çimento, kireç, alçıtaşı, gazbeton, tuğla, 3 farklı mermer ve 2 farklı granit numunesinin aktivite değerleri NaI(Tl) dedektörü kullanılarak ölçülmüştür. Granit örneklerinin aktivite değerleri limit değerlerden yüksek bulunmuş, diğer örneklerin aktiviteleri ise limit değerinin altında belirlenmiştir [12].

- **“Assessments of natural radioactivity and radiological hazards in construction materials used in Elazığ, Turkey”** : Bu çalışmada, Elazığ ilinde üretilen kumtaşı, tuğla, alçıtaşı, gazbeton, kireçtaşı, çimento ve mermer örneklerinin  $^{238}\text{U}$ ,  $^{232}\text{Th}$  ve  $^{40}\text{K}$  aktiviteleri ve radyolojik parametreleri NaI(Tl) gama spektroskopisi kullanılarak araştırılmıştır.  $^{238}\text{U}$  ve  $^{232}\text{Th}$  için elde edilen sonuçların her iki izotop için dünya ortaması olan  $40 \text{ Bq.kg}^{-1}$  [8], ile aynı olduğu, bütün örnekler için hesaplanan radyum eşdeğer parametresinin  $1.5 \text{ mSv/y}$  den az olduğunu, iki numunede alfa ve gama indeks değerlerinin limit değerinin üzerinde olduğunu belirtmişlerdir [33].
- **“Natural radioactivity and radiation hazards in some building materials used in Isparta, Turkey”** : Bu çalışmada, Isparta ilinde kullanılmakta olan kil, tuğla, çimento, kireçtaşı, gazbeton, limra, alçıtaşı, seramik ve çakılların  $^{226}\text{Ra}$ ,  $^{232}\text{Th}$  ve  $^{40}\text{K}$  aktivite ölçümleri ve radyolojik parametre hesapları NaI(Tl) gama spektroskopisi sistemi ile yapılmıştır. Bütün örnekler için elde edilen sonuçların uluslararası önerilen ve Tablo 1’de verilen limit değerleri aşmadığı belirtilmiştir [34].
- **“Measurement of the natural radioactivity in building materials used in Ankara and assessment of external doses”**: Bu makalede Ankara ilinde inşa alanlarından alınan 20 farklı yapı malzemesine ait toplam 183 örneğin  $^{226}\text{Ra}$ ,  $^{232}\text{Th}$  ve  $^{40}\text{K}$  aktivite ölçümleri HPGe dedektörü kullanılarak yapılmıştır. 4 malzemenin yıllık doz kriteri olan  $0.3 \text{ mSv/y}$ ’i 5 malzemenin yıllık doz limiti olan  $1 \text{ mSv/y}$ ’i sağladığını, sadece 1 malzemenin bu limiti aştığını yayınlamışlardır [35].
- **“Natural radionuclides in the building materials used in Manisa city, Turkey”** : Bu çalışmada Manisa ilinde kullanılan tuğla, kum, çimento ve çakıl malzemelerinin  $^{238}\text{U}$ ,  $^{232}\text{Th}$  ve  $^{40}\text{K}$  aktivite ölçümleri NaI(Tl) gama spektroskopisi sistemi ile yapılarak bulunan aktivitelere bağlı radyum eşdeğer aktivitesini hesaplanmıştır. En yüksek  $\text{Ra}_{\text{es}}$  değeri kum ve çakıl örneklerinde bulunduğunu belirtmişlerdir [36].
- **“Assesment of environmental radioactivity for Batman, Turkey”**: Bu makalede; Batman ilinde yapı malzemesi olarak kullanılan çimento, kum, kırmızı tuğla, beyaz tuğla, alçıtaşı, alçı ve mermerin radyolojik ölçümleri HPGe gama spektroskopisi ile yapılarak elde edilen sonuçlar diğer iller için yapılan çalışmalar ve Tablo 1’de verilen uluslararası kabul edilen limit değerler ile karşılaştırılmış, ölçümü yapılan numunelerin radyolojik risk taşımadıkları belirtilmiştir. [37].
- **“Natural radioactivity and hazard-level assessment of Portland cements in Turkey”**[2017]: Bu makalede, Türkiye’ nin her bölgesindeki çimento fabrikasından alınan 16 farklı portland çimento numunesinin  $^{226}\text{Ra}$ ,  $^{232}\text{Th}$  ve  $^{40}\text{K}$  aktivite ölçümleri HPGe spektroskopisi ile yapılmış, bulunan aktivitelere bağlı radyolojik parametre değerleri hesaplanarak elde edilen sonuçlar farklı ülkelerde aynı alanda yapılan çalışmalar ile karşılaştırılmıştır. Araştırma sonuçlarına göre, numunelerin aktivite ve parametre değerlerinin diğer ülkelerdeki çalışmalardan ve Tablo 1’de belirtilen standart limitlerden az olduğu yayınlanmıştır [38].
- **“Natural radioactivity ( $^{226}\text{Ra}$ ,  $^{232}\text{Th}$  and  $^{40}\text{K}$ ) and assessment of radiological hazards in the Kestanbol granitoid, Turkey”** : Bu çalışmada, Ezine bölgesindeki 10 farklı granit numunesinin doğal radyoaktivite ve radyolojik risk indeksleri HPGe gama spektroskopisi kullanılarak araştırılmıştır. Elde edilen sonuçlar bölgedeki granitlerin aktivite değerlerinin ve buna bağlı olarak soğrulan doz oranının yüksek olduğunu göstermiştir [39].

- **“Assesment of natural radioactivity in cements used as building materials in Turkey”** : Bu çalışmada, Türkiye’ de kullanılan 42 farklı çimento örneğinin  $^{226}\text{Ra}$ ,  $^{232}\text{Th}$  ve  $^{40}\text{K}$  aktivite ölçümleri ve radyolojik parametre değerleri NaI(Tl) gama spektroskopi sistemi ile ölçülerek farklı ülkelerde yapılan çalışmalar, Avrupa Komisyonunca (European Commision, EC) ve Birleşmiş Milletler Atom Radyasyonu Etkileri Bilimsel Komitesi (United Nations Scientific Committee on the Effects of Atomic Radiation (UNSCEAR)) tarafından belirlenen standartlar ile karşılaştırılmıştır. Analizler sonucu bulunan ortalama aktivite değerleri  $^{226}\text{Ra}$ ,  $^{232}\text{Th}$ ,  $^{40}\text{K}$  için sırası ile  $34 \pm 4 \text{ Bq.kg}^{-1}$ ,  $15 \pm 2 \text{ Bq.kg}^{-1}$ ,  $220 \pm 13 \text{ Bq.kg}^{-1}$  olarak yayınlanmıştır. Araştırma sonuçları bir çimento örneği dışında diğer örneklerin aktivite ve parametre değerlerinin limit değerler ile uygun olduğunu göstermiştir. 35 numaralı örnekteki yüksek aktivitenin katkı malzemesi olarak kullanılan yüksek fırın cürüflü külden kaynaklandığı açıklanmıştır [40].
- **“ $^{226}\text{Ra}$ ,  $^{232}\text{Th}$  and  $^{40}\text{K}$  Activity concentrations and radiological hazards of building materials in Muğla, Turkey”** : Bu araştırmada; Muğla ilinde yapı malzemesi olarak kullanılan 5 farklı mermer, 3 farklı tuğla ve iki farklı çimento örneğinin aktivite değerleri HPGe dedektörü kullanılarak ölçülmüş, bulunan aktivitelere bağlı risk indeksleri hesaplanarak uluslararası limit değerler ile karşılaştırılmıştır. Elde edilen sonuçların önerilen limit değerlerin altında olduğu ve bu malzemelerin kullanımında sakınca olmadığını yayınlanmıştır [41].
- **“Radiological significance of cement used in building construction in Turkey”** : Bu araştırmada; farklı çimento fabrikalarından alınan 7 farklı çimentoya ait 141 örneğin  $^{226}\text{Ra}$ ,  $^{232}\text{Th}$  ve  $^{40}\text{K}$  aktivite değerleri ve radyolojik parametreleri HPGe gama spektroskopisi kullanılarak ölçülmüştür. Analizler sonucu bulunan ortalama aktivite değerleri  $^{226}\text{Ra}$ ,  $^{232}\text{Th}$ ,  $^{40}\text{K}$  için sırası ile  $40.0 \pm 27.1$ ,  $28.0 \pm 20.9$  and  $248.3 \pm 95.0 \text{ Bq.kg}^{-1}$  olarak yayınlanmıştır. Elde edilen sonuçlar, bu çimentoların kullanımında radyolojik açıdan ciddi bir risk bulunmadığını göstermiştir [42].
- **“Natural radioactivity measurements in building materials used in Samsun, Turkey”** : Bu çalışmada, 11 yaygın kullanılan yapı malzemesine ait 35 farklı örneğin aktivite ve parametre değerleri HPGe dedektörü kullanılarak ölçülmüş, elde edilen sonuçlar uluslararası limit değerler ile karşılaştırılmıştır. Çalışma sonucunda, bu malzemelerin insan sağlığı açısından radyolojik risk taşımadıkları belirtilmiştir [43].
- **“Assessment of natural radiation exposure levels and mass attenuation coefficients of lime and gypsum samples used in Turkey”** : Bu makalede; Türkiyenin 7 farklı bölgesindeki üreticilerden, yapı malzemesi satıcılarından ve inşaat alanlarından alınan 87 farklı kireç ile 59 farklı alçıtaşı numunesinin aktivite değerleri HPGe gama spektroskopi sistemi ile ölçülmüş, elde edilen aktivitelere bağlı risk indeksleri hesaplanarak, uluslararası önerilen limit değerler ile karşılaştırılmıştır. Kireçtaşı için bulunan ortalama aktivite değerleri  $^{226}\text{Ra}$ ,  $^{232}\text{Th}$ ,  $^{40}\text{K}$  için sırası ile  $38 \pm 16$ ,  $20 \pm 9$ , and  $156 \pm 54 \text{ Bq.kg}^{-1}$ , alçı numuneleri için bulunan ortalama aktivite değerleri ise  $17 \pm 6$ ,  $13 \pm 5$ , and  $429 \pm 24 \text{ Bq.kg}^{-1}$  olarak yayınlanmıştır. Araştırma sonucunda hesaplanan aktivite ve risk indeks değerlerinin uluslararası limit değerinden küçük olduğu belirtilmiştir. [44].
- **“Natural radionuclide content and radiological hazard associated with usage of quartzite sand samples from Ovacık-Silifke-Mersin open pit as building material in Turkey”** : Bu makalede; Mersin ilinde ve Ovacık-Silifke de bulunan 15 farklı açık kum ocağından alınan kuvarsit kumların aktivite ve radyolojik parametreleri HPGe gama spektroskopi sistemi ile ölçülmüştür. Kuvarsit kum numuneleri için bulunan ortalama aktivite değerleri  $^{226}\text{Ra}$ ,  $^{232}\text{Th}$ ,  $^{40}\text{K}$  için sırası ile

77.5+24.3, 6.3+2.8, 140.0+124.1 Bq.kg<sup>-1</sup> olarak yayınlanmıştır. Aktivitelere bağlı olarak elde edilen risk indekslerinin uluslararası limit değerlerinin altında olduğunu belirtmişlerdir [45].

- **“Assessment of the radiological impacts of utilizing coal combustion fly ash as main constituent in the production of cement”** : Bu makalede; Bursa Orhaneli termik santralinde linyit yanması sonucu açığa çıkan tozlaştırılmış külün ve bu külün %15, %20 ve %25 oranlarında katkı olarak kullanılmasıyla üretilen portland çimentosunun aktivite ve radyolojik parametre ölçümleri HPGe dedektörü ile yapılmıştır. Bütün katkı oranları için elde edilen aktivite ve radyolojik parametre değerlerinin tavsiye edilen limit değerden küçük olduğunu belirtilmiştir [46].
- **“Radiation dose estimation and mass attenuation coefficients of cement samples used in Turkey”** : Bu araştırmada 6 farklı yapıdaki çimento numunesinin (Portland çimentosu, Portland kompozit çimentosu, puzolan çimentosu, kompozit çimento, sülfat dirençli çimento ve beyaz çimento) aktivite ve radyolojik parametreleri HPGe gama spektroskopisi sistemi kullanılarak ölçülmüştür. Çimentolara ait 69 numune Türkiye'nin 7 farklı bölgesindeki çimento ve öğütme fabrikalarından alınmıştır. Marmara bölgesi için bulunan ortalama aktivite değerleri <sup>226</sup>Ra, <sup>232</sup>Th, <sup>40</sup>K için sırası ile 51 ± 16 , 37 ± 15 , 296 ± 110 Bq.kg<sup>-1</sup> , Ege bölgesi için, 68 ± 23, 51 ± 29, 353 ± 160 Bq.kg<sup>-1</sup>, Akdeniz bölgesi için, 71 ± 24, 56 ± 27, 327 ± 130 Bq/kg<sup>-1</sup>, Karadeniz bölgesi için, 44 ± 20, 163 ± 6, 361 ± 160 B/kg, İç Anadolu bölgesi için, 25 ± 1, 34 ± 7, 324 ± 60 Bq.kg<sup>-1</sup>, Doğu Anadolu bölgesi için, 38 ± 11, 25 ± 7, 253 ± 52 Bq.kg<sup>-1</sup>, Güneydoğu Anadolu bölgesi için, 11 ± 1, 25 ± 12, 312 ± 140 Bq.kg<sup>-1</sup> olarak bulunmuştur. Elde edilen sonuçlar diğer çalışmalardan elde edilen sonuçlar ve tavsiye edilen standart limitlerle karşılaştırılmış, bulunan sonuçlar ile farklılık gözlenmediği belirtilmiştir [47].
- **“Radiological impacts of the usability of clay and kaolin as raw material in manufacturing of structural building materials in Turkey”** : Bu makalede, seramik, tuğla ve çimento endüstrisinde yaygın olarak kullanılan ve farklı taş ocaklarından alınan 50 farklı kil ve kaolin numunesinde bulunan <sup>226</sup>Ra, <sup>232</sup>Th ve <sup>40</sup>K'nın aktivite ölçümleri ve radyojik risk faktörleri HPGe gama spektroskopisi kullanılarak incelenmiştir. Kil numuneleri için bulunan ortalama aktivite değerleri <sup>226</sup>Ra, <sup>232</sup>Th, <sup>40</sup>K için sırası ile 39.3 ± 22.7, 49.6 ± 27.9, 569.5 ± 181.0 Bq.kg<sup>-1</sup> kaolin örnekleri için bulunan ortalama aktivite değerleri ise 82.0 ± 37, 94.8 ± 49.2, 463.6 ± 544.9 Bq.kg<sup>-1</sup> olarak bildirilmiştir. Kil için hesaplanan gama indeksinin limit değerden biraz fazla olduğu, diğer parametrelerin tavsiye edilen limit değerinin altında olduğunu yayınlanmıştır [48].
- **“Assesment of natural radioactivity of sand used in Turkey”** : Bu çalışmada, Türkiye'de inşa malzemesi olarak kullanılan kum örneklerinin radyoaktivite ve radyolojik parametre değerleri araştırılmış ve elde edilen sonuçlara göre bu değerlerin limit değerlerin altında olduğu belirtilmiştir [49].
- **“Natural radioactivity and dose rates in commercially used marble from Afyonkarahisar – Turkey”** : Bu araştırmada, Afyonkarahisar bölgesinde üretilen 5 farklı mermer örneğinin radyoaktivite ve radyolojik risk parametrelerinin ölçümleri yapılmıştır. Elde edilen sonuçlar, 3 mermer örneği için soğrulan doz oranının yüksek bulunduğunu fakat mermerlerin aktivite değerlerinin kabul edilebilir limitler içinde olduğunu göstermiştir [50].
- **“Environmental radioactivity measurements in Kastamonu region of northern Turkey”** : Bu makalede, Kastamonu ilindeki binalarda bulunan Radon (<sup>222</sup>Rn) aktivitesi ve toprak ve su örneklerinin <sup>226</sup>Ra, <sup>232</sup>Th, <sup>40</sup>K aktivite değerleri araştırılarak diğer illerde yapılan çalışmalar ile karşılaştırılmıştır. Elde edilen aktivite sonuçlarının

diğer iller ile aynı seviyede olduğu belirtilmiştir [51].

- **“Indoor <sup>222</sup>Rn concentrations in İstanbul Houses”** : Bu makalede, İstanbul’daki 400 evde bulunan ortalama <sup>222</sup>Rn aktiviteleri ölçülmüştür. <sup>222</sup>Rn aktivitesinin 10 Bq/m<sup>3</sup> ile 260 Bq/m<sup>3</sup> arasında olduğu, ortalama <sup>222</sup>Rn aktivitesinin 50 Bq.m<sup>-3</sup> olarak hesaplandığı yayınlanmıştır. [52].
- **“Indoor radon concentration in Adana, Turkey”** : Bu makalede, Adana’da bulunan evlerin kış ve yaz aylarındaki <sup>222</sup>Rn aktivite değerleri ölçülerek mevsimsel değişimin radon konsantrasyonundaki etkilerine bakılmıştır. Mevsimsel değişimin sıcaklık nedeniyle radon konsantrasyonunu etkilediği ancak elde edilen sonuçların limit değerlerin altında kaldığını yayınlanmıştır [53].

#### 4. Değerlendirme ve sonuç

Bu çalışmada Türkiye’de ve diğer ülkelerde yapı malzemesi olarak kullanılan malzemelerin radyoaktivite ve radyolojik parametre ölçümleri konusunda yapılmış farklı çalışmalar derlenerek okuyucuların dikkatine sunulmuştur. Tablo 2’de malzeme çeşitleri, araştırmanın yapıldığı ülke ve araştırmayı yapan yayına ait referanslar verilmiş, Tablo 3’de, bu çalışmalardan elde edilen araştırma sonuçları karşılaştırma amacıyla sunulmuştur.

Tablo 2. Yapı malzemelerinden yayılan radyasyonun aktivite ölçümleri ile ilgili yapılan çalışmalar.

Malzeme	Ülke	Referans
Çimento	Türkiye, Pakistan, Mısır, Slovakya, Çin Arnavutluk, Bangladeş, Cezayir, Kamerun	[10, 12, 16, 23-26, 29, 30, 33-39, 41-44, 47, 49]
Tuğla	Türkiye, Avusturya, Mısır, Arnavutluk Cezayir, Çin, Bangladeş	[10, 12, 16, 23, 24, 26, 27, 30, 31 , 33-38, 42, 44]
Kum	Türkiye, Avusturya, Mısır, Cezayir, Çin Bangladeş	[10, 12, 16, 23, 27, 30, 31, 33, 34, 36-38, 44, 46]
Mermer ve Granit	Türkiye, Avusturya, Hindistan, Bosna Hersek, Yunanistan, Cezayir	[16, 18, 21, 22, 30, 31, 33, 34, 36, 38, 40, 42, 44, 50]
Agrega ve çakıl	Türkiye, İsveç, Çin Avusturya, Kamerun	[16, 20, 23, 31, 32, 35-37, 44]
Çimento ham maddesi	Türkiye, Slovakya, Bangladeş	[10, 24, 47, 49]
Kireç, Kireç taşı, Alçı, Alçı taşı	Türkiye, Avusturya, Mısır, Pakistan, Cezayir	[16, 26, 27, 30, 31, 33-36, 38, 45]
<sup>222</sup> Rn gazı	Türkiye	[51-53]
Demir ve cam	Mısır	[27]

İnsanların yaşamının %80’lik bölümünü kapalı ortamlarda (ev, ofis, okul) geçirdiği göz önüne alındığında yapı malzemelerinden yayılan radyasyonun uzun vadede insan sağlığı açısından önemli olduğu görülmektedir. Bu alanda dikkate alınması gereken limit değerler UNSCEAR ve EC komisyonları tarafından belirlenmiş ve araştırma sonuçları değerlendirilirken bu limit değerler kullanılmıştır. Farklı ülkelerde yapılan araştırma sonuçları değerlendirildiğinde pek çok malzeme için aktivite ve radyolojik parametre değerlerinin belirlenen limit değerlerinin altında olduğu bildirilmiştir. Türkiye’de ve Dünya’da inşa edilen yapıların büyük çoğunluğunun beton ve tuğladan oluştuğu göz önüne alındığında, araştırmalarda ağırlığın çimento, tuğla ve kum malzemesine verildiği görülmektedir. Limit değerlerinin üzerinde sonuçlar veren bazı çimento örneklerinde,

yüksek aktivite kaynağının çimento katkı malzemesi olarak kullanılan kül kaynaklı olduğu ayrıca, limit değerleri aşan yüksek aktivite değerlerinin granit ve mermer örnekleri için hesaplandığı görülmüştür.

Tablo 3. Çeşitli yapı malzemesi numuneleri için bulunan araştırma sonuçları.

Numune	Ülke/Şehir	<sup>226</sup> Ra (Bq.kg <sup>-1</sup> )	<sup>232</sup> Th (Bq.kg <sup>-1</sup> )	<sup>40</sup> K (Bq.kg <sup>-1</sup> )	Referans
Çimento	Ankara	39.9 ± 18.0	26.4 ± 9.8	316.5 ± 88.1	[35]
	Gaziantep	17.01	15.72	188.9	[12]
	Batman	36 ± 8	27 ± 10	389 ± 48	[37]
	Bangladeş	60.5 ± 2.1	64.7 ± 2.6	952.2 ± 2.6	[10]
	Mısır	210.9	33.9	307.1	[27]
	Slovakya	19.1	26.3	489.4	[24]
	Çin	63.0	68.7	303.4	[23]
	Arnavutluk	33.4 ± 6.4	42.2 ± 7.6	644.1 ± 64.2	[25]
	Pakistan	34.2 ± 11.9	29.1 ± 3.6	295.1 ± 66.9	[13]
	Cezayir	41 ± 7	27 ± 3	422 ± 3	[30]
	Kamerun	27 ± 4	15 ± 1	277 ± 117	[32]
İsveç	16	16	320	[20]	
Tuğla	Ankara	31.2 ± 7.6	37.2 ± 7.8	775.8 ± 149.6	[35]
	Gaziantep	81.84	18.96	268.11	[12]
	Batman	21 ± 5	21 ± 5	398 ± 14	[37]
	Mısır	77.5	81.7	398.4	[27]
	Arnavutluk	55.0 ± 5.8	17.0 ± 3.3	179.7 ± 48.9	[25]
	Cezayir	65 ± 7	51 ± 5	675 ± 4	[30]
	Çin	47.3	61.6	821.8	[23]
	Bangladeş	57.5 ± 2.2	75.8 ± 2.9	1080 ± 12.7	[10]
Kamerun	38 ± 4	81 ± 2	--	[32]	
Kum	Ankara	22.9 ± 12.9	26.4 ± 16.2	527.2 ± 129.2	[35]
	Gaziantep	9,52	--	198,85	[12]
	Batman	32 ± 4	22 ± 5	543 ± 19	[37]
	Mısır	23.2	11.3	141.8	[27]
	Cezayir	12±1	7±1	74±7	[30]
	Çin	13.1	19.0	851.7	[23]
	Bangladeş	49.4 ± 3.0	71.6 ± 3.5	927.2 ± 13.8	[10]
	Kamerun	14 ± 1	31 ± 1	586 ± 13	[32]
İsveç	22	18	880	[20]	
Mermer veya Granit	Ankara	67.5 ± 47.6	77.4 ± 53.0	915.3 ± 361.2	[35]
	Batman	18 ± 7	8 ± 4	68 ± 16	[37]
	Gaziantep	64.83	50.88	871.29	[12]
	Çanakkale	94 - 637	120 - 601	1074 - 1527	[39]
	Hindistan	6.1 - 14.2	4.6 - 61.6	139.1 - 1366.8	[21]
	Bosna Hersek	129 ± 47	92 ± 33	1045 ± 138	[18]
	Yunanistan	74 ± 5	85 ± 5	881 ± 30	[22]
	Cezayir	23 ± 2	18 ± 2	310 ± 3	[30]
	İsveç	97	195	1155	[20]
Agrega ve Çakıl	Ankara	21.6 ± 4.2	25.8 ± 6.5	482.2 ± 51.8	[35]
	Gaziantep	--	--	--	[12]
	Çin	37.2	48.5	678.0	[23]
	Cezayir	24 ± 3	10 ± 1	259 ± 2	[30]
	Kamerun	24 ± 3	139 ± 13	1161 ± 108	[32]
Çimento ham maddesi (kül)	Türkiye	366.6 ± 100.1	113.7 ± 43.0	460.2 ± 119.3	[46]
	Slovakya	10.8	20.5	494.4	[24]
	Bangladeş	117.8 ± 6.2	157.3 ± 8.6	1463.3 ± 22.8	[10]
Kireç taşı veya alçı taşı	Ankara	11.9 ± 9.5	5.4 ± 2.2	52.7 ± 41.2	[35]
	Batman	48 ± 4	22 ± 9	169 ± 28	[37]
	Gaziantep	58.16	--	94.94	[12]
	Mısır	659.7	162.1	145.1	[27]
	Pakistan	41.2 ± 6.7	39.3 ± 6.9	195.1 ± 29.2	[13]
	Cezayir	16 ± 3	13 ± 2	36 ± 3	[30]
	Kamerun	5 ± 1	1.02 ± 0.25	106 ± 5	[32]



Derlenen çalışmaların geneli; çimento, kum ve tuğla üzerine yapılmış olup cam, ağaç ve demir gibi yapı malzemelerin radyoaktivite ölçümlerinin sadece bir çalışmada yayınladığı görülmüştür [27]. Cam ve demirin yapılarda kullanılan önemli yapı malzemeleri olduğu ve bu malzemelerin doğal hammaddelerden üretildiği göz önüne alındığında, demir ve camın aktivite ve radyolojik parametre ölçümleri insan sağlığı açısından önemli ve gereklidir. Yapı malzemelerinde  $^{238}\text{U}$  bozunma zincirinde açığa çıkan önemli bir radyoaktif kaynak da  $^{222}\text{Rn}$  gazıdır. Bu gazın solunum sistemine girmesiyle uzun vadede akciğer kanseri gibi önemli rahatsızlıklar açığa çıkabilmektedir. Bu nedenle Türkiye’de bazı şehirlerdeki binalarda radon gazının ölçümleri ayrıca yapılmış ve sonuçları yayınlanmıştır[51-53].

Yapılan çalışmalar incelendiğinde, Türkiye’de ve diğer ülkelerde yapı malzemesi radyoaktivitesi konusunda çok sayıda çalışma yapıldığı ve bu konunun insan sağlığı açısından çok önemli olduğu anlaşılabilir. Malzemelerin dikkatli seçimi ve düşük radyoaktiviteye sahip malzemelerin yapılarda kullanımı, kanser ve akciğer rahatsızlıkları gibi önemli hastalıkların azalmasında katkı sağlayacaktır[3-5]. Tablo 3’de verilen değerler örnek amaçlı olarak sunulmuştur.

### Kaynaklar

- [1] Dihn, N.C., Dulinski, M., Jodlowski, P., Nowak, J., Rozanski, K. ve Sleziak, M., Natural radioactivity in groundwater - a review, **Isotopes Environmental Health Studies**, 47, 4, 415 - 437, (2011).
- [2] UNSCEAR (United Nations Scientific Committee on the Effects of Atomic Radiation), Sources, Effects and Risks of Ionizing Radiation, New York, (1988).
- [3] Isam, S., Sara, A., Sahar, E. ve Hajo, I., Radiation exposure of workers in storage areas for building materials, **Journal of Taibah University for Science**, 8, 394-400, (2014).
- [4] Kendall, G.M. ve Smith, T.J., Doses to organs and tissues from radon and its decay products, **Journal of Radiological Protection**, 22, 4, 389-406, (2002).
- [5] Duran, T.M., Barros-Dios, M.J., Villar, A.F. ve Ravina A.R., Residential radon and lung cancer in never smokers. A systematic review, **Cancer Letters**, 345, 1, 21-26, (2014).
- [6] OECD, "Organization for Economic Cooperation and Development, Exposure to radiation from the natural radioactivity in building materials," Paris, (1979).
- [7] UNSCEAR, "Exposure from natural radiation sources. Report to general assembly with annexes (Annex B)," New York: United Nations, (2000).
- [8] EC (European Commission), "Radiological protection principles concerning the natural radioactivity of building materials.," Radiation protection 112. Directorate General Environment, Nuclear Safety and Civil Protection, Cenevre, (1999).
- [9] Grupen, C. ve Shwartz B., **Particle Detectors**. New York: Cambridge University Press, (2008).
- [10] Asaduzzaman, K., Mannan, F., Khandaker, M., Farook, M.S. ve Elkezza, A., Assessment of Natural Radioactivity Levels and Potential Radiological Risks of Common Building Materials Used in Bangladeshi Dwellings, **Public Library of Science (PLoS one)**, 16, 10, 10, (2015).
- [11] Khandaker, M.U., Jojo, P.J., Kassim, H.A. ve Amin, Y.M., Radiometric analysis of construction materials using HPGe gamma-ray spectrometry, **Radiation**

**Protection Dosimetry**, 152, 1, 33-37, (2012).

- [12] Zuhur, S. The investigation natural radioactivity levels in building materials used in Gaziantep region, M. Sc. Thesis Gaziantep Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü (2014).
- [13] Rahman, S.U., Rafique, M. ve Jabbar, A., Radiological hazards due to naturally occurring radionuclides in the selected building materials used for the construction of dwellings in four districts of the Punjab province, Pakistan, **Radiation Protection Dosimetry**, 153, 3, 352-360, (2013).
- [14] Arabi, A.M., Ahmed, N.K. ve Salahel Din, K., Assessment of terrestrial gamma radiation doses for some Egyptian granite samples, **Radiation Protection Dosimetry**, 128, 3, 382-385, (2008).
- [15] Gupta, M. ve Chauhan, R.P., Estimation of Low-Level Radiation Dose from Some Building Materials Using Gamma Spectroscopy, **Indoor and Built Environment**, 21, 3, 465-473, (2012).
- [16] Solak, S., Turhan, Ş., Ugur, F.A., Goren, E., Gezer, F., Yeğingil, Z. ve Yeğingil, İ., Evaluation of potential exposure risks of natural radioactivity levels emitted from building materials used in Adana, Turkey, **Indoor and Built Environment**, 23, 4, 594-602, (2014).
- [17] Mathew, P.J. ve Beretka, J., Natural radioactivity of Australian building materials, industrial waste and by-products, **Health Physics**, 48, 87-95, (1985).
- [18] Todorović, N., Hansman, J., Mrđa, D., Nikolov, J., Kardos, R. ve Krmar, M., Concentrations of <sup>226</sup>Ra, <sup>232</sup>Th and <sup>40</sup>K in industrial kaolinized granite, **Journal of Environmental Radioactivity**, 168, 10-14, (2017).
- [19] Morsi, T., Hegazy, R. ve Badawy W., Radiological impact assessment to the environment due to waste from disposal of porcelain, **International Journal of Radiation Biology**, 93, 6, 653-659, (2017).
- [20] Silfwerbrand, J., Jelinek, C., Trägårdh, J., Isaksson, M. ve Döse, M., Naturally occurring radioactivity in some Swedish concretes and their constituents - Assessment by using I-index and dose-model, **Journal of Environmental Radioactivity**, 155-156, 105-111, (2016).
- [21] Raghub Y., Sivakumarc, S., Chandrasekarand, A., Prem Anande, D., Ravisankar, R. ve Senthilkumara, G., Natural radioactivity measurement and evaluation of radiological hazards in some commercial flooring materials used in Thiruvannamalai, Tamilnadu, India, **Journal of Radiation Research and Applied Sciences**, 7, 1, 116-122, (2014).
- [22] Christofides, G., Koroneos, A., Papadopoulou L., Papastefanou, C., Stoulos, S. ve Papadopoulos, A., Natural radioactivity and radiation index of the major plutonic bodies in Greece, **Journal of Environmental Radioactivity**, 124, 227-238, (2013).
- [23] Lu, X., Li, N., Yang, G. ve Zhao, C., Assessment of natural radioactivity and radiological hazards in building materials used in Yan'an, China, **Health Physics**, 104, 3, 325-331, (2013).
- [24] Eštoková, A. ve Palašćáková, L., Assessment of natural radioactivity levels of cements and cement composites in the Slovak Republic, **International Journal of Environmental Research and Public Health**, 10, 12, 7165-7179, (2013).
- [25] Xhixha, G., Ahmeti, A., Bezzon, G.P., Bitri, M., First characterisation of natural radioactivity in building materials manufactured in Albania, **Radiation**

- Protection Dosimetry**, 155, 2, 217-223, (2013).
- [26] Aslam, M., Gul, R., Ara, T. ve Hussain, M., Assessment of radiological hazards of naturally occurring radioactive materials in cement industry, **Radiation Protection Dosimetry**, 151, 3, 483-488, (2012).
- [27] Ahmad, F., Natural radioactivity levels in building materials used in Egypt, **Radiation Effects and Defects in Solids**, 162, 43-52, (2011).
- [28] Ajayi, O., Measurement of activity concentrations of <sup>40</sup>K, <sup>226</sup>Ra and <sup>232</sup>Th for assessment of radiation hazards from soils of the southwestern region of Nigeria, **Radiation and Environmental Biophysics**, 48, 3, 323-332, (2009).
- [29] Mahmoud, K.R., Radionuclide content of local and imported cements used in Egypt, **Journal of Radiological Protection**, 27, 1, 69 - 77, (2007).
- [30] Amrani, D. ve Tahtat, M., Natural radioactivity in Algerian building materials, **Applied Radiation and Isotopes**, 54, 4, 687-689, (2001).
- [31] Sorantin, H. ve Steger, F., Natural Radioactivity of Building Materials in Austria, **Radiation Protection Dosimetry**, 7, 1-4, 59-61, (1984).
- [32] Ngachin, M., Garavaglia, M., Giovani, C., Kwato Njock, M.G. ve Nourreddine, A., Assessment of natural radioactivity and associated radiation hazards in some Cameroonian building materials, **Radiation Measurements**, 42, 1, 61-67, (2007).
- [33] Baykara, O., Karatepe, Ş. ve Doğru, M., Assessments of natural radioactivity and radiological hazards in construction materials used in Elazig, Turkey, **Radiation Measurement**, 46, 153-158, (2011).
- [34] Mavi, B. ve Akkurt, I., Natural radioactivity and radiation hazards in some building materials used in Isparta, Turkey, **Radiation Physics and Chemistry**, 79, 9, 933-937, (2010).
- [35] Turhan, S., Baykan, U.N. ve Sen, K., Measurement of the natural radioactivity in building materials used in Ankara and assessment of external doses, **Journal of Radiological Protection**, 28, 1, 83-91, (2008).
- [36] Erees, F.S., Dayanıklı, S.A. ve Çam, S., Natural Radionuclides in the Building Materials used in Manisa City, Turkey, **Indoor and Built Environment**, 15, 5, 495-498, (2006).
- [37] Damla, N., Çevik, U., Kobyay, A.İ. ve Ataksor B., Assessment of environmental radioactivity for Batman, Turkey, **Environmental Monitoring and Assessment**, 160, 401-412, (2010).
- [38] Altun, M., Sezgin, N., Nemlioğlu, S., Karakelle, B., Can, N. ve Temelli U.E., Natural radioactivity and hazard-level assessment of Portland cements in Turkey, **Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry**, 314, 2, 941-948, (2017).
- [39] Canbaz, B., Çam, N.F., Yaprak, G. ve Candan, O., Natural radioactivity (<sup>226</sup>Ra, <sup>232</sup>Th and <sup>40</sup>K) and assessment of radiological hazards in the Kestanbol granitoid, Turkey, **Radiation Protection Dosimetry**, 141, 2, 192-198, (2010).
- [40] Özdiş, B.E., Çam, N.F. ve Öztürk, B., Assessment of natural radioactivity in cements used as buildingmaterials in Turkey, **Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry**, 311, 307-316, (2016).
- [41] Belgin, E.E. ve Aycık, G.A., <sup>226</sup>Ra, <sup>232</sup>Th and <sup>40</sup>K Activity concentrations and radiological hazards of building materials in Muğla, Turkey, **Mugla Journal of Science and Technology**, 1, 2, 11-16, (2015).

- [42] Turhan, S. ve Gürbüz, G., Radiological significance of cement used in building construction in Turkey, **Radiation Protection Dosimetry**, 129, 4, 391-396, (2008).
- [43] Tufan, M.Ç. ve Dişçi, T., Natural radioactivity measurements in building materials used in Samsun, Turkey, **Radiation Protection Dosimetry**, 156, 1, 87-92, (2013).
- [44] Damla, N., Çevik, U., Kobyay, A.İ., Çelik, A. ve Çelik, N., Assessment of natural radiation exposure levels and mass attenuation coefficients of lime and gypsum samples used in Turkey, **Environmental Monitoring and Assessment**, 170, 457-466, (2010).
- [45] Turhan, Ş., Aykamıs, A.S. ve Kılıç A.M., Natural radionuclide content and radiological hazard associated with usage of quartzite sand samples from Ovacik-Silifke-Mersin open pit as building material in Turkey, **Radiation Protection Dosimetry**, 136, 2, 101-107, (2009).
- [46] Turhan, Ş., Arıkan, İ.H., Köse, A. ve Varinlioğlu A., Assessment of the radiological impacts of utilizing coal combustion fly ash as main constituent in the production of cement, **Environmental Monitoring and Assessment**, 177, 1-4, 555-561, (2011).
- [47] Damla, N., Çevik, U., Kobyay, A.İ., Çelik, A., Çelik N. ve Van Grieken, R., Radiation dose estimation and mass attenuation coefficients of cement samples used in Turkey, **Journal of Hazardous Materials**, 176, 1-3, 644-649, (2010).
- [48] Turhan, S., Radiological impacts of the usability of clay and kaolin as raw material in manufacturing of structural building materials in Turkey, **Journal of Radiological Protection**, 29, 1, 75-83, (2009).
- [49] Çevik, U., Damla, N., Kobyay, A.İ., Çelik, N., Çelik, A., Van, A.A., Assessment of natural radioactivity of sand used in Turkey, **Journal of Radiological Protection**, 29, 1, 61-74, (2009).
- [50] Akkurt, I., Oruncak, B. ve Gunoglu, K., Natural Radioactivity and dose rates in commercially used marble from Afyonkarahisar - Turkey, **International Journal of the Physical Sciences**, 5, 2, 170-173, (2010).
- [51] Kam, E. ve Bozkurt, A., Environmental radioactivity measurements in Kastamonu region of northern Turkey, **Applied Radiation and Isotopes**, 65, 4, 440-444, (2007).
- [52] Köksal, E.M., Çelebi, N. ve Özçınar, B., Indoor <sup>222</sup>Rn concentrations in İstanbul Houses, **Health Physics**, 65, 1, 87-88, (1993).
- [53] Degerlier, M. ve Çelebi, N., Indoor radon concentrations in Adana, Turkey, **Radiation Protection Dosimetry**, 131, 2, 259-264, (2008).

# Pirinç paketleme işinde çalışanların çalışma koşullarının ergonomik risk analizleri ile geliştirilmesi

Melda SEVİMLİ<sup>1</sup>, Hilal ATICI ULUSU<sup>2</sup>, Tülin GÜNDÜZ<sup>2,\*</sup>

<sup>1</sup> Işık Üniversitesi İş Sağlığı ve Güvenliği Yüksek Lisans Programı, İstanbul.  
<sup>2</sup> Uludağ Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Endüstri Mühendisliği Bölümü, Bursa.

Geliş Tarihi (Recived Date): 21.06.2017  
Kabul Tarihi (Accepted Date): 13.11.2017

## Özet

Bu çalışmada bir çeltik fabrikasındaki üretim hatlarından biri olan paketleme bölümündeki çalışanların ergonomik açıdan risk analizi yapılmış, REBA ve BAUA yöntemlerine göre değerlendirilmiştir. REBA ve BAUA yöntemleri işle ilgili kas iskelet bozuklukları risk durumunu ergonomik ve pahalı ekipmanlara ihtiyaç duymadan kolayca değerlendirmek için bir araç olarak önerilmiştir. Bu çalışmada ambalaj toplarının paletten alınması, topların paketleme makinasına götürülmesi, topun paketleme makinasına takılması, paketlerin kolilenmesi, kolilerin paletlenmesi ve paletlerin depoya yerleştirilmesi olmak üzere 6 adet iş istasyonunda çalışan kadın ve erkeklerin ergonomik analizleri yapılmıştır. Ayrıntılı olarak incelenen iş istasyonlarında gerekli öneriler yönetime sunulmuş önlemler alınmıştır. İyileştirme önerileri duruş bozuklukları ile ilgili eğitim ve ardından takibi yapılarak düzeltilmesi, iş yükü fazla olan istasyonlara bir çalışan eklenmesi ve rotasyon şeklinde çalışılması ve döner tepsi yüksekliğinin ayarlanması olarak uygulanmış ve ergonomik riskler azaltılmıştır.

**Anahtar kelimeler:** Ergonomi, çalışma koşulları, ergonomik risk analizi, REBA, BAUA.

\* Tülin GÜNDÜZ, tg@uludag.edu.tr, <http://orcid.org/0000-0002-7134-3997>  
Melda SEVİMLİ, meldasen@gmail.com, <http://orcid.org/0000-0003-2044-0065>  
Hilal ATICI ULUSU, hilalatici@uludag.edu.tr, <http://orcid.org/0000-0001-8347-0806>

## Improving working conditions of employees at rice packaging with ergonomic risk analysis

### Abstract

*In this study, the risk analysis of the employees under the packaging department which is one of the production lines in a paddy factory has been ergonomically performed and they have been evaluated according to the methods of REBA and BAUA. REBA and BAUA methods have been proposed as a tool for assessing easily the risk status of work-related musculoskeletal disorders without the need for ergonomic and expensive equipment. In this study, the ergonomic analysis of the working men and women have been made under six workstation including taking the packaging balls from the palette, carrying the balls into the packaging machine, fitting into the packaging machine, packing the packages and placing the packages into storage. The measures have been taken in the workstations examined in detail, by presenting the necessary proposals to the management. These suggestions for improvements are the correction of the postural disorders with training and then follow-up, the adding of one more employee to the stations with too much workload and the adjustment of the height of the turntable, by providing them, ergonomics risks have been reduced.*

**Keywords:** Ergonomics, working conditions, ergonomic risk analysis, REBA, BAUA.

### 1. Giriş

Birçok üretim sürecinde insan gücüne olan ihtiyaç azalmış olmasına rağmen bazı üretim sistemlerinde halen emek yoğun bir çalışma mevcuttur [1]. Gelişen teknoloji ve üretim sistemlerine rağmen yük kaldırma ve yük taşıma, işletmelerde halen çalışan sağlığı için risk oluşturmaya devam etmektedir. Üretimde esnekliğin artması ile birlikte farklı antropometrik yapıdaki çalışanlar da bu konuda çözüm üretilmesini sınırlandırmaktadır [2]. Çalışma ortamlarının düzenlenmesi hem işçilerin sağlığı açısından hem de işten verim elde edilmesi açısından oldukça önemlidir. Dolayısıyla ergonomik düzenlemelerin yapılması hem çalışanın rahat bir şekilde iş görmesi hem de firmaların üretim adetlerini arttırması açısından faydalıdır [3].

Günümüzde gıda sektöründe hububat büyük bir paya sahiptir. Hububat sektöründe silolar kullanılsa da hala geleneksel metotlar yani hammaddeyi çuvallayarak depolarda istiflemek şeklinde sürdürülmektedir. Çuvallama, depolama, çuvalları indirme faaliyetlerinin tümü elle taşıma kapsamı içerisindedir. Elle taşıma işi; bir veya daha fazla çalışanın bir yükü kaldırması, indirmesi, itmesi, çekmesi, taşınması veya hareket ettirmesi gibi işler esnasında işin niteliği veya uygun olmayan ergonomik koşullar nedeniyle özellikle bel veya sırtının incinmesiyle sonuçlanabilecek riskleri kapsayan nakletme veya destekleme işlerini ifade eder [4]. Çeltik fabrikası faaliyetleri emek yoğun faaliyetler olduğundan çalışanlarda kas iskelet sistemi rahatsızlıkları sıklıkla görülmektedir.

Çalışma ortamlarında aşırı yük kaldırma ve uygunsuz çalışma pozisyonları gibi fiziksel etkenlere maruz kalındığında, çalışanlarda işe bağlı kas iskelet sistemi rahatsızlıkları gerekli ergonomik düzeltmeler yapılmadığı takdirde artacaktır. Elle Taşıma İşleri

Yönetmeliği Madde 5'e göre işveren "İşyerinde yüklerin elle taşınmasına gerek duyulmayacak şekilde iş organizasyonu yapmak ve yükün uygun yöntemlerle, özellikle mekanik sistemler kullanılarak taşınmasını sağlamak için gerekli tedbirleri almakla yükümlüdür. Yükün elle taşınmasının kaçınılmaz olduğu durumlarda, elle taşımadan kaynaklanan riskleri azaltmak için uygun yöntemler kullanılmasını sağlamak ve gerekli düzenlemeleri yapmakla yükümlüdür [4].

Dar pencereden bakıldığında çalışma ortamının ergonomik açıdan iyileştirilmesi işveren tarafından gereksiz ve maliyetli olarak görülmektedir. Ancak çerçeve genişletildiğinde iş kazası, yaralanma ve sakatlanmalara bağlı iş gücü kaybı, bedene verilen zararlardan dolayı verilmesi gereken tazminat ve işçinin tedavisi için yapılan masraflar buzdüğının görünmeyen kısmında ortaya çıkarmaktadır. Bu nedenle her zaman "önlemek, ödemekten ucuzdur".

Bu çalışmada çeltik fabrikası üretim hatlarından biri olan pirinç paketleme bandı incelenmiştir. Paketleme hattındaki iş istasyonları gözlenmiş ve çalışma alanı, çalışanlar tarafından gerçekleştirilen işler, bu sırada maruz kalınan çalışma duruşları incelenerek kaydedilmiştir. Hattın iş akışı çıkarılarak, yapılan işler altı iş istasyonuna ayrılmıştır. Her bir iş için hangi risk değerlendirme yönteminin kullanılacağı belirlenmiş ve yöntemler uygulanmıştır. Pirinç paketlemede uygulanan başlıca faaliyetler ambalaj toplarının paletten alınması, topun makinaya götürülmesi, topun makinaya takılması, çeşitli ağırlıklardaki kolilerin paketlenmesi, kolilerin paletlere dizimi ve son olarak paletlerin depo içerisine yerleştirilme işlemidir. Bu çalışmada pirinç paketleme işinde çalışanların çalışma duruşları için REBA (Hızlı Tüm Vücut Değerlendirme) ve BAUA (Federal Almanya İş Güvenliği ve İş Hekimliği Kurumunun Değerlendirme Yöntemi) yöntemleri kullanılarak risk düzeyleri belirlenmiştir.

## 2. Ergonomik risk değerlendirme

Çalışma ortamlarında ortaya çıkan bazı risk faktörleri, çalışanlarda kas iskelet sistemi rahatsızlıklarına sebep olabilmektedir. Bu rahatsızlıkların önlenmesi için öncelikle söz konusu risk faktörlerine nasıl ve ne derecede maruz kalındığı belirlenmeli ve sonrasında tehlike yaratan durumların önüne geçilmelidir. Risklerin değerlendirilmesi için gözleme dayalı yöntemler sıklıkla kullanılmaktadır.

### 2.1. REBA yöntemi

REBA yöntemi, Hignett ve McAtamney tarafından 1999 yılında tasarlanmıştır. REBA tüm vücudun işle ilgili bozukluklarını ve risklerini tahmin etmek için kullanılacak bir yöntemdir ve başta sağlık sektörü olmak üzere diğer hizmet sektörlerinde var olan öngörülemez çalışma duruşu türlerine duyarlı olacak şekilde geliştirilmiştir [5]. REBA yönteminin en önemli avantajları, gözlemcinin yöntemle ilişkin fazladan bilgisinin olmasının gerekmemesi ve kolaylıkla uygulanabilmesidir. Dezavantajları ise farklı işlerde yapılan uygulamalar için ideal gözlem süresi ve gözlem aralıklarının belirsiz olmasıdır [6].

REBA kullanılarak analiz edilmek istenilen duruş veya hareketin neden olduğu toplam risk sayısal olarak ifade edilebilir. Riski sayısal olarak ifade edebilmek analiz edilen duruştaki özel hareket ve duruşların ayrı ayrı meydana getirecekleri risk ve tehlikeli durumları belirtmeye yarar. Belirtilen her bir hareket veya duruş üst ve alt vücut için

açılara ayrılmıştır. Toplam skor boyun, gövde ve alt ve üst uzuvların pozisyonlarının kombinasyonu ile hesaplanır. REBA yöntemindeki diğer faktörler, kaldırılacak yükün kolaylık derecesi, yük üzerindeki kavrama şekli, hareketin ne sıklıkta yapıldığı, hareket sırasında vücudun sabit durması veya hareket ettiğinde aynı zamanda dönme, bükülme olup olmadığıdır [7].

REBA yöntemi ağır ve tehlikeleri işlerde [7], yük kaldırma işlemlerinde [2], üretim ve montaj hatlarındaki çeşitli iş istasyonlarında [1,3] çalışanların çalışma duruşlarının analizi için yaygın olarak kullanılmaktadır.

REBA yönteminin uygulama adımlarının takip edilebileceği REBA kullanıcı formu Ek-1'de verilmiştir. Bu yöntemde çalışma duruşu, vücut bölümlerine ayrı ayrı verilen puanlar ile değerlendirilir. Öncelikle Grup A, gövde, boyun ve bacaklardaki eklem açılara göre; sonrasında Grup B, üst kol, alt kol ve bileklerdeki eklem açılara göre puanlanmaktadır. Bu puanlardan tek bir puan elde etmek için Ek-2'de verilen A ve B tabloları kullanılır. A tablosundan elde edilen puana yük/kuvvet puanı eklenerek puan A elde edilir. Puan B'yi elde etmek için de B tablosundan elde edilen puana kavrama puanı eklenir. Puan A ve puan B, Ek-2'deki C tablosunda birleştirildiğinde puan C elde edilmektedir. Son olarak uygulanan kas faaliyetinin tipini temsil eden faaliyet puanı, puan C'ye eklenerek REBA puanı elde edilmektedir. REBA puanına göre eylem seviyeleri belirlenir ve denk geldiği aralığa karşılık gelen önem seviyesinde kontrol önlemleri geliştirilir.

## 2.2. BAUA yöntemi

BAUA yöntemi elle yapılan taşıma ve yerleştirme işleri [8] veya çeşitli yük kaldırma ve yer değiştirme işlemleri [9] için kullanılmaktadır.

### 2.2.1. Kaldırma, tutma ve taşıma işlemlerinde risk faktörünün işin temel özelliklerine göre belirlenmesi

BAUA yöntemine göre ilk adımda zaman ağırlığının belirlenmesi gerekmektedir. Buna göre öncelikle yapılan işin kaldırma-yer değiştirme, tutma ya da taşıma işlerinden hangisi olduğuna karar vermek gerekmektedir. Örneğin koli içine ürün yerleştiriliyorsa, çuval istifleniyorsa, kaldırma-yer değiştirme; matkapla duvar deliniyorsa, taşıma makinası kullanılıyorsa tutma ve bir noktadan diğer noktaya eşya taşınıyorsa da taşıma kategorisine göre değerlendirme yapılır. Zaman ağırlığının belirlenmesinde kaldırma-yer değiştirmede günlük yapılan iş sayısı, tutmada bir günde işi yaparken tutma süresi ve taşımada işi yaparken yol alınan mesafe zaman ağırlığını belirlemektedir. İş bir yükü tutmak şeklindeyse toplam tutma süresi Denklem 1 ile bulunur.

$$\text{Toplam Süre} = \text{Tutma hareketi sayısı} * \text{Bir tutuşun süresi} \quad (1)$$

Yükün taşınmasının ağırlıklı olduğu işlerde bir günde toplam mesafe olarak yük ile kat edilen yol dikkate alınır. Zaman ağırlığını belirlemede kullanılan değerler Ek-3 Tablo 3-a'da verilmiştir.

İkinci adımda yük önemliliği, tutma şekli ve uygulama şartları belirlenmektedir. Yük önemliliğinde işi yapan kişinin cinsiyeti önemlidir. Erkek ve kadın için yük önemliliği ayrı hesaplanır. İş esnasında aynı ağırlıktaki yükler kaldırılmıyorsa kaldırılan yüklerin ortalaması alınmalıdır. Yük önemliliği belirleme tablosu Ek-3 Tablo 3-b'de verilmiştir.



Konum ağırlığını belirlemek için yükün bedene göre konumu, gövdeden uzak ya da gövdeye yakın olması yükü alırken eğilmek veya uzanmak önemlidir. Ek-3 Tablo 3-c'de konum ağırlığı belirleme tablosu verilmiştir. Aradaki değerler için interpolasyon yapılabilir.

Uygulama koşullarında işin yapıldığı ortam önemlidir. Zemin, aydınlatma, tavan yüksekliği, yükün ağırlık merkezinin değişkenliği gibi durumlar etkilidir. Uygulama koşulları belirleme tablosu Ek-3 Tablo 3-d'de verilmiştir.

Son olarak değerlendirme adımında, önceki adımda bulunan yük önemliliği, yükün beden konumuna göre belirlenen konum ağırlığı ve çalışma ortam koşullarının aldığı değerler toplanarak zaman ağırlığı ile çarpılır ve risk faktörü değeri hesaplanır (Denklem 2).

$$\text{Risk Faktörü} = (\text{Yük Önemliliği} + \text{Konum Ağırlığı} + \text{Uygulama Şartları}) * \text{Zaman Ağırlığı} \quad (2)$$

Risk faktörü değeri, Tablo 1'de verilen risk derecelendirme tablosuna göre değerlendirilir ve hangi risk bölgesinde olduğu bulunur [10].

Tablo 1. Risk derecelendirme tablosu.

Risk Bölgesi	Risk Faktörü Değeri	Açıklama
1	< 10	Düşük Yük; vücudun fazla yüklenmesi nedeniyle sağlığın kaybedilmesi olası değil.
2	10<...<25	Biraz Fazla Yük; Az yüklenebilen personel için vücudun fazla zorlanması olası. Böyle personel için iş düzenlemesinde iyileştirme anlamlı olur.
3	25<...<50	Epey Fazla Yük; Normal yüklenebilir kişiler için de vücudun fazla zorlanması olası. İş düzenlemesi iyileştirme yönüne gidilmeli.
4	> 50	Çok Fazla Yük; Vücudun fazla zorlanma yüklenme olasılığı çok yüksek. İş düzenlemesinde iyileştirme önlemleri almak şart.

Bu değerlendirme yönteminin temelini bedenin öne eğilme durumu, yükün büyüklüğü, süresi, tekrar sıklığı ve yana dönme veya eğilmenin olup olmadığına göre omurganın zorlanmasının arttığı bilgisi oluşturur. Art arda farklı işler yapılıyorsa bunları ortaklaşa değerlendirmek pek kolay ve doğru değildir. Böyle durumlarda risk değerlendirmesi yapabilmek için işin daha detaylı analizi gerekir. Bu çekincelere rağmen bu yöntemle işçinin zorlanmasını artıran faktörlerin kolayca görülmesini sağladığı için bu yöntemin sonuçlarına göre iş düzenlemesinde iyileştirmeye gidilmesinin gerekli olup olmadığı, gerekliyse hangi alanda değişiklik yapmanın daha iyi sonuç vereceği kolayca görülebilir.

### 2.2.2. Yük çekme - itme işlemlerinde risk faktörünün işin temel özelliklerine göre belirlenmesi

İtme ve çekme işlerinde zaman ağırlığını belirlerken dikkat edilecek nokta iş yaparken bir seferde alınan mesafedir. Ek-4 Tablo 4-a'da verilen zaman ağırlığı belirleme tablosunda, 5 metreden küçük ve sık sık durarak yapılan işler ile 5 metreden büyük uzun mesafelerde farklı değerler kullanılmaktadır.

İkinci adımda yükü taşıırken kullanılan yardımcı araçlar belirlenmelidir. Yardımcı araçlar ve uygun katsayılar Ek-4 Tablo 4-b'de verilmiştir. Yük kaydırılarak, yuvarlanarak, el arabası, tekerlekli sehpa, transpalet veya manipülatör kullanılarak taşınabilir. Öncelikle hangi araç kullanıldığı seçildikten sonra yükün ağırlığına göre tabloda uygun katsayı seçilir. Eğer farklı ağırlıklarda itme çekme yapılacaksa taşınan yüklerin ağırlıklarının ortalaması alınmalıdır. Taşınan kütleler arasında bir grup diğerlerinden çok büyükse o grubun taşıma sayısına göre değerlendirme yapılmalıdır. Tabloda 4 ve 5 puanla değerlendirilen alanlar kritik bölgelerdir, boş alanlar ise çalışanın güç sınırını aşma olasılığı yüksek olan alanlardır.

İkinci adımda diğer belirleyici faktör hareket hızıdır. Hareket hızında “hızlı”, normal yürüyüş hızıdır. Daha hızlı taşıma işlerinde hıza göre 4 veya 8 puanlı yeni değerlendirme satırı eklenebilir. Burada da gerektiğinde interpolasyona gidilebilir (Ek-4 Tablo 4-c).

Beden konumu için ise Ek-4 Tablo 4-d'de belirtilen konumlara göre değerlendirme yapılır, farklı konumlarda çalışıldığında interpolasyon yapılabilir. Uygulama şartlarında ise en çok tekrarlayan işlemin şartlarına bakılır. İş güvenliğini etkilemeyen iş konforunu azaltacak etkenler dikkate alınmaz.

Sonuç değerlendirmesinde kadınların erkeklere göre performanslarının yaklaşık 2/3 olduğu varsayımından hareketle, kadın çalışanlar için sonuç 1,3 faktörüyle çarpılmalıdır (Denklem 3).

$$\text{Risk Faktörü} = (\text{Yardımcı Araç} + \text{Hareket Hızı} + \text{Beden Konumu}) * \text{Zaman Ağırlığı} * 1,3 \text{ (kadınlar için)} \quad (3)$$

Risk faktörü değeri Tablo 1'e göre değerlendirilir ve bulunan risk değerine göre aksiyon alınır [10].

### 3. Materyal ve metot

Bu çalışmada özel bir işletmede Şubat-Mayıs ayları arasında pirinç paketleme ünitesinde çalışanlar dikkate alınmıştır. Böylece paketleme alanında faaliyet gösteren 5 üretim çalışanı gözlenmiş ve kayıt altına alınmıştır.

Pirinç paketleme işlemlerinde genellikle tüm vücut kullanılarak ve manuel olarak yük kaldırma, taşıma ve yerleştirme işlemleri gerçekleştirilmektedir. Bu sebeple pirinç paketlemede çalışanların duruşları; tüm vücut değerlendirmesine olanak sağlayan REBA (Hızlı Tüm Vücut Değerlendirme) yöntemi ve kaldırma, tutma, taşıma ve yük çekme-itme durumları için ayrı ayrı detaylı bir analiz yapılmasını sağlayan BAUA (Federal Almanya İş Güvenliği ve İş Hekimliği Kurumu) değerlendirme yöntemi kullanılarak analiz edilmiştir.

### 4. Bulgular


#### 4.1. Ambalaj topunun paletten alınması

Paketleme, çeşitli boyutlardaki ambalaj toplarının paletlerden indirilmesiyle başlamaktadır. Farklı ağırlıklardaki ambalaj toplarının paletten indirilmesi sırasında

oluşan risk faktörü BAUA yöntemine göre hesaplanmıştır. Yük tutma süresi dikkate alınarak zaman ağırlığı 1 olarak belirlenmiştir. Çalışanın yük kaldırma pozisyonu ve elde edilen risk seviyeleri Tablo 2’de verilmiştir.

Değerlendirme aşamasında bulunan değer 28’dir. 25-50 arasında bir değer olduğu için risk seviyesi 3 olarak bulunmuştur. Risk değerlendirme tablosuna göre Epey Fazla Yük yani normal yüklenebilir kişiler için de vücudun fazla zorlanması olasıdır. İş düzenlemesi iyileştirme yönüne gidilmelidir. Ambalaj topunu iki kadın çalışanın kaldırması durumunda kişi başına düşen yük miktarı yarı yarıya azalacaktır. Buna göre 20, 30 ve 40 kg ağırlığındaki yükler için risk seviyesi bir kademe düşürülebilmektedir ancak 50 kg ağırlığındaki ambalaj topu için risk seviyesi düşmemektedir. Ambalaj topunu iki erkek çalışanın kaldırması durumunda risk seviyesi 20 ve 30 kg’lık yüklerde düşürülebilir ancak 40 ve 50 kg’lık yüklerde düşmemektedir.

Tablo 2. Ambalaj toplarının paletten indirilmesi sırasındaki risk seviyeleri.

	Ambalajlar Ağırlıkları	1.Adım	2.Adım			3. Adım	Risk Seviyesi
		Zaman Ağırlığı	Yük Önemliliği	Konum	Uygulama Koşulları	Değerlendirme	
	50 kg	1	25	3	0	$(25+3+0) \times 1 = 28$	3 Epey Fazla Yük
	40 kg	1	25	3	0	$(25+3+0) \times 1 = 28$	3 Epey Fazla Yük
	30 kg	1	25	3	0	$(25+3+0) \times 1 = 28$	3 Epey Fazla Yük
	20 kg	1	7	3	0	$(7+3+0) \times 1 = 10$	2 Biraz Fazla Yük


#### 4.2. Ambalaj topunun makinaya götürülmesi

Paketleme sürecinin ikinci aşamasında paletlerden indirilen ambalaj topları araç kullanmadan paketleme makinasının yanına götürülmektedir. Bu işlemdeki risk faktörü, yapılan işin çekme-itme işi olmasından dolayı BAUA yöntemi kullanılarak hesaplanmıştır.

Bir günde ortalama 25-30 ton pirinç paketlenmektedir. Buna göre 50 kg’lık ambalaj ile 1-1,5 top, 40 kg’lık ambalaj ile 2 top, 30 ve 20 kg’lık ambalaj ile 4 top malzeme kullanılmaktadır. Bir günde yapılan iş sayısı 10’dan az olduğundan zaman ağırlığı 1 olarak seçilmiştir. Ambalaj topları herhangi bir yardımcı araç kullanılmadan makinaya yuvarlanarak götürüldüğünden iş şartlarının ağırlığı 1 olarak seçilmiştir. Normal yürüme hızı olarak kabul edildiğinden, ambalaj topunun yuvarlanarak yürünmesi yürüme hızından yavaş olacağı için hareket hızı yavaş olarak seçilmiştir. Üst gövde öne eğik olduğundan beden konumu ağırlık derecesi ise 2 olarak seçilmiştir. Buna göre risk değeri 5,2 olarak hesaplanmıştır. Farklı ağırlıktaki ambalaj topları için de aynı iş aynı yöntemle değerlendirildiğinde elde edilen sonuçlar Tablo 3’de verilmiştir.

Risk faktörü, 10’dan az olduğundan Düşük Yük yani vücudun fazla yüklenmesi nedeniyle sağlığın kaybedilmesi olası değildir. Yapılan analizlerden de anlaşıldığı gibi yapılan iş sayısının 10’dan fazla olmaması, çalışma ortam şartlarının iyi olması sebebiyle risk seviye 1 olarak bulunmuştur. Bu durumda çalışma ortamında herhangi bir iyileştirme yapılmasına gerek duyulmamaktadır.

Tablo 3. Ambalaj toplarının makinaya götürülmesi sırasındaki risk seviyeleri.

	Ambalajlar Ağırlıkları	1.Adım	2.Adım			3. Adım	Risk Seviyesi
		Zaman Ağırlığı	Kütle Yardımcı Araç	Hareket Hızı	Beden Konumu	Değerlendirme	
	50 kg	1	1	1	2	$(1+2+1) \times 1 \times 1.3 = 5.20$	1 Düşük Yük
	40 kg	1	0.5	1	2	$(1+2+0.5) \times 1 \times 1.3 = 4.55$	1 Düşük Yük
	30 kg	1	0.5	1	2	$(1+2+0.5) \times 1 \times 1.3 = 4.55$	1 Düşük Yük
	20 kg	1	0.5	1	2	$(1+2+0.5) \times 1 \times 1.3 = 4.55$	1 Düşük Yük

#### 4.3. Ambalaj topunun makinaya takılması

Topun makinaya takılması sırasındaki iş yoğunlukla el, kol beden ve bacak hareketlerini gerektirdiği için REBA yöntemine göre incelenmiştir. REBA yöntemi ile yapılan değerlendirme Tablo 4'de verilmiştir.

Tablo 4. Ambalaj toplarının makinaya takılması sırasındaki risk seviyesi.

	Ambalaj topunun makinaya takılması					
	A Grubu	Tablo A	Tablo B	B Grubu		
	Gövde	4	5	3	2	Üst Kol
Boyun	1	2			Alt Kol	
Bacaklar	1+1	1			Bilek	
Yük/Kuvvet		2	0			Kavrama
<b>A Skoru</b>		7	3			<b>B Skoru</b>
	<b>C Skoru</b>	7				
	Aktivite Skoru	1				
	<b>REBA Skoru</b>	<b>8</b>				

Ambalaj malzemesinin değişimi sırasında eğilirken dizler kullanılmadan bele yüklenilerek hareket edildiğinden dolayı risk seviyesi 3. seviyede bulunmuştur. Ambalaj toplarının insan kullanılmadan değişimi mevcut makinalar için olanaksızdır. Bu nedenle öncelikle risk seviyesini bu şekilde düşürebilmek hedeflenmiştir. Bunun için çalışanlara yük kaldırmayla ilgili eğitim verilmelidir. Çalışanlar ağırlığı kaldırdıkları sırada yükün ağırlığı bele değil dizlere binmelidir. Çalışanlara yük kaldırma eğitimi verildikten sonra takibi yapılmıştır. Yük kaldırma şekli alışkanlık haline geldikten sonra ergonomik analizleri yapılmıştır. Yapılan analizde REBA skoru 7 olarak bulunmuştur.


#### 4.4. Paketlerin kolilenmesi

Paketleme işleminden sonra paketlerin kolilenmesi işlemi REBA yöntemi ile değerlendirilmiştir. REBA yöntemi ile yapılan değerlendirme Tablo 5'te verilmiştir.

Paketlerin kolilenmesi sırasında yapılan ergonomik analizde risk seviyesi 3. seviyede yani yüksek olarak bulunmuştur. Kısa süre içerisinde iyileştirme yapılması gerekmektedir. Paketlerin düştüğü döner tepsinin yüksekliği arttırılırsa gövdedeki

eğilme hareketi azalacaktır. Dolayısıyla paketlerin alındığı döner tepsinin ayakları yükseltilmiştir. Böylece paket alınırken öne doğru gövdenin yaptığı bükülme hareketi ortadan kalkmış ve yük iki ayak üzerine binmiştir. Böylece yeniden hesaplanan REBA risk skoru 5 olarak bulunmuştur.


Tablo 5. Paketlerin kolilenmesi sırasındaki risk seviyesi.

		Ambalaj topunun makinaya takılması				
		A Grubu		Tablo A	Tablo B	B Grubu
	Gövde	4	5	3	2	Üst Kol
	Boyun	1			2	Alt Kol
	Bacaklar	1+1			1	Bilek
	Yük/Kuvvet		2	0	Kavrama	
	<b>A Skoru</b>		7	3	<b>B Skoru</b>	
		<b>C Skoru</b>	7			
	Aktivite Skoru	1				
	<b>REBA Skoru</b>	<b>8</b>				

#### 4.5. Kolilerin palete istiflenmesi

Paketleme bölümünde 5 kg'lık ambalajlardan günlük ortalama 30 ton pirinç paketlenmektedir. İki adet paketleme makinası mevcuttur ve bandın ucunda iki kişi çalışmaktadır. Koliler 20 kg ağırlığındadır. Buna göre kişi başına 750 koli düşmektedir. Bu işlem BAUA yöntemi ile değerlendirilmiştir. Kolilerin palet üzerine dizilme işlemi ve farklı ağırlıklardaki koliler için yapılan değerlendirme sonuçları Tablo 6'da verilmiştir.

Tablo 6. Kolilerin palet üzerine dizilmesi sırasındaki risk seviyeleri.

	Ağırlık	Ambalajlar Kişi Başına Düşen Koli Sayısı (koli/gün/kişi)	1.Adım	2.Adım			3. Adım	Risk Seviyesi
			Zaman Ağırlığı	Yük Önemli liği	Konum	ma Koşullar	Değerlendirme	
	750 kg	750 adet	8	4	4	0	$(4+4+0) \times 8 = 64$	4
	625 kg	625 adet	8	4	4	0	$(4+4+0) \times 8 = 64$	4
	1 kg	600 adet	8	2	4	0	$(2+4+0) \times 8 = 48$	3

Paketlenen ürünleri kolilere yerleştirme için sadece bir kişi çalıştığında bedene aşırı yük binmektedir. Risk seviyesini düşürmek için iyileştirme yapılmalıdır. Kolilerin paletlere dizilmesi işinde öncelikle çalışanlara yük kaldırmayla ilgili davranışlarını düzeltmeleri için eğitim verilmelidir. Yapılan hesaplamalarda iyileştirmelerde ilk aşama olarak risk seviyesini bir seviye düşürebilmek esastır. Buna göre yapılan iş sırasında aynı işi iki kişi birlikte yaparsa işlem süresi tam olarak yarı yarıya düşmemekle birlikte tekrar sayısı azalacaktır. Bu sayede risk seviyesi düşecek ve uzun vadede çalışan sağlığı olumlu etkilenecektir.

#### 4.6. Paletlerin depoya yerleştirilmesi

Kolilerin istiflendiği paletlerin depoya taşınması ve yerleştirilmesi sırasında, bir palet ağırlığı 800 – 1000 kg arasında olmaktadır. Günlük ortalama 30 palet hazırlanmaktadır ve paletin hazırlandığı nokta ile depolandığı nokta arasındaki mesafe 15 metredir.

Günlük 30 palet için toplamda 450 m taşıma yapılmaktadır. Bu işlem BAUA yöntemi ile değerlendirilmiş ve Tablo 7’de görüldüğü gibi risk seviyesi 2 olarak bulunmuştur.

Yapılan değerlendirmeye göre paletlerin depoya yerleştirilmesi işlemi için iyileştirme yapılması gerekmektedir. Paletler üzerindeki yük miktarı ve ortam koşulları değiştirilemediği için paleti transpalet ile depoya yerleştiren çalışan için itme çekme mesafesini düşürmek risk seviyesini 1 seviye düşürmek için etkili olacaktır. Buna göre paletleri yerleştirme işini rotasyon ile iki çalışan yaparsa kişi başına 15 palet için toplamda 225 m taşıma yapılacaktır. Bu durumda risk seviyesi 1. seviyeye düşürülecektir.

Tablo 7. Paletlerin depoya yerleştirilmesi sırasındaki risk seviyesi

Palet Ağırlığı	1.Adım	2.Adım				3. Adım	Risk Seviyesi
	Zaman Ağırlığı	Yardımcı Araç	Hareket Hızı	Beden konumu	Uygulama Koşulları	Değerlendirme	
900 kg	2	5	1	2	0	$(5+1+2+0) \times 2 = 16$	2

## 5. Değerlendirme ve sonuç

Bu çalışmada pirinç paketleme bandında bulunan altı adet iş istasyonunda yük kaldırma, yük taşıma ve yük itme-çekme işlemleri incelenerek REBA ve BAUA yöntemleriyle analizleri yapılmış ve çalışanların maruz kaldığı risklerin azaltılması hedeflenmiştir.

Altı adet iş istasyonundan ilki olan ambalaj toplarının paletten alınması sırasındaki duruşlar BAUA yöntemine göre değerlendirilmiş, değerlendirme sonunda risk puanı 28 olarak hesaplanmıştır. Bu faaliyet 3. derece risk bölgesinde yer almaktadır. Bulunan risk bölgesine göre iş istasyonunda iş düzenlemesi yönüne gidilmiş ve ambalaj toplarının paletten alınması işini iki erkek çalışan tarafından yapılması önerilmiş ve faaliyete geçirilmiştir. Aynı iş istasyonu düzenlemeden sonra analiz tekrar edilmiş ve risk 1. dereceye düşürülmüştür.

İkinci iş istasyonu olan topun makinaya götürülmesi işi BAUA yöntemine göre analiz edilmiştir. Bu istasyonda yapılan analizlere göre çalışma şartlarının iyi olması, beden konumu ve iş tekrar sayısının az olmasından dolayı risk puanı 10’dan küçük olarak hesaplanmıştır. Risk 1. derecede bulunmuş ve iş istasyonunda iyileştirme gerekli bulunmamıştır.

Üçüncü iş istasyonunda ambalaj topunun makinaya takılması ele alınmış ve çalışma sırasındaki vücut duruşları REBA yöntemi ile incelenmiştir. Yapılan analiz sonucunda risk puanı 8 olarak hesaplanmıştır. Bulunan skora göre iyileştirme yapılması gerektiği öngörülmüştür. Çalışanlara yük kaldırma sırasında vücutlarını doğru kullanmalarıyla ilgili eğitim verilmiştir. Eğitim sonucunda çalışanlar izlendiğinde davranış değişikliği gözlemlenmiş ve yükü kaldırırken ağırlığı bel üzerinden değil dizler üzerinden taşınması sağlanmıştır. REBA yöntemine göre analiz tekrarlandığında risk puanının 7’ye düştüğü hesaplanmıştır.

Dördüncü iş istasyonu olan paketlerin kolilenmesi işleminin REBA yöntemi ile analizi yapılmıştır. Yapılan analize göre risk puanı 8 olarak hesaplanmıştır ve iyileştirme yapılması gerekmektedir. Paketlerin alındığı döner tepsinin yerden yüksekliği artırılmış böylece paketi tepside alırken yapılan eğilme hareketi kaldırılmıştır. Risk puanı 5 olarak hesaplanmış risk derecesi yüksek riskten, orta riske düşürülmüştür.

Beşinci iş istasyonu olan ve iki bandın ucunda da birer çalışanın bulunduğu kolilerin paletlere istiflenmesi işleminin ergonomik analizi BAUA yöntemi ile yapılmış ve değerlendirme sonucunda risk puanı 64 olarak hesaplanmıştır. Risk seviyesi 4 olan bu değer, çalışan bedeni için çok fazla yük olduğu anlamına gelmektedir. İyileştirme olarak her bant sonuna iki çalışan yerleştirilmiş dolayısıyla tekrar sayısı düşürülmüştür. Tekrar analiz yapıldığında risk seviyesinin 3'e düştüğü görülmüştür.

Son istasyon olan paletlerin depoya yerleştirilmesinde BAUA yöntemine göre yapılan analizler sonucunda risk seviyesi 2 olarak hesaplanmıştır. Yapılan iyileştirmede depoya paletlerin yerleştirme işini iki kişi tarafından rotasyon oluşturacak şekilde yapılması sağlanmıştır. Tekrar sayısı ve alınan mesafe azaldığı için yeniden analiz yapılması sonucunda risk seviyesi 1 olarak hesaplanmıştır.

Mevcut durumda çalışanların ergonomik olmayan koşullarda yük kaldırma ve taşıma yaptığı görülmüş hem küçük işyeri düzenlemesi hem de çalışanların çalışma şekillerine ufak müdahaleler ile çalışanın ergonomik koşullarda işlerine devam etmesi sağlanmıştır. Böylece bu çalışmanın işletmelerde çoğunlukla benzer şekilde elle yapılan itme, çekme, taşıma işlemleri için REBA, BAUA gibi uygun yöntemler kullanılarak yapılacak olan ergonomik risk değerlendirme çalışmalarında yardımcı nitelikte olacağı düşünülmektedir. Ayrıca iş yerinde manuel olarak yapılan kaldırma ve taşıma işlerinin birtakım yardımcı düzenekler ile yapılması da mümkündür. Bu sayede çalışanda oluşan risk seviyesinin daha da azaltılması sağlanacaktır.

## Kaynaklar

- [1] Atıcı, H., Gönen, D. ve Oral, A., Çalışanlarda zorlanmaya neden olan duruşların REBA yöntemi ile ergonomik analizi, **Süleyman Demirel Üniversitesi Mühendislik Bilimleri ve Tasarım Dergisi**, 3(3), ÖS:Ergonomi, 239-244, (2015).
- [2] Cengiz, T.G. ve Pişkin, K.K., Otomobil koltuğu kılıfı İmalatı yapılan bir firmada RWL, REBA ve RULA yöntemleri kullanılarak yapılan yük kaldırma analizleri, **19. Ulusal Ergonomi Kongresi Bildiriler Kitabı**, Balıkesir, (2013).
- [3] Sağıroğlu, H., Coşkun, M. B. ve Erginel, N., REBA ile bir üretim hattındaki iş istasyonlarının ergonomik analizi, **Süleyman Demirel Üniversitesi Mühendislik Bilimleri ve Tasarım Dergisi**, 3(3), ÖS:Ergonomi, 339-345, (2015).
- [4] Çalışma ve Sosyal Güvenlik Bakanlığı, Elle taşıma işleri yönetmeliği, (2013). <http://mevzuat.basbakanlik.gov.tr/Metin.aspx?MevzuatKod=7.5.18627&MevzuatIliski=0&sourceXmlSearch=elle>, (Haziran 2016).
- [5] Hignett, S. ve McAtamney, L., Rapid entire body assessment (REBA), **Applied Ergonomics**, 31(2), 201-205, (2000).

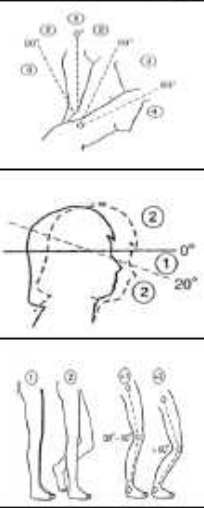
- [6] Okan, S. Ü. ve Kaya, A., Orman fidanlıklarında fidan replikaj işlerinde çalışma duruşlarının REBA yöntemi ile analizi, **Süleyman Demirel Üniversitesi Mühendislik Bilimleri ve Tasarım Dergisi**, 3, 157-163, (2015).
- [7] Kocabaş, M., Ağır ve tehlikeli işlerde çalışan iş görenlerde zorlanmaya neden olan Çalışma duruşlarının analizi, Yüksek Lisans Tezi, Selçuk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Konya, (2009).
- [8] Yetim, H. ve Gündüz, T., Taşıma kaplarının elle yerleştirilmesinde zorlanmaya neden olan çalışma duruşlarının analizi, **Press Academia Procedia**, Global Business Research Congress (GBRC), 1, (2015).
- [9] Alıcı, H. ve Gündüz, T., Vakumlu sistemler ile yük kaldırma ve taşıma işinin insan sağlığına etkisinin değerlendirilmesi,. **Press Academia Procedia**, Global Business Research Congress (GBRC), 1, (2015).
- [10] Babalık, F.C., **Mühendisler için ergonomi – işbilim** (4. Baskı). Dora Yayıncılık, Bursa, (2014).



EK - 1 REBA Kullanıcı Formu

**REBA KULLANICI FORMU**

**GRUP A**



**GÖVDE**

**BOYUN**

**BACAKLAR**

**PUAN A**

Yük/Kuvvet	Puan
< 5 kg	0
5-10 kg	1
>10 kg	2
Ani yük artışı	(+1)

Faaliyet	Puan
Bir veya daha fazla vücut bölgesi sabit	1
Kısa aralıklarla tekrar eden işler	1
Yapılan iş duruşta hızlı ve büyük bir değişikliğe neden oluyorsa veya sabit olmayan zeminde çalışılıyorsa	1

**TABLO A**

**YÜK/KUVVET**

**TABLO B**

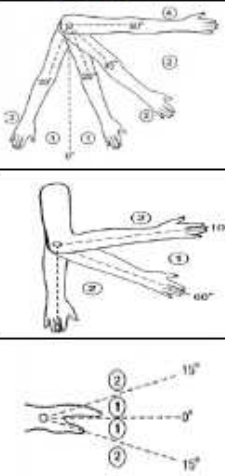
**KAVRAMA**

**PUAN C**

**FAALİYET PUANI**

**REBA PUANI =**

**GRUP B**



**ÜST KOL**

**ALT KOL**

**BİLEK**

**PUAN B**

Kavrama Derecesi	Puan
İyi	0
Uygun	1
Kötü	2

Eylem Seviyesi	REBA Puanı	Risk Seviyesi
0	1	İhmal Edilebilir
1	(2-3)	Düşük
2	(4-7)	Orta
3	(8-10)	Yüksek
4	(11-15)	Çok Yüksek

## EK - 2 REBA Tabloları

REBA A Tablosu

		BOYUN											
		1				2				3			
		BACAĞLAR				BACAĞLAR				BACAĞLAR			
		1	2	3	4	1	2	3	4	1	2	3	4
GÖVDE	1	1	2	3	4	1	2	3	4	3	4	5	6
	2	2	3	4	5	3	4	5	6	4	5	6	7
	3	2	4	5	6	4	5	6	7	5	6	7	8
	4	3	5	6	7	5	6	7	8	6	7	8	9
	5	4	5	6	7	6	7	8	9	7	8	9	9

REBA B Tablosu

		ALT KOL					
		1			2		
		BİLEK			BİLEK		
		1	2	3	1	2	3
ÜST KOL	1	1	2	2	1	2	3
	2	1	2	3	2	3	4
	3	3	4	5	4	5	5
	4	4	5	5	5	6	7
	5	6	7	8	7	8	8
	6	7	8	8	8	9	9

REBA C Tablosu

		B PUANI											
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
A PUANI	1	1	1	1	2	3	3	4	5	6	7	7	7
	2	1	2	2	3	4	4	5	6	6	7	7	8
	3	2	3	3	3	4	5	6	7	7	8	8	8
	4	3	4	4	4	5	6	7	8	8	9	9	9
	5	4	4	4	5	6	7	8	8	9	9	9	9
	6	6	6	6	7	8	8	9	9	10	10	10	10
	7	7	7	7	8	9	9	9	10	10	11	11	11
	8	8	8	8	9	10	10	10	10	10	11	11	11
	9	9	9	9	10	10	10	11	11	11	12	12	12
	10	10	10	10	11	11	11	11	11	12	12	12	12
	11	11	11	11	11	12	12	12	12	12	12	12	12
	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12

## EK - 3 Yük Kaldırma için BAUA Tabloları





Tablo 3-a. Zaman Ağırlığı Belirleme

Kaldırma ve Yer Değiştirme (<5s)		Tutma (>5 s)		Taşıma (>5 s)	
Bir günde yapılan iş sayısı	Zaman ağırlığı	Bir günde toplam süre	Zaman ağırlığı	Bir günde toplam mesafe	Zaman ağırlığı
< 10	1	>5 dak	1	< 300 m	1
10<...<40	2	5<...<15 dak	2	300m<...<1 km	2
40<...<200	4	15 dak<...<1 saat	4	1<...<4 km	4
20<...<500	6	1<...<2 saat	6	4<...<8 km	6
500<...<1000	8	2<...<4 saat	8	8<...<16 km	8
≥1000	10	≥4 sa	10	≥16 km	10
Örnekler; Duvara tuğla dizme, makinarya iş parçası yükleme, konteynerden kutuları alma bir bant üzerine koyma		Örnekler; Bir taşlama sehpasında işlemek üzere döküm boruların tutulması ve sürülmesi, bir elde taşlama makinasının tutulması, motorlu tırpanın çalıştırılması		Örnekler; Mobilya nakliyesi, bir kamyonun iskele parçasının yerlerine taşınması	

Tablo 3-b. Yük Önemliliği Belirleme

Etken Kuvvet (Erkekler İçin)	Yük Önemliliği	Etken Kuvvet (Kadınlar İçin)	Yük Önemliliği
<10 kg	1	<5 kg	1
10<...<20 kg	2	5<...<10 kg	2
20<...<30 kg	4	10<...<15 kg	4
30<...<40 kg	7	15<...<25 kg	7
≥40 kg	25	≥25 kg	25

Tablo 3-c. Konum Ağırlığı Belirleme

	Vücut Duruşu, Yükün Pozisyonu	Konum Ağırlığı
	- Gövdenin üstü dik, Döndürülüyor - Yük gövdede	1
	- Çok hafif eğilme veya üst gövdenin döndürülmesi - Yük gövdede veya gövde yakınında	2
	- Aşağıya veya öne fazla eğilme var - Öne doğru biraz eğilirken, gövdenin üst kısmının döndürülmesi - Yük gövdeden uzakta veya omuz yüksekliğinin üzerinde	4
	- Öne doğru fazla eğilirken, gövdenin üst kısmının döndürülmesi - Yük gövdeden uzakta - Ayakta konumunu sabit tutabilmek zor - Çömelme veya dizlerin üzerine çökme	8

Tablo 3-d. Uygulama Koşulları Belirleme


Uygulama Koşulları	Uygulama Ağırlığı
İyi ergonomik koşullar, örneğin yeterli alan, engelsiz çalışma alanı, düz-kaymayan zemin, yeterli aydınlatma, tutabilme iyi ve kolay	0
Hareket etme olanağı sınırlı, ergonomik koşullar kötü. Örnek: 1. Alçak tavan ve 1,5 m <sup>2</sup> den daha az çalışma alanı 2. Düz olmayan veya yumuşak zemin nedeniyle ayakta dururken sendeleme, düşme olasılığı	1
Hareket etme serbestliği çok sınırlanmış ve/veya yükün ağırlık merkezinin değişken olması (örneğin hasta taşıma)	2

## EK – 4 Yük Taşıma için BAUA Tabloları

Tablo 4-a. Zaman Ağırlığı Belirleme

Kısa Mesafelerde çekme-itme veya sık sık durarak çekme-itme (Bir Seferde < 5 m)		Uzun Mesafelerde itme ve çekme (Bir seferde > 5 metre)	
Bir Günde Yapılan İş Sayısı	Zaman Ağırlığı	Bir Günde Toplam Mesafe	Zaman Ağırlığı
< 10	1	< 300 m	1
10 < ... < 40	2	300 m < ... < 1 km	2
40 < ... < 200	4	1 km < ... < 4 km	4
200 < ... < 500	6	4 km < ... < 8 km	6
500 < ... < 1000	8	8 km < ... < 10 km	8
> 1000	10	> 16 km	10
Örnek: Makineye takım veya parça takma, hastanede yemek dağıtma		Örnek: Konteyner yükleme - boşaltma, binada yuvarlanır parçalar üstünde mobilya taşıma, çöp bidonlarını boşaltma	

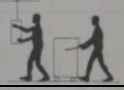
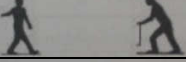


Tablo 4-b. Yardımcı Araçlar

Hareket Ettirilecek Kütle (Yuvarlanarak)	Yardımcı Araçlar				
	Yük Yardımcı Araçsız Yuvarlanıyor	El Arabası	Tekerlekli Sehpa (Yönlendirme Olanğı Yok)	Transpalet, Kas Gücüyle Çalışan Forklift	Manipülâtör
< 50 kg	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
50kg < ... < 100 kg	1	1	1	1	1
100kg < ... < 200 kg	1,5	2	2	1,5	2
200kg < ... < 300kg	2	4	3	2	4
300kg < ... < 400 kg	3		4	3	
400kg < ... < 600 kg	4		5	4	
600kg < ... < 1000kg	5			5	
<b>Kaydırarak</b>					
< 10 kg	1				
10kg < ... < 25 kg	2				
25 kg < ... < 50 kg	4				
>50 kg					

Tablo 4-c. Hareket Hızı

Konum Hassasiyeti	Hareket Hızı	
	Yavaş <0,8m/s	Hızlı 0,8-1,3m/s
<u>Önemsiz:</u> Hareket yolu keyfidir. Yük Yuvarlanabilir veya durması bir engelle sağlanır.	1	2
<u>Önemli:</u> Yükün yerleştirileceği yer kesin bellidir, buna uyulmalıdır. Hareket yolu bellidir, uyulmalıdır. Sık sık yön değiştirilir.	2	4

Tablo 4-d. Beden Konumu ve Uygulama Koşulları

<b>Beden Konumu</b>		
	Beden dik, herhangi bir dönme yok	1
	Üst gövde hafif öne eğik veya hafif dönmüş(Tek Yönlü Çekme)	2
	Hareket yönünde gövde fazla eğik, diz çökme, çömelme	4
	Eğilme ve dönme birlikte	6
<b>Uygulama Koşulları</b>		
<b>İyi:</b> Döşeme sabit, düz kaygan değil, kuru; eğim yok; engel yok, tekerlekler, makaralar kolay dönüyor, teker yataklarında aşınma yok		0
<b>Sınırlı:</b> Döşeme düz değil, kirli, yumuşakça; 2° kadar eğimli; etrafında dolaşılması gereken engeller var; tekerler, makaralar pek kolay dönmüyor; teker yataklarında aşınma var.		2
<b>Zor:</b> Sabit ve sağlam olmayan, kaba taş döşenmiş yol, çukurlar var, kirli; 2° - 5° eğim var; taşıma araçlarını harekete başlatabilmek için çok kuvvete gereksinim var; makaralar, tekerler kirli, zor dönüyor.		4
<b>Komplike, çok zor:</b> Yol üzerinde basamak, merdiven var; eğim 5° den fazla, Yukarıda verilen sınırlı ve zor sınıflandırma koşulları birlikte mevcut		8

# Bir çağrı merkezindeki bekleme sürelerinin kuyruk modelleri ile iyileştirilmesi

Gülşen AYDIN KESKİN, Murat ÇOLAK\*, Gülay KARANFİL KOSTAK

Kocaeli Üniversitesi Mühendislik Fakültesi, Endüstri Mühendisliği Bölümü, Kocaeli

Geliş Tarihi (Received Date): 29.05.2017

Kabul Tarihi (Accepted Date): 23.05.2018

## Özet

Hizmet sektörünün önemli rol oynamaya başladığı günümüzde çağrı merkezleri her alanda karşımıza çıkmaktadır. Bankalar başta olmak üzere hastaneler, teknik servisler, telekomünikasyon firmaları gibi pek çok yerde çağrı merkezleri etkin olarak kullanılmaktadır. Çağrı merkezleri pek çok hizmeti kolayca sağlamasına rağmen, arayan müşterilerin uzun süre beklemeleri memnuniyetsizliğe neden olmaktadır. Bu noktada, çağrı merkezleri müşterilerin bekleme sürelerini azaltmak için çeşitli yöntemler ve stratejiler uygulamakta ve sonuçlarını takip etmektedir. Bu makalede, bir çağrı merkezindeki bekleme sürelerini azaltarak müşteri memnuniyetini artırmak amaçlanmıştır. Çalışmada ilk olarak mevcut durum analizi ile çağrı merkezinde yapılan işlemler arasında en uzun süreli olanı tespit edilmiştir. Sonraki aşamada, kuyruktaki beklemleri azaltmak için bu işlemin sesli yanıtlama sisteminde, müşteriler tarafından gerçekleştirilmesi sağlanmıştır. Sonuç olarak, müşteri temsilcisine giden çağrılarda %5 oranında iyileşme ve kuyrukta bekleme sürelerinde de ortalama 6,84 sn azalma elde edilmiştir.

**Anahtar kelimeler:** Banka, bekleme süresi, çağrı merkezi, kuyruk modelleri, sesli yanıt sistemi, sim kart bloke kaldırma.

## Improvement of waiting times in a call center by queueing models

### Abstract

Nowadays, since the service sector plays an important role it is encountered with call centers in every area. In many areas such as banks, hospitals, technical services and telecommunication companies, call centers are used effectively. Although call centers provide many services easily, the long waiting times cause dissatisfaction. At this point,

Gülşen AYDIN KESKİN, gaydin@kocaeli.edu.tr, <http://orcid.org/0000-0001-6639-1882>

\* Murat ÇOLAK, colak.murat@kocaeli.edu.tr, <http://orcid.org/0000-0001-8226-8067>

Gülay KARANFİL KOSTAK, gulaykaranfil@gmail.com, <http://orcid.org/0000-0002-8413-0640>

*call centers perform a variety of methods and strategies and follow the results of them in order to reduce the customer waiting times. In this study, it is aimed to increase customer satisfaction by decreasing waiting times in a call center. Firstly, the existing status of the call center has been examined. Then, the most time-consuming operation among the calls was identified and provided that customers can complete this operation by themselves in the voice response system. As a result, calls to the customer representative have improved by 5% and waiting times in the queue have decreased by an average of 6.84 seconds.*

**Keywords:** *Bank, waiting time, call center, queuing models, interactive voice response, remove sim block.*

## 1. Giriş

Çağrı merkezleri, işletmelerin müşterileri ile doğrudan ilişki kurmalarını sağlayan, bilgi teknolojileri ile donatılmış, yeterli düzeyde hizmet sunabilen personeli bulunan ve müşteri memnuniyetini arttıran birimlerdir [1]. İlk çağrı merkezini kuran AT&T (American Telephone and Telegraph) işletmesi, telefon yoluyla müşterilerin işletmeye ulaşmasını sağlamış ve çağrı merkezi uygulaması ile müşteri şikâyetlerini dinleyerek çözümler geliştirmiştir [2]. Çağrı merkezlerinin en çok kullanıldığı alan olan bankalar, çağrı merkezlerini kar kaynağı olarak görmektedirler. Bankaların varlıklarının %90'ını gelen çağrılardan elde ettikleri Amerikan Bankalar Birliği tarafından açıklanmıştır [3].

Çağrı merkezlerindeki müşteri gelişlerinin bir kuyruk sistemi olarak ele alınması mümkündür. Sistemdeki müşterilerin bekleme sürelerinin artması memnuniyetsizliğe neden olmaktadır. Bu nedenle sistemde yapılacak iyileştirmeler yardımıyla bu bekleme sürelerinin azaltılması müşteri memnuniyetinin sağlanması açısından büyük önem taşımaktadır. Kuyruk problemlerinde kuyruktaki ve sistemdeki bekleme süresi ve müşteri sayısı gibi performans göstergeleri kullanılmaktadır. Bu göstergeler yardımıyla çağrı merkezlerinin performansı da değerlendirilebilir ve müşteri bekleme sürelerini azaltmak için çeşitli yöntemler geliştirilebilir.

Bu çalışmada, bir bankadaki çağrı merkezinde yapılan işlemler incelenmiş ve kayıt altına alınan işlemler içerisinde en çok yapılan sim kart bloke kaldırma işleminin müşteri temsilcisine bağlanılmadan sesli yanıtlama sisteminde müşterilerin kendileri tarafından tamamlanması amaçlanmıştır. Çalışmanın ilk aşamasında mevcut duruma ilişkin bekleme süreleri WinQSB programı ile hesaplanmıştır. İkinci aşamada, iyileştirme sonrası performans göstergeleri hesaplanarak karşılaştırma yapılmıştır.

Çalışma dört bölüme ayrılmıştır. İkinci bölümde kuyruk teorisi ve çağrı merkezleri ile ilgili kuyruk modellerinden bahsedildikten sonra çağrı merkezi ve kuyruk teorisi ile ilgili yapılmış olan çalışmaları içeren literatür taramasına yer verilmiştir. Bölüm 3'te çalışma kapsamında gerçekleştirilen uygulama sunulmuştur. Bölüm 4'te sonuç ve önerilere yer verilerek çalışma sonlandırılmıştır.

## 2. Kuyruk teorisi

Kuyruk teorisi hizmet almak isteyen müşterilerin sıraya girmesi, kuyruksuz beklemesi ve sırası gelince servisçilerden hizmet alması şeklinde gerçekleşen sürecin matematiksel olarak incelenmesi ile ilgilenmektedir. Bunun yanında, bu teori belirli performans göstergeleri yardımıyla servis sistemlerinin etkinliğini arttırmayı amaçlamaktadır. Kuyruk modelleri ile ilgili ilk çalışma danimarkalı mühendis Agner Krarup Erlang tarafından gerçekleştirilmiştir. Erlang çalışmasında telefon kullananların sayısı, konuşma süresi ve telefonun meşgul kaldığı süre üzerinde yoğunlaşmıştır. Telefon başına düşen müşteri sayısının poisson ve konuşma sürelerinin üstel dağılıma uyduğunu belirlemesi nedeniyle kuyruk teorisinin kurucusu olarak anılmaktadır [2].

Kuyruk sistemlerini özetlemek için (a/b/c) : (d/e/f) notasyonu kullanılmaktadır. Notasyonun ilk üç elemanı (a/b/c), 1953 yılında D. G. Kendall tarafından önerilmiştir ve literatürde Kendall notasyonu olarak bilinmektedir. Daha sonra, notasyona 1966 yılında d ve e sembolleri A. M. Lee tarafından ilave edilmiştir. Son olarak, notasyon 1968 yılında Hamdy A. Taha tarafından f sembolü de eklenerek son halini almıştır. Bu nedenle kuyruk sistemlerine ilişkin bu gösterim Kendall-Lee-Taha notasyonu olarak ifade edilmektedir. Bu notasyondaki sembollerin anlamları ve bu sembollere ilişkin açıklamalar aşağıda sunulmuştur [4]:

a = Geliş dağılımı

b = Gidiş (Hizmet Süresi) dağılımı

c = Paralel servisçi sayısı ( c= 1,2, ... , ∞ )

d = Kuyruk disiplini

e = Sistemde izin verilen maksimum sayı ( Kuyruk + Servisçi)

f = İstek kaynağının büyüklüğü

Burada geliş ve gidiş dağılımları (a ve b) aşağıdaki sembollerle ifade edilmektedir.

M = Markov veya Poisson geliş ve gidiş dağılımı

D = Sabit gelişler arası veya servis süresi

E<sub>k</sub> = Sürenin Erlang veya Gamma dağılımı

GI = Gelişler arası sürenin genel dağılımı

G = Hizmet süresinin genel dağılımı

Diğer taraftan, (d) sembolü ile belirtilen kuyruk disiplini ilk gelen ilk hizmet görür (FIFO), son gelen ilk hizmet görür (LIFO), rastgele sırada hizmet görme (SIRO) ve genel disiplin (GD) olmak üzere 4 farklı şekilde ifade edilmektedir.

Kuyruk sistemlerinde en yaygın olarak kullanılan performans ölçütleri aşağıda verilmiştir:

P<sub>n</sub> = Sistemde n tane müşteri olma olasılığı

L<sub>s</sub> = Sistemdeki beklenen müşteri sayısı

L<sub>q</sub> = Kuyruktaki beklenen müşteri sayısı

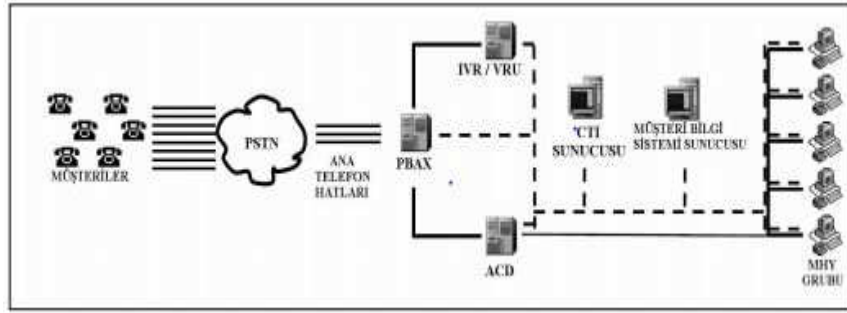
W<sub>s</sub> = Sistemdeki beklenen bekleme süresi

W<sub>q</sub> = Kuyruktaki beklenen bekleme süresi



### 2.1. Çağrı merkezlerinde kuyruk modelleri

Müşterilerden gelen aramalarının cevaplandığı çağrı merkezlerini bir kuyruk sistemi olarak ele almak mümkündür. Müşteriler çağrı merkezlerini rastgele bir şekilde aramaktadır. Arayacak müşteri sayısı sonsuz olduğu için çağrı merkezlerinde geliş kaynağı sınırsızdır. Kuyruk disiplininin ilk gelen ilk hizmet görür şeklinde olduğu çağrı merkezlerinde paralel şekilde aynı hizmeti veren çok kanallı servisçiler bulunmaktadır. Bunun yanında, müşteri gelişlerinin  $\lambda$  ortalama ile poisson dağılımına ve servis sürelerinin ise  $\mu$  parametrelili üstel dağılıma uyduğu kabul edilmektedir. Sisteme gelen müşteriler uzunluğu sınırsız olan tek bir kuyruk oluştururlar [5]. Çağrı merkezlerinin genel yapısı ve kullanılan teknolojilere ilişkin temsili gösterim Şekil 1’de verilmiştir [6].



Şekil 1. Çağrı merkezlerinin genel yapısı [6].

Sistemde  $c$  tane servisçinin bulunduğu ve kuyruktaki müşteri sayısının  $n$  olduğu düşünüldüğünde kuyruktaki beklemenin olmaması için geliş hızının servis hızından küçük olması gerekmektedir. Aksi takdirde, kuyruktaki bekleme süreleri kaçınılmaz olacaktır. Çağrı merkezleri ile ilgili şikayetlerin büyük çoğunluğu kuyruktaki bekleme sürelerinin uzun olmasından kaynaklanmaktadır [5]. Müşteri memnuniyeti ve hizmet kalitesinin sağlanması için bu bekleme sürelerinin azaltılması büyük önem taşımaktadır.

Çağrı merkezlerinde sistem; çağrının gelmesi, sırada beklemesi ve servisçi tarafından cevaplanması şeklinde işlemektedir. Çağrı merkezleri M/M/N kuyruk sistemi veya Erlang C modeli yardımıyla modellenmektedir. Erlang C modeline göre gelişler poisson dağılımına, servis süreleri ise üstel dağılıma uymaktadır. Diğer taraftan, Erlang C modelinin çağrı merkezleri için tartışmaya açık bazı varsayımları bulunmaktadır. Model, çağrıların belirli bir oranla geldiğini ve üstel dağılıma uyan servis süreleri ile istatistiksel olarak özdeş belirli sayıda servisçi tarafından karşılandığını varsaymaktadır. En önemlisi, model müşterilerin telefonu kapatmaksızın gerektiği kadar beklediğini varsaymaktadır. Bu modelin yaygın bir şekilde kullanılmasına rağmen tartışılan yönleri olması nedeniyle alternatif kuyruk modellerinin ve sezgisellerin kullanılması üzerinde çalışılmıştır [7].

Bir çağrı merkezinde servisçi sayısı ile müşteri sayısını eşit tutarak gecikmeleri ortadan kaldırmak mümkün olabilir. Bu durumda, Erlang B formülü ilgili M/M/N/N kuyruk sistemi için meşgul sinyali olasılığını ifade etmektedir. Böyle bir sistemde, kuyruk yoktur ve erişilebilirlik sadece meşgul sinyali ile karşılaşılan müşteri sayısı ile ölçülmektedir [8].

Erlang C modeline en iyi alternatif olarak müşterinin vazgeçmesine izin veren Erlang A modeli görülmektedir. Erlang A modeli M/M/N+M notasyonu ile gösterilmektedir. Bu modelde +M ile gösterilen üstel dağılan müşterinin kuyruktan ayrılmak için bekleme süresini ifade etmektedir. Erlang A modeli, Erlang C ve Erlang B modelleri arasında bir ara değer sağlamaktadır [9].

## 2.2. Literatür taraması

Kuyrukta bekleme, hizmet işletmelerinde sıklıkla ortaya çıkan bir durumdur. Beklemelerin zaman alıcı ve fiziksel olarak rahatsız edici olması nedeniyle hizmet sektöründe istenmeyen bir durum olarak değerlendirilmektedir. Hizmet sektöründe faaliyet gösteren işletmelerin tamamında, süreçlerin bazı aşamalarında bekleme sorunu oluşmaktadır. Müşteriler, havayolu işletmelerinde, süpermarketlerde, restoranlarda, bankalarda ve daha birçok hizmet işletmesinde bekleme durumuyla karşılaşmaktadırlar. Kuyruklar, işletmeye gerçekleşen giriş sayısının, işletme kapasitesinden fazla olması durumunda oluşmaktadır. Çağrı merkezleri de kuyruk probleminin yaşandığı sistemler olarak karşımıza çıkmaktadır. Literatürde çağrı merkezleri ve kuyruk sistemleri ile ilgili birçok çalışma bulunmaktadır. Bunlardan bazıları aşağıda kısaca özetlenmiştir:

Van Buuren vd. [10], acil servis çağrı merkezleri için üç kesikli olay simülasyon modeli sunmuş ve bunları karşılaştırmışlardır. Bu simülasyon modelleri acil servis çağrı merkezleri için yeni bir bakış açısı sağlamış ve kapasite ve işgücü planlamasında kullanılabilirliği görülmüştür. Legros vd. [11], gelen aramayı giden çağrıya dönüştürme olanağı sağlayan bir geri arama seçeneği olan bir çağrı merkezi modeli için sistemin performansını değerlendiren bir markov zinciri metodu geliştirmişlerdir. Ramasamy vd. [12], makalelerinde sabit durumdaki müşteri sayısının analizini yaparak iki kuyruk disiplini birlikte kullanmışlar ve müşterilerin sistemdeki gerçek bekleme sürelerini sunmuşlardır. De Souza vd. [13], çoklu öncelik sınıfları ile sistemleri ve bekleyen müşteriler için bir kuyruğu analiz etmek amacıyla bilinen hiperküp modelini genişletmişlerdir. Daha sonra, bu yaklaşımın Brezilyada bir acil servise uygulanmasından elde edilen sayısal sonuçları incelemişlerdir. Ionnani vd. [14], servisçi rezervasyonu ile işlem yapan acil servisleri analiz etmek için bir kesme hiperküp kuyruk modeli önermişlerdir. Lin vd. [15], tahmin edici yolcu bilgi sistemi yardımıyla sınır geçişi gecikmesini tahmin etmek için çok kanallı kuyruk modellerini geliştirmişlerdir. Aktekin [16], girdi dağılımlarının belirsizliği ve bunların çağrı merkezi yönetimi üzerindeki etkilerini konu alan çalışmalarda yetersizliği gidermeyi hedeflemiştir. Bu amaçla çağrı merkezi hizmet dağılımı davranışını Bayesian parametrik ve yarı parametrik karma modelleri yardımıyla analiz etmiştir. Yıldız ve Arslan [17], kuyruk modeli yardımıyla Düzce üniversitesi merkez yemekhanesinde kuyrukta bekleme sürelerini incelemişler ve sistemin ortalama doluluk oranını %45 olarak belirlemişlerdir. De Lange vd. [18], bir havaalanındaki güvenlik kuyruğunda sanal kuyruk oluşturarak yolcu varışlarını simüle etmişlerdir. Kokkinou ve Cranage [19], çalışmalarında bir hizmet sunum sürecinde self servis teknolojisi kullanımının hem bekleme sürelerini azaltıp, hem de hizmet düzeyini iyileştirebilmesini test etmişlerdir. Ramachandran vd. [20], bir bankadaki bekleme sürelerini Anova ile analiz ederek, bu süreleri minimize etmeye yönelik sistem yapısı üzerinde önerilerde bulunmuşlardır. Hao ve Yifei [21], bir bankadaki kuyruklarla ilgili problemler üzerinde çalışarak, servis sağlayıcılar için çeşitli zamanlardaki gerekli servis düzeyini tespit etmişlerdir. Robbins ve Harrison [22], çağrı hacminin önemli düzeyde değişkenlik ve belirsizlik gösterdiği durumda problemi karma tamsayı bir stokastik model şeklinde formüle ederek teknik destek servisini dış kaynak olarak kullanıp çözmeyi amaçlamışlardır. Landon vd. [23], yoğunlukla bireysel

reklamlarla bağlantılı olarak çağrı merkezi gelişlerinin analizinde meydana gelen sorunlar üzerinde tartışmışlardır. Bu durumu bir kayıp veri problemi olarak ele almışlar ve Bayes analizi için bir veri artırma algoritması geliştirip performansını değerlendirmişlerdir. Özdağoğlu vd. [24], bir hastanenin acil servis birimindeki hastaları çok kanallı kuyruk modeline uygun olarak simüle etmişlerdir. Jolai vd. [25], bir e-mail bağlantı merkezini hatalarla birlikte sonlu kaynak kesikli zaman kuyruk sistemi olarak ele almışlar ve sisteme ilişkin bazı performans ölçütlerini sunmuşlardır. Singer ve Donoso [26], bir ambulans servisini ana operasyon parametreleri ve stratejik karar değişkenleri açısından tanımlayıp, kuyruk teorisi yardımıyla hasta ve yönetici için anahtar performans göstergelerini hesaplamışlardır. Ertogral ve Bamuqabel [27], bir yerel telekomünikasyon şirketinin Arapça ve İngilizce olarak hizmet veren çağrı merkezinde optimum personel çizelgelerinin belirlenmesi için kapsamlı bir metodoloji ortaya koymuşlardır. Çalışmanın ilk aşamasında bir hafta boyunca her saat için gereksinimleri belirlemek amacıyla veri analizi, kuyruk yaklaşımı ve simülasyon modelinden yararlanmışlardır. İkinci aşamada ise optimizasyon modelleri yardımıyla çizelgeleme yapmışlardır. Çevik ve Yazgan [28], bir banka sisteminde kuyruk modeli yardımıyla müşteri bekleme sürelerini analiz etmişler ve sistemin ortalama doluluk oranını %17,86 olarak hesaplamışlardır. Pardo ve Fuente [29], kuyruktaki bekleme sürelerini ortadan kaldırılıp müşteri memnuniyetini arttırmak doğrultusunda çalışmalarında sonlu kapasiteli kuyruk modelini kullanarak önce fuzzy sonlu kapasiteli kuyruk modelini geliştirmişler ve böylece beklenen müşteri memnuniyetini belirlemişlerdir.

### 3. Çağrı merkezi uygulama çalışması

Bu çalışma bir bankadaki çağrı merkezinde gerçekleştirilmiştir. Çağrı merkezindeki ana problem, müşterilerin kuyruktaki bekleme sürelerinin uzun olmasından kaynaklanan müşteri şikâyetleridir. Kuyruktaki bekleme sürelerini azaltmak için müşteri temsilcisinin yapmakta olduğu işlemler incelenmiş ve bekleme oranı en yüksek olan işlem tespit edilerek müşterilerin bu işlemi sesli yanıtlama sisteminde (IVR) yapmalarını hedeflenmiştir. Daha sonra yeni durumdaki kuyrukta bekleme süresi kontrol edilerek, iyileştirme oranları belirlenmiş ve sonuçlar paylaşılmıştır.

#### 3.1. Mevcut durum

Çalışmanın yapıldığı bankada işlemlerin yapılabildiği 4 farklı sesli yanıtlama sistemi (IVR) bulunmaktadır. Bunlar;

- Bireysel müşterilere hizmet veren IVR,
- Kurumsal müşterilere hizmet veren IVR,
- Şubesiz bankacılık hizmeti alan müşterilere hizmet veren IVR,
- Şube içerisindeki telefondan arayan müşterilere hizmet veren IVR'dır [30].

Müşteriler bütün IVR'lerden kendileri işlem yapabildikleri gibi müşteri temsilcisine aktarılarak da işlem yapabilmektedirler. Müşteri temsilcileri, sim bloke kaldırma, hesap özeti gönderimi, şifre işlemi gibi 200'den fazla farklı işlem ile müşterilere hizmet vermektedir. Çağrı merkezinde müşteriler sesli yanıtlama sisteminde yapmak istedikleri işleme göre kredi kartı, bankacılık işlemleri gibi 41 farklı kuyruğa yönlendirilmektedir. Her kuyruğa tanımlı müşteri temsilcileri olduğu gibi kuyruk yoğunluğuna göre müşteri temsilcileri tüm kuyruklara hizmet verebilmektedir. Makalede, Eylül-Ekim ayları boyunca elde edilen çağrı merkezi verileri dikkate alınmıştır. 2 aylık süre boyunca çağrı

merkezinin en yoğun saatleri olan 09:00 ile 00:00 saatleri arasında gelen çağrı adetleri ortalaması Tablo 1’de verilmiştir:

Tablo 1. Müşteri temsilcisine bağlanmak için gelen ortalama çağrı sayısı.

Saat Aralığı	Ortalama müşteri gelişleri	Saat Aralığı	Ortalama müşteri gelişleri	Saat Aralığı	Ortalama müşteri gelişleri
09:00-10:00	3308	14:00-15:00	5823	19:00-20:00	2624
10:00-11:00	4909	15:00-16:00	5539	20:00-21:00	2276
11:00-12:00	5349	16:00-17:00	5143	21:00-22:00	1945
12:00-13:00	4791	17:00-18:00	3846	22:00-23:00	1525
13:00-14:00	4867	18:00-19:00	2871	23:00-00:00	1109

Çağrı merkezindeki kuyruklarda hizmet veren ve saatlere göre değişiklik gösteren 800-850 arası müşteri temsilcisi bulunmaktadır. Bu müşteri temsilcileri; çağrıları cevaplama, dış arama ile satış yapma, şubelerden gelen aramaları cevaplama ve iletilen müşteri sorunlarını çözümlene gibi işlemler yapmaktadır. Müşteri gelişlerinin poisson dağılımına uygunluğunu test etmek için bir saatlik müşteri gelişleri detaylı olarak gözlemlenmiştir. Bir saatlik süre içinde 10 dakika boyunca her bir dakikada 23, 10 dakika boyunca her bir dakikada 26, 14 dakika boyunca her bir dakikada 28, 6 dakika boyunca her bir dakikada 29, 11 dakika boyunca her bir dakikada 32, 3 dakika boyunca her bir dakikada 37 ve 6 dakika boyunca her bir dakikada 42 müşteri gelmiştir. Bu duruma ilişkin veriler Tablo 2’de gösterilmektedir:

Tablo 2. Müşteri gelişleri dağılımı.

Müşteri geliş	Sıklık (dk)
23	10
26	10
28	14
29	6
32	11
37	3
42	6
Toplam	60

Tablo 2’deki veriler EasyFit programı ile %5 önem düzeyinde test edilmiş ve p değerinin 0,09811 olduğu görülmüştür. Bundan dolayı müşteri gelişlerinin  $\lambda= 29,517$  ortalaması ile poisson dağılımına uygun olduğu belirlenmiştir. 2 aylık inceleme süresi boyunca çağrı merkezinde hizmet veren müşteri temsilcisi sayıları Tablo 3’te verilmiştir:

Tablo 3. Çağrı karşılayan müşteri temsilcisi sayısı.

Saat Aralığı	Müşteri Temsilcisi Sayısı	Saat Aralığı	Müşteri Temsilcisi Sayısı	Saat Aralığı	Müşteri Temsilcisi Sayısı
09:00-10:00	242	14:00-15:00	317	19:00-20:00	141
10:00-11:00	272	15:00-16:00	336	20:00-21:00	116
11:00-12:00	294	16:00-17:00	333	21:00-22:00	98
12:00-13:00	301	17:00-18:00	324	22:00-23:00	84
13:00-14:00	310	18:00-19:00	181	23:00-00:00	73

Müşteri temsilcilerinin ortalama hizmet verme süresi her bir saat aralığı için saniye olarak Tablo 4'te verilmiştir:

Tablo 4. Müşteri başına ortalama hizmet süresi (sn).

Saat Aralığı	Müşteri başına ortalama hizmet süresi (sn)	Saat başına hizmet verilen ortalama müşteri sayısı	Saat Aralığı	Müşteri başına ortalama hizmet süresi (sn)	Saat başına hizmet verilen ortalama müşteri sayısı
09:00-10:00	200	18	17:00-18:00	200	18
10:00-11:00	212	17	18:00-19:00	200	18
11:00-12:00	212	17	19:00-20:00	200	18
12:00-13:00	212	17	20:00-21:00	212	17
13:00-14:00	212	17	21:00-22:00	212	17
14:00-15:00	212	17	22:00-23:00	212	17
15:00-16:00	212	17	23:00-00:00	200	18
16:00-17:00	212	17			

Çağrı merkezinde yapılan tüm işlemlere ilişkin toplam ve yüzde değerleri Tablo 5'te verilmiştir:

Tablo 5. Çağrı merkezinde yapılan işlemler ve yüzdeleri.

Yapılan işlem	Toplam	Oran	Yapılan işlem	Toplam	Oran	Yapılan işlem	Toplam	Oran
SIM Kart Bloke Kaldırma	268582	0,20	Kredi Kartı Limit Değişikliği	22979	0,02	Hesap Kapatma Talebi	11794	0,01
Ön Onaylı Limit Listeleme	143830	0,11	Şifre İptal	22888	0,02	Ek kart Başvuru	10123	0,01
AA Yeni Kayıt Ekleme	119755	0,09	Adres Güncelleme	22465	0,02	AA İşlemler	10003	0,01
Gelir Beyanı	118842	0,09	Kart Hizmetleri Hesap Kesim Tarihi Değişikliği	21594	0,02	Otomatik Fatura Ödeme Talimatı İptali	9771	0,01
Kredi Kart Asıl Başvuru	99618	0,08	Esnek Hesap Ön Onaylı Limit İşlemleri	20123	0,02	Karta Hesap Bağlama - Çıkarma	9704	0,01

Tablo 5. (Devamı).

E-posta Ekleme	71806	0,05	E-posta Güncelleme	12760	0,01	Kart / Program / Özellik İşlemleri Kart Değiştir	7943	0,01
Kart Hizmetleri E-Hesap Özeti	49453	0,04	Harcama Taksitlendirme Talimatı	12341	0,01	Adres Silme	7356	0,01
Adres Ekleme	45368	0,03	Kredilerim Taksit Ödeme	12333	0,01	Şifre Aktivasyonu	7276	0,01
Tanımlı Gönderi Güncelleme	41789	0,03	Kendi Kredi Kartım Borç Ödeme	12178	0,01	Diğer 200 İşlem	87348	0,07
Kredi Kartı Otomatik Limit Artışı Talimatı	33197	0,03						

Tablo 5 detaylı incelendiğinde, çağrı merkezinde müşteri temsilcisi aracılığı ile yapılan işlemler içerisinde %20'lik oran ile sim kart bloke kaldırma işleminin ilk sırada yer aldığı görülmektedir. Bu nedenle makalede, çağrı merkezine gelen müşterilerin her bir saat aralığında kuyrukta ortalama bekleme süreleri incelenerek bu sürenin azaltılması için en yüksek işlem oranına sahip olan sim kart bloke kaldırma işleminin IVR'dan self servis olarak yapılmasına yönelik bir çalışma gerçekleştirilmiştir. Çağrı merkezindeki müşterilerin bekleme sürelerinin hesaplanması için WinQSB programı kullanılmıştır. Çağrı merkezi, üstel servis zamanlı “çok kanallı” modele benzemektedir. Bu modelin varsayımları aşağıdaki gibidir:

- Sisteme gelişler rassaldır ve poisson dağılımına uyar.
- Hizmet sürelerinin dağılımı üstel dağılımı gösterir.
- Genel servis disiplinine sahiptir.
- Sistemin davranışı zamanla değişmez.

M/M/228: GD şeklinde gösterilen modelin verileri aşağıdaki gibidir. Bu veriler ele alınan saat dilimi için ortalama müşteri gelişleri, hizmet verilen müşteri sayısı ve müşteri temsilcisi sayısı değerlerinin ortalamaları alınarak elde edilmiştir.

$\lambda$ = Ortalama geliş oranı: 3728 müşteri/saat

$\mu$ = Ortalama servis oranı: 17 müşteri/saat

c= Kanal sayısı: 228

Program çalıştırdıktan sonra kuyruktaki müşteri sayısı ve bekleme süreleri aşağıdaki gibi bulunmuştur.

$L_s$  : Sistemde Olması Beklenen Müşteri sayısı; 227,58

$L_q$  : Kuyrukta Olması Beklenen Müşteri Sayısı; 8,82

$W_q$  : Kuyrukta Bekleme Süresi 0,0024 saat, (8,64 sn.)

$W_s$  : Sistemde Bekleme Süresi 0,0612 saat, (220,32 sn.)

Sim kart bloke kaldırma işlemi self servis olarak yapılmaya başlandıktan sonra sistemden elde edilen veriler analiz edilmiş ve ilgili çağrılarda yaklaşık %5 oranında

azalma olduğu görülmüştür. İyileştirme sonrası gelen çağrı sayısı Tablo 6’da sunulmaktadır.

Tablo 6. İyileştirme sonrası gelen çağrı sayısı.

Saat Aralığı	Ortalama Müşteri Gelişleri	Saat Aralığı	Ortalama Müşteri Gelişleri	Saat Aralığı	Ortalama Müşteri Gelişleri
09:00-10:00	3138	14:00-15:00	5653	19:00-20:00	2454
10:00-11:00	4739	15:00-16:00	5369	20:00-21:00	2106
11:00-12:00	5179	16:00-17:00	4973	21:00-22:00	1775
12:00-13:00	4621	17:00-18:00	3676	22:00-23:00	1355
13:00-14:00	4697	18:00-19:00	2701	23:00-00:00	939

İyileştirme sonrası yapılan inceleme süresince çalışan müşteri temsilcisi sayıları Tablo 7’de verilmektedir.

Tablo 7. İyileştirme sonrası çalışan müşteri temsilcisi sayısı.

Saat Aralığı	Müşteri Temsilcisi Sayısı	Saat Aralığı	Müşteri Temsilcisi Sayısı	Saat Aralığı	Müşteri Temsilcisi Sayısı
09:00-10:00	261	14:00-15:00	325	19:00-20:00	110
10:00-11:00	283	15:00-16:00	354	20:00-21:00	110
11:00-12:00	283	16:00-17:00	356	21:00-22:00	70
12:00-13:00	318	17:00-18:00	353	22:00-23:00	70
13:00-14:00	325	18:00-19:00	121	23:00-00:00	70

Yeni durumda çağrı merkezinde yapılan işlemlerin toplam ve yüzdeleri Tablo 8’de sunulmuştur. Bu tabloda görüldüğü gibi sim kart bloke kaldırma işleminin diğer işlemlere oranı %20’den %11’e düşürülmüştür.

Tablo 8. İyileştirme sonrası çağrı merkezinde yapılan işlemler ve yüzdeleri.

Yapılan İşlem	Toplam	Oran	Yapılan İşlem	Toplam	Oran
Ön Onaylı Limit Listeleme	15268	0,17	Şifre İptal	2453	0,03
SIM Kart Bloke Kaldırma	9375	0,11	E-Hesap Özeti	2257	0,03
Kredi Kart Asıl Başvuru	6106	0,07	Kredi Kartı Limit Artışı Talimatı	1942	0,02
Gelir Beyanı	5966	0,07	Kartsız Alışveriş Yetkisi	1868	0,02
AA Yeni Kayıt Ekleme	5652	0,06	Hesap Kesim Tarihi Değişikliği	1667	0,02
Bireysel İhtiyaç Kredisi Kullanımı	5062	0,06	Kredi Kartı Borç Ödeme	941	0,01

Tablo 8. (Devamı).

Kredi Kartı Asıl Kart Limit Değişikliği	4704	0,05	Kredilerim Taksit Ödeme	932	0,01
Adres Ekleme	3048	0,04	AA İşlemler	927	0,01
Tanımlı Gönderi Güncelleme	3039	0,04	Otomatik Fatura Ödeme Talimatı İptali	895	0,01
E-posta Ekleme	2796	0,03	E-posta Güncelleme	892	0,01
Diğer 205 işlem	11750	0,13			

Sistemdeki verilere göre 1 saatlik süre için müşteri temsilcilerinin müşterilere hizmet verme sürelerinde bir değişiklik gözlenmemiştir ve saatte ortalama 17 müşteriye hizmet verilmektedir. Toplanan tüm veriler sonucunda kuyruktaki bekleme sürelerinin değişimini gözlemlemek için WinQSB programı ile yeniden bir simülasyon çalışması yapılmıştır.

M/M/227: GD şeklinde gösterilen modelin verileri aşağıdaki gibidir;

$\lambda$ =Ortalama geliş oranı: 3558 müşteri/saat

$\mu$ =Ortalama servis oranı: 17 müşteri/saat

c= Kanal sayısı: 227

Program çalıştırdıktan sonra kuyruktaki müşteri sayısı ve bekleme süreleri aşağıdaki gibi elde edilmiştir.

$L_s$  : Sistemde Olması Beklenen Müşteri sayısı; 210,65

$L_q$  : Kuyrukta Olması Beklenen Müşteri Sayısı; 1,67

$W_q$  : Kuyrukta Bekleme Süresi 0,0005 saat, (1,8 sn.)

$W_s$  : Sistemde bekleme Süresi 0,0594 saat, (213,84 sn.)

Kuyruk sistemine ilişkin iyileştirme öncesi ve sonrası değerler ile iyileştirme oranları Tablo 9'da sunulmuştur.

Tablo 9. İyileştirme öncesi ve sonrası sonuçlar ile iyileştirme oranları

	İyileştirme Öncesi	İyileştirme Sonrası	İyileştirme (%)
Sistemde olması beklenen müşteri sayısı ( $L$ )	227,58	210,65	7,44
Kuyrukta olması beklenen müşteri sayısı ( $L_q$ )	8,82	1,67	81,06
Kuyrukta ortalama bekleme süresi ( $W_q$ )	8,64 sn	1,8 sn	79,16
Sistemde ortalama bekleme süresi ( $W_s$ )	220,32 sn	213,84 sn	2,94



Kuyrukta olması beklenen müşteri sayısı ve kuyrukta bekleme sürelerinde kayda değer bir iyileştirme sağlandığı görülmektedir. Müşteriler birçok farklı işlem sebebiyle çağrı merkezini aradıklarından sistemde olması beklenen müşteri sayısı ve sistemdeki bekleme sürelerinde daha az bir iyileştirme oranı elde edilmiştir.

#### 4. Sonuçlar ve öneriler

Bankalarda çağrı merkezine bağlanmadan önce müşteriler ihtiyaçlarına göre ilgili menüleri tuşlamakta ya da sesli olarak yapmak istedikleri işlemi ifade edebilmektedirler. Bu menülere ulaşıldığında IVR'lardan müşteri temsilcilerine aktarım yapılmakta ya da IVR'da müşteriler kendi kendilerine tuşlama yaparak işlemleri tamamlamaktadırlar. Müşteri temsilcisine aktarılan çağrıların azaltılması için IVR'da tamamlanabilecek işlemlerin müşteri temsilcisine gönderilmeden tamamlanması için çalışmalar yapılmaktadır.

Kuyruk ve bekleme kavramları pek çok çağrı Merkezinin ortak sorunudur. Bu sorunun tam olarak çözülmesi mümkün değildir. Bekleme süresinin tamamen sonlandırılması boşta kalan müşteri temsilcilerinin de sayısını artıracak için çağrı Merkezinin maliyetlerini artıracaktır. Bu durumda müşteri temsilcisi sayıları ve müşteri gelişleri arasında optimum bir ilişki kurulması gerekmektedir.

Uygulamanın yapıldığı çağrı merkezinde müşteri temsilcisine bağlanan müşteri sayılarının azaltılması için müşterilerin çağrı merkezinde yaptığı işlemler arasında en fazla olan işlemin IVR'da müşterilerin kendi kendilerine tamamlaması sağlanmıştır. Bu şekilde yapılan işlemler sayesinde müşteriler işlemlerini müşteri temsilcisine gitmeden kendi kendilerine tamamlayabilmektedir. Bu da hem müşteriler için hem de müşteri temsilcileri için zaman ve maliyet kazancı sağlamaktadır.

Bu makalede, sim kart bloke kaldırma işleminin self servis yapılması sağlanmıştır. Sonucunda müşteri gelişlerinin %5 oranında azalması sağlanmıştır. Müşterilerin sistemde bekleme süresi müşteri başına ortalama 6,48 sn, kuyrukta bekleme süresi müşteri başına ortalama 6,84 sn azalmıştır. Çağrı merkezindeki bekleme süreleri azaltıldıkça çağrılara bakan müşteri temsilcilerinin sayısı azaltılmış, bu müşteri temsilcilerinin kredi satışı ya da dış arama gibi farklı çağrılara yönlendirilmeleri mümkün olmuştur. Ayrıca farklı işlemlerin de IVR'dan tamamlanması için çalışmalar yapılabilir ve bekleme sürelerinin daha da azaltılması sağlanabilir.

#### Kaynaklar

- [1] Çiçek, E. ve Atılgan, K.Ö., Hizmet işletmelerinde çağrı merkezi ve bekleme hattı uygulamalarına tüketici odaklı bir yaklaşım, **Selçuk Üniversitesi Sosyal Ekonomik Araştırmalar Dergisi**, 81-102, (2012).
- [2] Türkoğlu, M., Müşteri Memnuniyeti geliştirmede çağrı merkezlerinin gelişimi için simülasyon bazlı bir modelleme çalışması, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, (2011).
- [3] Sarıyer, N., Banka çağrı merkezi pazarının bölümlendirilmesi-Yozgat il merkezi'nde bir uygulama, **ZKÜ Sosyal Bilimler Dergisi**, 3, 6, 149-162, (2007).

- [4] Taha, H.A., Yöneylem araştırması, Literatür Yayıncılık, 6. Basımdan Çeviri, (2000).
- [5] Sayın, M., Çağrı merkezi gelen çağrılarındaki bekleme süresinin azaltılması: akıllı dış arama uygulaması, **Akademik Bilişim Konferansı**, Antalya, (2013).
- [6] Erdaş, S.E., Çağrı merkezlerinde işgücü yönetimi ve bir simülasyon uygulaması, Yüksek Lisans Tezi, Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü, Sosyal Bilimler Enstitüsü, Kocaeli, (2009).
- [7] Robbins, T.R., Medeiros, D.J. ve Harrison, T.P., Does the Erlang C model fit in real call centers?, **Winter Simulation Conference**, Baltimore, (2010).
- [8] Gans, N., Koole, G. ve Mandelbaum, A., telephone call centers: tutorial, review, and research prospects, **Manufacturing & Service Operations Management**, 5, 2, 79-141, (2003).
- [9] Brown, L., Gans, N., Mandelbaum, A., Sakov, A., Shen, H., Zeltyn, S. ve Zhao, L., Statistical analysis of a telephone call center: a queueing-science perspective, **Journal of the American Statistical Association**, 100, 469, 36-50, (2005).
- [10] Van Buuren, M., Jan Kommer, G., Van der Mei, R. ve Bhulai, S, EMS call center models with and without function differentiation: A comparison, **Operations Research for Health Care**, 12, 16-28, (2017).
- [11] Legros, B., Jouini, O. ve Koole, G., Optimal scheduling in call centers with a callback option, **Performance Evaluation**, 95, 1-40, (2016).
- [12] Ramasamy, S., Daman, O.A. ve Sani, S., An M/G/2 queue where customers are served subject to a minimum violation of FCFS queue discipline, **European Journal of Operational Research**, 240, 140-146, (2015).
- [13] De Souza, R.M., Morabito, R., Chiyoshi, F.Y. ve Iannoni, A.P., Incorporating priorities for waiting customers in the hypercube queueing model with application to an emergency medical service system in Brazil, **European Journal of Operational Research**, 242, 274-285, (2015).
- [14] Iannoni, A.P., Chiyoshi, F. ve Morabito, R., A spatially distributed queueing model considering dispatching policies with server reservation, **Transportation Research Part E**, 75, 49-66, (2015).
- [15] Lin, L., Wang, Q. ve Sadek, A.W., Border crossing delay prediction using transient multi-server queueing models, **Transportation Research Part A**, 64, 65-91, (2014).
- [16] Aktekin, T., Call center service process analysis: Bayesian parametric and semi-parametric mixture modeling, **European Journal of Operational Research**, 234, 709-719, (2014).
- [17] Yıldız, M.S. ve Arslan, H.M., Bekleme hattı modeliyle servis sisteminin analizi: düzce üniversitesi merkez yemekhanesi örneği, **Yönetim ve Ekonomi Araştırmaları Dergisi**, 21, 169-184, (2013).
- [18] De Lange, R., SamoiloVIC, I. ve Van der Rhee, B., Virtual queueing at airport security lanes, **European Journal of Operational Research**, 225, 1, 153-165, (2013).
- [19] Kokkinou, A. ve Cranage, D.A., Using self-service technology to reduce customer waiting times, **International Journal of Hospitality Management**, 33, 435-445, (2013).
- [20] Ramachandran, A., Chidambaram, V., Swaminathan, V. ve Kesavan, S., A pragmatic study on waiting line strategies of an indian private sector bank, **Journal of Applied Economic Sciences**, 8, 4, 405-415, (2013).
- [21] Hao, T. ve Yifei, T., Study on queueing system optimization of bank based on BPR, **Procedia Environmental Sciences**, 10, A, 640-646, (2011).

- [22] Robbins, T.R. ve Harrison, T.P., A stochastic programming model for scheduling call centers with global Service Level Aggrements, **European Journal of Operational Research**, 207, 1608-1619, (2010).
- [23] Landon, J., Ruggeri, F., Soyer, R. ve Tarimcilar, M.M., Modeling latent sources in call center arrival data, **European Journal of Operational Research**, 204, 597-603, (2010).
- [24] Özdağoğlu, A., Yalçinkaya, Ö. ve Özdağoğlu, G., Ege bölgesi'ndeki bir araştırma ve uygulama hastanesinde acil hasta verilerinin simüle edilerek analizi, **İstanbul Ticaret Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi**, 8, 16, 61-73, (2009).
- [25] Jolai, F., Asadzadeh, S.M. ve Taghizadeh, M.R., Performance estimation of an email contact center by a finite source discrete time Geo/Geo/1 queue with disasters, **Computers & Industrial Engineering**, 55, 543-556, (2008).
- [26] Singer, M. ve Donoso, P., Assessing an ambulance service with queuing theory, **Computers & Industrial Engineering**, 35, 2549-2560, (2008).
- [27] Ertogral, K. ve Bamuqabel, B., Developing staff schedules for a bilingual telecommunication call center with flexible workers, **Computers & Industrial Engineering**, 54, 118-127, (2008).
- [28] Çevik, O. ve Yazgan, A.E., Hizmet üreten bir sistemin bekleme hattı (kuyruk) modeli ile etkinliğinin ölçülmesi, **Niğde Üniversitesi İktisadi ve İdari Bilimler Fakültesi Dergisi**, 1, 2, 119-128, (2008).
- [29] Pardo, M.J. ve De la Fuente, D., Design of a fuzzy finite capacity queuing model based on the degree of customer satisfaction: Analysis and fuzzy optimization, **Fuzzy Sets and Systems**, 159, 3313-3332, (2008).
- [30] Karanfil Kostak, G., Çağrı merkezi bekleme süresinin kuyruk modelleri ile incelenmesi ve iyileştirilmesi, Yüksek Lisans Tezi, Kocaeli Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kocaeli, (2016).

# Fonksiyonel derecelendirilmiş ortotropik bir kirişin statik ve titreşim davranışlarının incelenmesi

Şeref Doğuşcan AKBAŞ\*

Bursa Teknik Üniversitesi, İnşaat Mühendisliği Bölümü, Yıldırım, Bursa.

Geliş Tarihi (Received Date): 23.06.2017  
Kabul Tarihi (Accepted Date): 06.10.2017

## Özet

Bu çalışmada, fonksiyonel derecelendirilmiş konsol bir kirişin statik ve serbest titreşim davranışları ortotropik malzeme modeli kullanılarak incelenmiştir. Fonksiyonel derecelendirilmiş kirişin incelenmesinde düzlem parçalı sürekli ortam modeli kullanılmış olup, sonlu elemanlar yöntemi uygulanmıştır. Probleme ait yönetici denklemleri, virtüel yer değiştirmeler prensibi ile elde edilmiştir. Kirişin malzeme özellikleri, kiriş yüksekliği boyunca belli bir fonksiyona bağlı olarak belirlenmiştir. Ele alınan kirişin boyutları, levha modeli olacak biçimde seçilerek düzlem gerilme problemi uygulanmıştır. Söz konusu problemin, sonlu elemanlar formülasyonları elde edilip, sonlu eleman çözümü için MATLAB programında algoritma ve program yazılarak sonuçlar elde edilmiştir. Ele alınan çalışmada, farklı malzeme dağılımlarının, kirişin statik ve titreşim davranışına olan etkileri incelenmiştir. Değişik malzeme dağılımlarına göre, en büyük yer değiştirmeler ve doğal frekanslar elde edilip, yorumlanmıştır.

**Anahtar kelimeler:** Fonksiyonel derecelendirilmiş malzeme, düzlem gerilme problemi, sonlu elemanlar yöntemi, statik analiz, titreşim analizi.

## Investigation of static and vibration behaviors of a functionally graded orthotropic beam

### Abstract

In this paper, static and vibration behaviors of a functionally graded orthotropic beam are investigated. In the solution of the functionally graded beam, plane piecewise solid continua model and finite element method is used. The governing equations of the problems are obtained by using the virtual displacement principle. Material properties

\* Şeref Doğuşcan AKBAŞ, serefda@yahoo.com, <http://orcid.org/0000-0001-5327-3406>

*of functionally graded beam vary across the height direction. With the dimensions of the functionally graded beam are assumed as plane model and the plane stress problem is implemented. In the solution of the finite element equations, MATLAB program is used. In the study, the effects of the different material distributions on the static and vibration behaviors of the beam are investigated. The maximum static deflections and natural frequencies are obtained and discussed for different material parameters.*

**Keywords:** Functionally graded materials, plane stress problem, finite element method, static analysis, vibration analysis.

## 1. Giriş

Fonksiyonel derecelendirilmiş malzemeler, iki yada daha fazla farklı malzemelerin üstün özelliklerini birleştirerek daha dayanıklı bir malzeme oluşturulması amacıyla bir yapı içerisinde kademeli olarak değişmesiyle oluşturulan kompozit bir malzemedir. Fonksiyonel derecelendirilmiş malzemeler, 1984 yılında Japonya da bir uzay mekiği projesi sırasında, 10 mm den ince bir kesit için, 2000<sup>0</sup> K seviyesinde bir yüzey sıcaklığına ve 1000<sup>0</sup> K'lik bir sıcaklık aralığına dayanabilecek bir ısı bariyer malzemesi önerisi ile ortaya çıkmıştır. 1984 ten bu yana, fonksiyonel derecelendirilmiş malzemeler çok geniş çapta araştırılmaktadır. Genellikle, yüksek sıcaklığa maruz yapısal elemanlarda kullanılan fonksiyonel derecelendirilmiş malzemeler, metal ve seramik karışımı türü malzemeler ile oluşmaktadır. Bilindiği gibi, metallerin yüksek sıcaklıkta dayanımları ciddi oranlarla düştüğünden dolayı seramik ile kaplanarak, yüksek sıcaklığa karşı korunmuş olurlar. Fakat oluşturulan bu tip termal bariyer yapılarda, farklı sıcaklık genleşme katsayılarından dolayı, malzeme ara yüzeylerinde çatlak ve kırılmalar oluşmaktadır. Bu tür çatlak ve kırılmaları en aza indirmek amacıyla, malzemeler kademeli olarak dağıtılarak, yapı içinde heterojen bir oluşum elde edilir. Ani süresiz bölgeler yok edilerek, sıcaklık genleşme katsayıları arasındaki uyumsuzluklar en aza indirgenir ve bu bölgelerde oluşan ani kırılma ve çatlakların önlenmesini sağlanmış olur.

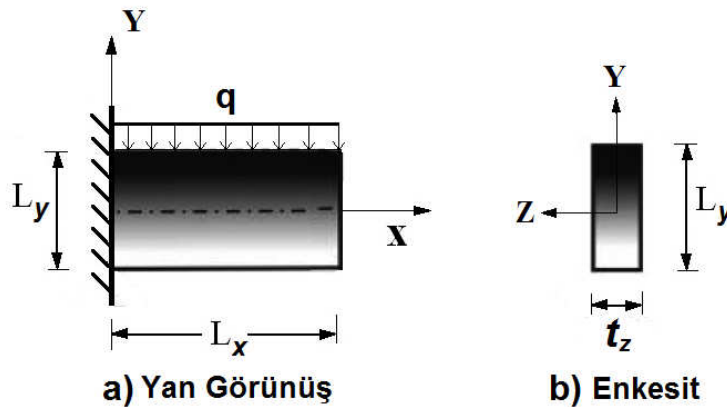
Son yıllarda fonksiyonel derecelendirilmiş yapılar ile ilgili yoğun çalışmalar yapılmaktadır. Fonksiyonel derecelendirilmiş kiriş ve levhaların statik ve titreşim davranışları ile ilgili çalışmalarda, belli bir çubuk, plak ve kabuk teorileri kullanılarak problemler ele alınmıştır. Fonksiyonel derecelendirilmiş kiriş ve levhalar ile ilgili çalışmalarda; Huang vd. [1] fonksiyonel derecelendirilmiş malzemelerin düzlem gerilme durumunda kırılma analizini çalışmışlardır. Ding vd. [2] fonksiyonel derecelendirilmiş anizotropik bir kirişin düzlem gerilme problemini analitik yöntemler ile incelemiştir. Huang vd. [3] anizotropik fonksiyonel derecelendirilmiş malzemelerin düzlem gerilme problemini manyetik etkiler için incelemiştir. Ke vd. [4] fonksiyonel derecelendirilmiş tabakalı yarı düzlemin sürtünmesiz kontak problemini araştırmışlardır. Zhang vd. [5] çatlak içeren fonksiyonel derecelendirilmiş sonsuz bir düzlemin düzlem olmayan kayma gerilmeleri altında davranışını incelemiştir. Lim vd. [6] fonksiyonel derecelendirilmiş dairesel kemerlerin sıcaklığa bağlı düzlemsel titreşimini iki boyutlu elastite teorisi ile incelemiştir. Yang vd. [7], homojen malzeme ile bağlı fonksiyonel derecelendirilmiş bir tabakanın tahribatsız oyuk tespiti için bir yarı analitik yöntem önermişlerdir. Zhang vd. [8] çatlak içeren fonksiyonel derecelendirilmiş bir tabakanın dinamik düzlem problemini incelemiştir. Kocatürk ve Akbaş [9,10] ile Akbaş ve Kocatürk [11] fonksiyonel derecelendirilmiş kirişlerin termal burkulma

sonrası davranışlarını incelemişleridir. Pan vd. [12] fonksiyonel derecelendirilmiş piezoelektrik ve piezomanyetik bir levhanın Schmidt yöntemi kullanarak kırılma analizini yapmışlardır. Kubair [13] dairesel boşluk içeren radyal yönde derecelendirilmiş bir panelin gerilme yığılması faktörlerini ile gerilme değişimlerini araştırmıştır. Akbaş [14-17] kenar çatlaklı fonksiyonel derecelendirilmiş kirişlerin dinamik ve geometrik doğrusal olmayan analizlerini incelemiştir. Li ve Hu [18] fonksiyonel derecelendirilmiş malzemeden yapılmış basit çerçevelerin geometrik doğrusal olmayan analizini yapmışlardır. Daouadji vd. [19] fonksiyonel derecelendirilmiş konsol bir kirişin düzlem gerilme problemini elastisite teorisi ile çözmüştür. Alibeigloo ve Liew [20] fonksiyonel derecelendirilmiş silindirik sandviç bir panelin serbest titreşimini üç boyutlu elastisite teorisi ile çözmüştür. Çömez [21] fonksiyonel derecelendirilmiş iki tabakalı bir kirişin analitik çözümünü yapmıştır. Liu vd. [22] fonksiyonel derecelendirilmiş malzeme ile kaplı yarı bir düzlemin dinamik stabilitesini incelemişleridir. Akbaş [23] aksenal olarak fonksiyonel derecelendirilmiş üç boyutlu kirişlerin burkulma sonrası analizini araştırmıştır. Yue vd. [24] fonksiyonel derecelendirilmiş elasto-manyetik konsol bir kirişin düzlem problem ile analitik olarak incelemiştir. Son yıllarda fonksiyonel derecelendirilmiş malzemelerin mekanik davranışları ile ilgili bir çok çalışma literatürde yer almıştır [25-41].

Bu çalışmada fonksiyonel derecelendirilmiş malzemeden yapılmış ortotropik bir konsol kirişin yayılı yüklemeye altında statik ile serbest titreşim davranışları incelenmiştir. Kiriş elemanı, levha olarak modellenmiş olup, düzlem parçalı sürekli ortam modeli kullanılmıştır. Probleme ait yönetici denklemleri, virtüel yer değiştirmeler prensibi ile elde edilmiş olup, problemin çözümünde sonlu elemanlar yöntemi kullanılmıştır. Farklı malzeme dağılımlarına göre statik ve titreşim davranışları elde edilmiş ve yorumlanmıştır.

## 2. Teori ve formülasyon

Düzen yayılı yük etkisi altında ( $q$ ), fonksiyonel derecelendirilmiş malzemeden yapılmış ortotrop konsol bir kiriş,  $X, Y, Z$  koordinat takımı ile birlikte şekil 1'de gösterilmiştir. Kirişin yatay ve düşey uzunlukları sırasıyla  $L_x$ ,  $L_y$ , kalınlığı ise  $t_z$  ile gösterilmiştir.



Şekil 1. Düzgün yayılı yük etkisi altında, fonksiyonel derecelendirilmiş konsol bir kiriş.  
a) Yan görünüş, b) Enkesit.

Malzeme dağılımı şekil 1 de görüldüğü üzere kiriş yüksekliği boyunca belli bir derecelendirmeye bağlı olarak değişmektedir. Bu çalışmada malzeme dağılımı, kiriş kalınlığı boyunca üstel bir fonksiyona bağlı olarak değişmektedir:

$$P(Y) = P_0 e^{\beta Y} \quad (1)$$

Burada  $P$  malzeme özelliklerini (Elastisite Modülü, Poisson oranı, yoğunluk vb.) göstermektedir.  $P_0$  kirişin orta yüzeyinin malzeme özellikleri,  $\beta$  ise fonksiyonel derecelendirme katsayısını göstermektedir. Eşitlik (1),  $Y=-h/2$  olduğunda alt malzeme özelliklerini ve  $Y=h/2$  olduğunda üst malzeme özelliklerini verir. Ayrıca,  $\beta=0$  olması durumunda, Eşitlik (1) e göre kiriş malzemesi homojen olmaktadır.

Ele alınan problem, düzlem parçalı sürekli ortam modeli ve sonlu elemanlar yöntemi kullanılarak çözülmüştür.

Düzlem elastisite problemi için hareket denklemleri izleyen şekilde verilmiştir:

$$\frac{\partial \sigma_{XX}}{\partial X} + \frac{\partial \sigma_{XY}}{\partial Y} + k_X = \rho(Y) \frac{\partial^2 u}{\partial t^2} \quad (2a)$$

$$\frac{\partial \sigma_{XY}}{\partial X} + \frac{\partial \sigma_{YY}}{\partial Y} + k_Y = \rho(Y) \frac{\partial^2 v}{\partial t^2} \quad (2b)$$

Burada  $\sigma_{XX}$ ,  $\sigma_{YY}$  sırasıyla  $X$  ve  $Y$  doğrultularındaki normal gerilmeler,  $\sigma_{XY}$  ise kayma gerilmesini göstermektedir.  $k_X$  ve  $k_Y$  sırasıyla  $X$  ve  $Y$  doğrultularındaki birim hacmin kütle kuvvetleridir.  $\rho(Y)$  kütle yoğunluğu olup, fonksiyonel derecelendirilmiş malzeme olması durumunda, eşitlik (1) e göre  $Y$  doğrultusunda derecelendirilmiştir.  $u$  ve  $v$  sırasıyla yatay ve düşey yer değiştirmeleri,  $t$  ise zamanı göstermektedir.

Probleme ait şekil değiştirme- yer değiştirme ilişkisi izleyen şekilde verilmiştir:

$$\varepsilon_{XX} = \frac{\partial u}{\partial X}, \quad \varepsilon_{YY} = \frac{\partial v}{\partial Y}, \quad 2\varepsilon_{XY} = \frac{\partial u}{\partial Y} + \frac{\partial v}{\partial X} \quad (3)$$

Burada  $\varepsilon_{XX}$ ,  $\varepsilon_{YY}$  sırasıyla  $X$  ve  $Y$  doğrultularındaki eksenel şekil değiştirmeleri,  $\varepsilon_{XY}$  ise açılmal şekil değiştirmeyi göstermektedir. Şekil değiştirme ile yer değiştirme arasındaki bağıntı, matris formda aşağıdaki gibi yazılır:

$$\begin{Bmatrix} \varepsilon_{XX} \\ \varepsilon_{YY} \\ 2\varepsilon_{XY} \end{Bmatrix} = \begin{bmatrix} \frac{\partial}{\partial X} & 0 \\ 0 & \frac{\partial}{\partial Y} \\ \frac{\partial}{\partial Y} & \frac{\partial}{\partial X} \end{bmatrix} \begin{Bmatrix} u \\ v \end{Bmatrix} \quad (4a)$$

$$\{\varepsilon\} = [D]\{d\} \quad (4b)$$

Burada  $[D]$  Şekil değiştirme ile yer değiştirmeler arasındaki diferansiyel operatör,  $\{d\}$  ise yer değiştirme vektörüdür.

Probleme ait bünye denklemleri izleyen şekilde verilmiştir.

$$\begin{Bmatrix} \sigma_{XX} \\ \sigma_{YY} \\ \sigma_{XY} \end{Bmatrix} = \begin{bmatrix} C_{11}(Y) & C_{12}(Y) & 0 \\ C_{12}(Y) & C_{22}(Y) & 0 \\ 0 & 0 & C_{66}(Y) \end{bmatrix} \begin{Bmatrix} \varepsilon_{XX} \\ \varepsilon_{YY} \\ 2\varepsilon_{XY} \end{Bmatrix} \quad (5a)$$

$$\{\sigma\} = [C]\{\varepsilon\} \quad (5b)$$

Burada  $[C]$  ortotropik malzeme için indirgenmiş bünye tansörü,  $C_{11}$ ,  $C_{12}$ ,  $C_{22}$ ,  $C_{66}$  fonksiyonel derecelendirilmiş ile ortotropik malzeme için indirgenmiş bünye tansör birleşenleri olup, değerleri düzlem gerilme hali için izleyen ifadelerde verilmiştir:

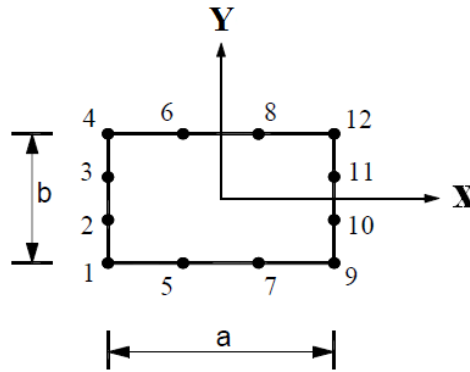
$$\begin{aligned} C_{11}(Y) &= \frac{E_{11}(Y)}{1 - \nu_{12}(Y)\nu_{21}(Y)}, & C_{22}(Y) &= \frac{E_{22}(Y)}{1 - \nu_{12}(Y)\nu_{21}(Y)} \\ C_{12}(Y) &= \nu_{21}(Y)C_{11}(Y) = \nu_{12}(Y)C_{22}(Y), & C_{66}(Y) &= G_{12}(Y) \end{aligned} \quad (6)$$

Burada  $E_{11}$ ,  $X$  doğrultusundaki Elastisite modülü,  $E_{22}$ ,  $Y$  doğrultusundaki Elastisite modülü,  $\nu_{12}$  ile  $\nu_{21}$   $X$ ,  $Y$  doğrultuları için Poisson oranı,  $G_{12}$   $XY$  düzlemindeki kayma modülüdür. Bünye tansör birleşenleri,  $Y$  koordinatının bir fonksiyonu olup, eşitlik (1) e göre derecelenmektedir.

Probleme ait yönetici denklemlerinin elde edilmesinde virtüel yer değiştirmeler prensibinden yararlanmıştır. Dinamik etkileri göz önüne alınarak, düzlem parçalı sürekli ortam modeli için virtüel iş izleyen şekilde verilmiştir:

$$\begin{aligned} t_z \int_A \left( \sigma_{XX} \delta \varepsilon_{XX} + 2\sigma_{XY} \delta \varepsilon_{XY} + \sigma_{YY} \delta \varepsilon_{YY} + \rho(Y) \ddot{u} \delta u + \rho(Y) \ddot{v} \delta v \right) dA \\ - t_z \int_S (r_X \delta u + r_Y \delta v) dS - t_z \int_A (k_X \delta u + k_Y \delta v) dA = 0 \end{aligned} \quad (7)$$

Burada  $r_X$  ve  $r_Y$  yüzey kuvvetleridir. (7) eşitliğindeki  $\ddot{u}$ ,  $\ddot{v}$  ifadeleri, zamana göre ikinci türevi göstermektedir. Probleme ait sonlu elemanlar çözümü için, 12 düğüm noktalı dikdörtgen sonlu eleman kullanılmıştır (Şekil 2).



Şekil 2. 12 düğüm noktalı dikdörtgen, iki boyutlu eleman.



Şekil 2 de  $a$  ve  $b$  sırasıyla sonlu elemanın yatay ve düşey uzunluklarını göstermektedir. Sonlu elemanın yer değiştirme alanları düğüm yer değiştirmeleri cinsinden izleyen şekilde ifade edilir:

$$\{d\} = [\emptyset]\{d_n\} \quad (8a)$$

$$u = (u_1\emptyset_1 + u_2\emptyset_2 + u_3\emptyset_3 + u_4\emptyset_4 + u_5\emptyset_5 + u_6\emptyset_6 + u_7\emptyset_7 + u_8\emptyset_8 + u_9\emptyset_9 + u_{10}\emptyset_{10} + u_{11}\emptyset_{11} + u_{12}\emptyset_{12}) \quad (8b)$$

$$v = (v_1\emptyset_1 + v_2\emptyset_2 + v_3\emptyset_3 + v_4\emptyset_4 + v_5\emptyset_5 + v_6\emptyset_6 + v_7\emptyset_7 + v_8\emptyset_8 + v_9\emptyset_9 + v_{10}\emptyset_{10} + v_{11}\emptyset_{11} + v_{12}\emptyset_{12}) \quad (8c)$$

Burada  $\{d_n\}$  düğüm noktalarına ait yer değiştirme vektörü olup, birleşenleri  $u_i$  ve  $v_i$  dir. Eşitlik (8)'de  $\emptyset_i$  şekil fonksiyonlarını göstermektedir. 12 düğüm noktalı dikdörtgen sonlu elemana ait şekil fonksiyonları izleyen şekilde ifade verilmiştir:

$$\begin{aligned} \emptyset_1 &= \frac{1}{32} \left(1 - \frac{2X}{a}\right) \left(1 - \frac{2Y}{b}\right) \left(-10 + 9 \left(\frac{4X^2}{a^2} + \frac{4Y^2}{b^2}\right)\right), & \emptyset_2 &= \frac{9}{32} \left(1 - \frac{2X}{a}\right) \left(1 - \frac{4Y^2}{b^2}\right) \left(1 - \frac{6Y}{b}\right) \\ \emptyset_3 &= \frac{9}{32} \left(1 - \frac{2X}{a}\right) \left(1 - \frac{4Y^2}{b^2}\right) \left(1 + \frac{6Y}{b}\right), & \emptyset_4 &= \frac{1}{32} \left(1 - \frac{2X}{a}\right) \left(1 + \frac{2Y}{b}\right) \left(-10 + 9 \left(\frac{4X^2}{a^2} + \frac{4Y^2}{b^2}\right)\right) \\ \emptyset_5 &= \frac{9}{32} \left(1 - \frac{2Y}{b}\right) \left(1 - \frac{4X^2}{a^2}\right) \left(1 - \frac{6X}{a}\right), & \emptyset_6 &= \frac{9}{32} \left(1 + \frac{2Y}{b}\right) \left(1 - \frac{4X^2}{a^2}\right) \left(1 - \frac{6X}{a}\right) \\ \emptyset_7 &= \frac{9}{32} \left(1 - \frac{2Y}{b}\right) \left(1 - \frac{4X^2}{a^2}\right) \left(1 + \frac{6X}{a}\right), & \emptyset_8 &= \frac{9}{32} \left(1 + \frac{2Y}{b}\right) \left(1 - \frac{4X^2}{a^2}\right) \left(1 + \frac{6X}{a}\right) \\ \emptyset_9 &= \frac{1}{32} \left(1 + \frac{2X}{a}\right) \left(1 - \frac{2Y}{b}\right) \left(-10 + 9 \left(\frac{4X^2}{a^2} + \frac{4Y^2}{b^2}\right)\right), & \emptyset_{10} &= \frac{9}{32} \left(1 + \frac{2X}{a}\right) \left(1 - \frac{4Y^2}{b^2}\right) \left(1 - \frac{6Y}{b}\right) \\ \emptyset_{11} &= \frac{9}{32} \left(1 + \frac{2X}{a}\right) \left(1 - \frac{4Y^2}{b^2}\right) \left(1 + \frac{6Y}{b}\right), & \emptyset_{12} &= \frac{1}{32} \left(1 + \frac{2X}{a}\right) \left(1 + \frac{2Y}{b}\right) \left(-10 + 9 \left(\frac{4X^2}{a^2} + \frac{4Y^2}{b^2}\right)\right) \end{aligned} \quad (9)$$

(4) ile (8) eşitlikleri, (5) eşitliğinde yerlerine yazılırsa bünye bağıntısı izleyen şekilde olur:

$$\{\sigma\} = [C][D][\emptyset]\{d_n\} = [C][B]\{d_n\} \quad (10)$$

(10) eşitliğinde  $[B]$  ifadesi,  $[B] = [D][\emptyset]$  olarak tanımlanmıştır. Virtüel yer değiştirme ile şekil değiştirmelerin matris formları izleyen şekilde verilmiştir:

$$\{\delta d\} = [\emptyset]\{\delta d_n\}, \quad \{\delta \ddot{d}\} = [\emptyset]\{\delta \ddot{d}_n\}, \quad \{\delta \varepsilon\} = [B]\{\delta d\} \quad (11)$$

(10) ve (11) eşitlikleri virtüel iş eşitliğine yerine yazıldığında, izleyen ifade elde edilir:

$$\begin{aligned} t_z \int_A \{\delta d_n\}^T ([B]^T [C][B]\{d_n\} + \rho(Y)[\emptyset]^T [\emptyset]\{\delta \ddot{d}\}) dA - t_z \int_S \{\delta d_n\}^T [\emptyset]^T \begin{Bmatrix} r_X \\ r_Y \end{Bmatrix} dS \\ - t_z \int_A \{\delta d_n\}^T [\emptyset]^T \begin{Bmatrix} k_X \\ k_Y \end{Bmatrix} dA = 0 \end{aligned} \quad (12a)$$

$$\{\delta d_n\}^T ([K]\{d_n\} + [M]\{\ddot{d}\} - \{r\} - \{s\}) = 0 \quad (12b)$$

(12) gerekli düzenlemeler yapıldıktan sonra, probleme ait sonlu elemanlar hareket denklemi izleyen şekilde olur:

$$[K]\{d_n\} + [M]\{\ddot{d}\} = \{F\} \quad (13)$$

Burada  $[K]$  rijitlik matrisi,  $[M]$  kütle matrisi,  $\{F\}$  yük vektörü,  $\{d_n\}$  yer değiştirme vektörü,  $\{\ddot{d}\}$  ivme vektörü,  $\{s\}$  düğüm noktalarına indirgenmiş kütle kuvvetleri vektörü,  $\{r\}$  düğüm noktalarına indirgenmiş dış yükler vektörüdür. Sonlu elemanlar hareket denklemini oluşturan birleşenler izleyen şekilde ifade edilmiştir:

$$[K] = t_z \int_A [B]^T [C] [B] dA \quad (14a)$$

$$[M] = t_z \int_A \rho(Y) [\emptyset]^T [\emptyset] dA \quad (14b)$$

$$\{F\} = \{r\} + \{s\} \quad (14c)$$

$$\{r\} = \int_S [\emptyset]^T \begin{Bmatrix} r_x \\ r_y \end{Bmatrix} dS \quad (14d)$$

$$\{s\} = \int_A [\emptyset]^T \begin{Bmatrix} k_x \\ k_y \end{Bmatrix} dA \quad (14c)$$

(13) eşitliğinde verilen eleman rijitlik matrisi, kütle matrisi ve yük vektörü, bilinen sonlu elemanlar birleştirme işlemleri sonucu sistem rijitlik matrisi, kütle matrisi ve yük vektörü elde edilir. Bu matris ve vektörlerin boyutları, sistemin serbestlik derecesi kadar olur.

Statik çözüm için, yönetici ve hareket denklemlerinde yer alan zaman ile zamanın türevi ifadeler sıfır alınarak elde edilen denklemler kullanılır:

$$[K]\{d_n\} = \{F\} \quad (15)$$

Serbest titreşim problemi için ise, (13) eşitliğin sağ tarafındaki yük vektörü sıfır alınarak elde edilen denklem ile çözüme ulaşılır. Bu durumda elde edilen denklem ile özdeğer problemi oluşmaktadır:

$$[K]\{d_n\} + [M]\{\ddot{d}\} = 0 \quad (16a)$$

$$([K] - w^2[M])\{\hat{d}_n\} = 0 \quad (16b)$$

Burada  $w$  sistemin doğal açısal frekansı,  $\{\hat{d}_n\}$  ise mod vektörüdür.

Elde edilen sonlu elemanlar denklemlerinin integrasyon hesaplarında, beş noktalı Gauss integral Kuralı kullanılmıştır. Sonlu elemanlar denklemlerinin çözümü, sayısal ve grafik sonuçların elde edilmesinde, MATLAB programında algoritma ve program yazılmıştır.

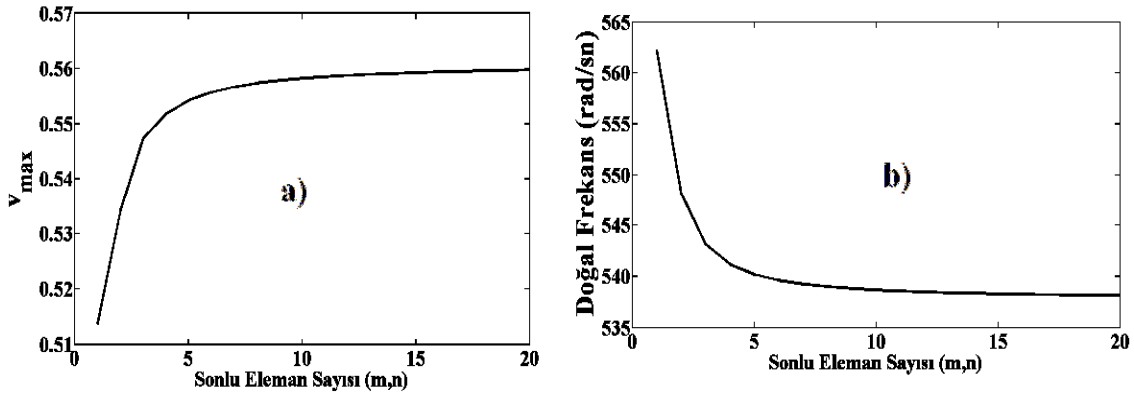
### 3. Sayısal analiz

Sayısal analizde, farklı malzeme dağılımlarına göre, fonksiyonel derecelendirilmiş konsol kirişin statik ve serbest titreşim davranışları elde edilmiş ve incelenmiştir. Kiriş malzemesi olarak, ortotrop özelliği olan epoksi cam malzemesi düşünülmüştür. Eşitlik (1) de verilen göre fonksiyonel derecelendirilmiş malzeme modeline göre, Epoksi cam malzemesi kirişin orta yüzeyinde tamamen kendi özelliğinde olup, diğer yüzeylere derecelendirme katsayısına göre ağırlıkça derecelendirilmiştir. Epoksi cam'ın malzeme özellikleri;  $E_{11}=48.3 \text{ GPa}$ ,  $E_{22}=19.8 \text{ GPa}$ ,  $G_{12}=8.96 \text{ GPa}$ ,  $\nu=0.27$ ,  $\rho=1.8 \text{ g/cm}^3$  [25]. İncelenen problemde, kiriş boyutları levha gibi seçilmiştir;  $L_X=5 \text{ m}$ ,  $L_Y=5 \text{ m}$ ,  $t_Z=30 \text{ cm}$ .

Sonlu elemanlar formülasyonlarının çözümünde, geometrik sınır koşulları olarak, kirişin sol tarafı ankastre mesnetli olduğundan dolayı, yer değiştirme vektörünün mesnet noktalarına karşılık gelen değerleri sıfır alınır:

$$u_1 = u_2 = u_3 = u_4 = v_1 = v_2 = v_3 = v_4 = 0, \quad X = 0, \quad -0.5 L_Y \leq Y \leq 0.5 L_Y \quad (17)$$

Sayısal hesaplamalarda sonlu eleman sayısını belirleyebilmek için öncelikle hem statik hem de serbest titreşim davranışları üzerine yakınsama çalışması yapılmıştır. Şekil 3'de fonksiyonel derecelendirme katsayısı  $\beta=0.2$  için fonksiyonel derecelendirilmiş konsol kirişin en büyük statik düşey yer değiştirmesi ile doğal frekansları, değişik sonlu eleman sayılarına göre hesaplanmış ve gösterilmiştir. Şekil 3'deki statik en büyük düşey yer değiştirme grafiğinde, yayılı yük  $q=600000 \text{ kN/m}$  alınmıştır. Şekil 3'deki yakınsama grafiklerinde, yatay sonlu eleman  $m$ , düşey sonlu eleman  $n$  ile gösterilmiştir. Ele alınan problemdeki kirişin yatay ve düşey boyutları eşit olduğu için, sonlu eleman sayısı belirlerken yatay ve düşey sonlu elemanlar eşit alınmıştır ( $m=n$ ).



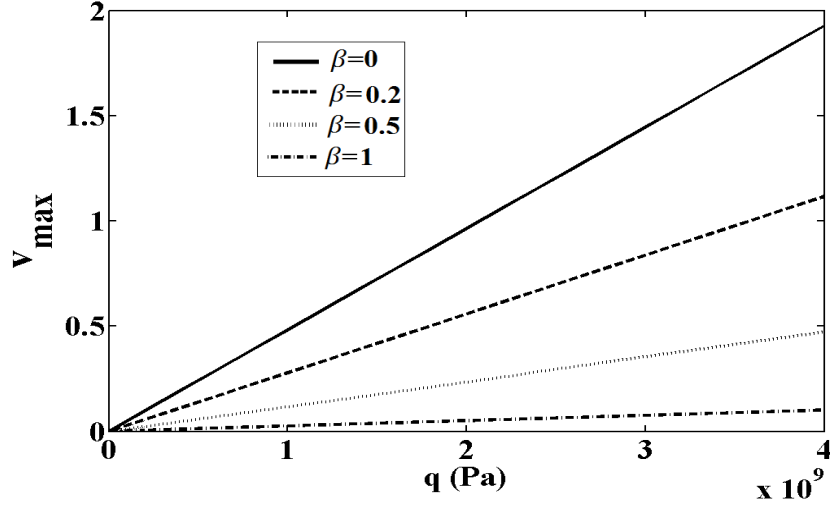
Şekil 3. Sonlu eleman sayısı için yakınsama çalışması. a) statik durum için (en büyük düşey yer değiştirme  $v_{max}$ ) b) serbest titreşim durumu için (doğal frekans).

Şekil 3'de görülmektedir ki, hem yatay hem de düşey sonlu eleman sayıları  $(m,n)$  12 değerine ulaştıktan sonra, statik ve titreşim sonuç eğrileri yakınsamaktadır. Yakınsama çalışması neticesinde, sayısal hesaplarda sonlu eleman sayıları  $m=n=12$  alınmıştır.

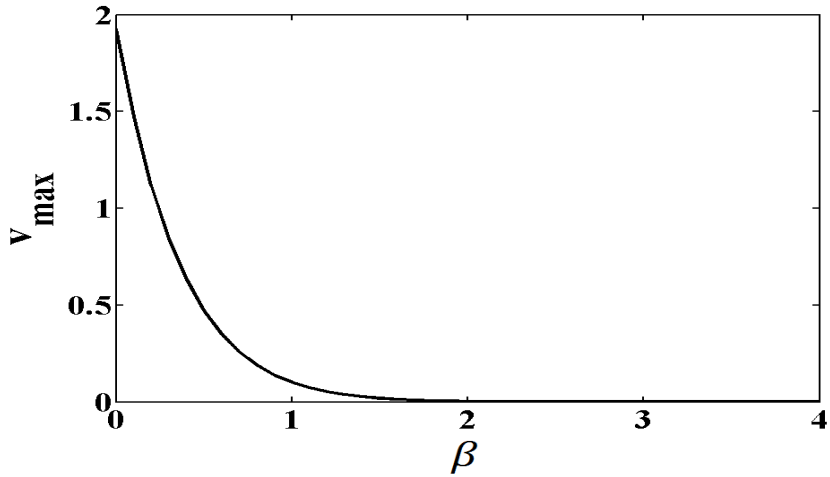
Şekil 4 ve 5 de farklı malzeme dağılımlarının, yani farklı fonksiyonel derecelendirme katsayısının ( $\beta$ ) kirişin maksimum statik düşey yer değiştirmesine olan etkisi gösterilmiştir. Şekil 5'deki hesaplarda farklı ( $\beta$ ) değerlerinin etkisini daha görünür elde etmek için yayılı yük  $q=1200000 \text{ kN/m}$  alınmıştır. Şekil 4 ve 5'den görüldüğü üzere,

derecelendirme katsayısı ( $\beta$ ) değeri arttıkça yer değiştirmeler ciddi biçimde azalmaktadır.

Çünkü fonksiyonel derecelendirme katsayısı arttıkça kiriş malzemesinin Elastisite modülü eşitlik (1) e göre artmakta, dolayısıyla kirişin rijitliği artmaktadır. Bu düşüş formu şekil 5 de daha açıkça görülmektedir. Şekil 5 de, fonksiyonel derecelendirme katsayısı  $\beta=1.5\sim 2$  arası değerlerinden sonra, yer değiştirmeler yataya asimptot olup, sifıra yaklaşmaktadır. Bu sonuçlardan görülmektedir ki, malzeme dağılımı seçiminin, yapı elemanının mekanik davranışı üzerinde çok önemli bir etkisi vardır.



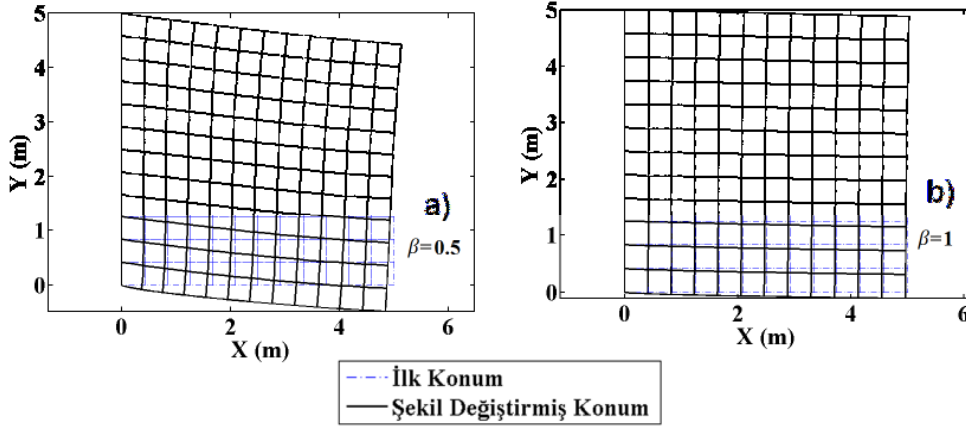
Şekil 4. Farklı derecelendirme katsayısına göre, yük-maksimum düşey yer değiştirme ilişkisi.



Şekil 5. Fonksiyonel derecelendirme katsayısı ile maksimum düşey yer değiştirme arasındaki ilişki ( $q=1200000 \text{ kN/m}$  için).

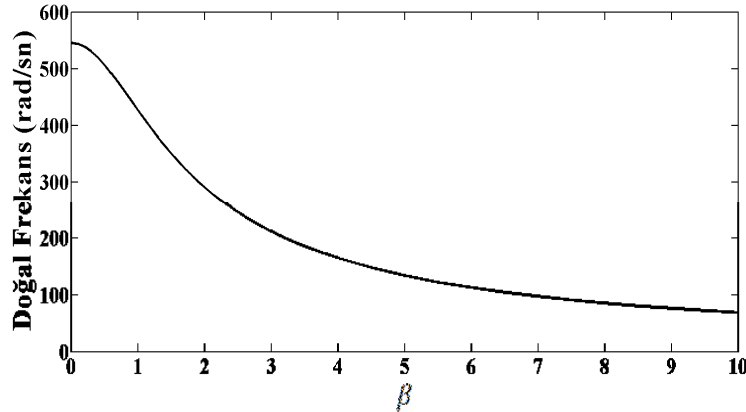
Fonksiyonel derecelendirme katsayısının, statik yer değiştirmeler üzerindeki etkisini daha net görebilmek amacıyla, farklı  $\beta$  değerlerine göre kirişin yer değiştirmiş konumları şekil 6'da gösterilmiştir. Buradaki şekil değiştirmiş konumlar ve diğer şekiller, MATLAB' da algoritma ve program yazılarak elde edilmiştir. Şekil 6'da, kirişin konumları sonlu eleman üzerinde gösterilmiştir. Şekil 6'da,  $\beta$  değerinin statik yer değiştirmeler üzerinde önemli etkisi olduğu daha net görülmektedir. Küçük  $\beta$

değerlerinde, yer değiştirmeler oldukça büyüktür.  $\beta$  değerlerinin artmasıyla birlikte, yapı elemanı daha da dayanıklı olmaktadır.



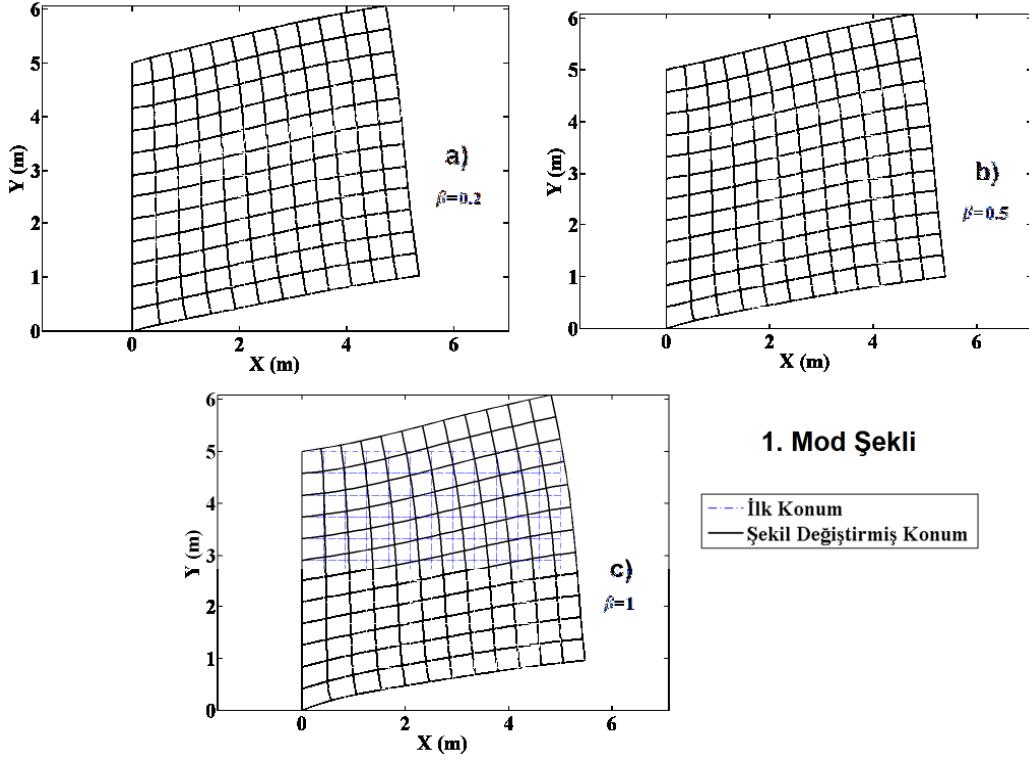
Şekil 6. Farklı fonksiyonel derecelendirme katsayılarına göre ile kirişin yer değiştirmiş konumları ( $q=1200000 \text{ kN/m}$  için). a)  $\beta=0.5$ , b)  $\beta=1$ .

Şekil 7'de farklı fonksiyonel derecelendirme katsayısının kirişin doğal açısal frekansına olan etkisi gösterilmiştir. Şekil 7'den görüldüğü üzere,  $\beta$  değeri arttıkça frekanslar ciddi biçimde düşmekte ve belli bir  $\beta$  değeri sonrasında sabit bir değere doğru yaklaşmaktadır. Farklı malzeme dağılımı, kirişin titreşim özelliklerini oldukça değiştirmektedir. Buradan görülmektedir ki, fonksiyonel derecelendirilmiş bir yapının tasarımında, en uygun derecelendirme katsayısının seçimi oldukça önemlidir.

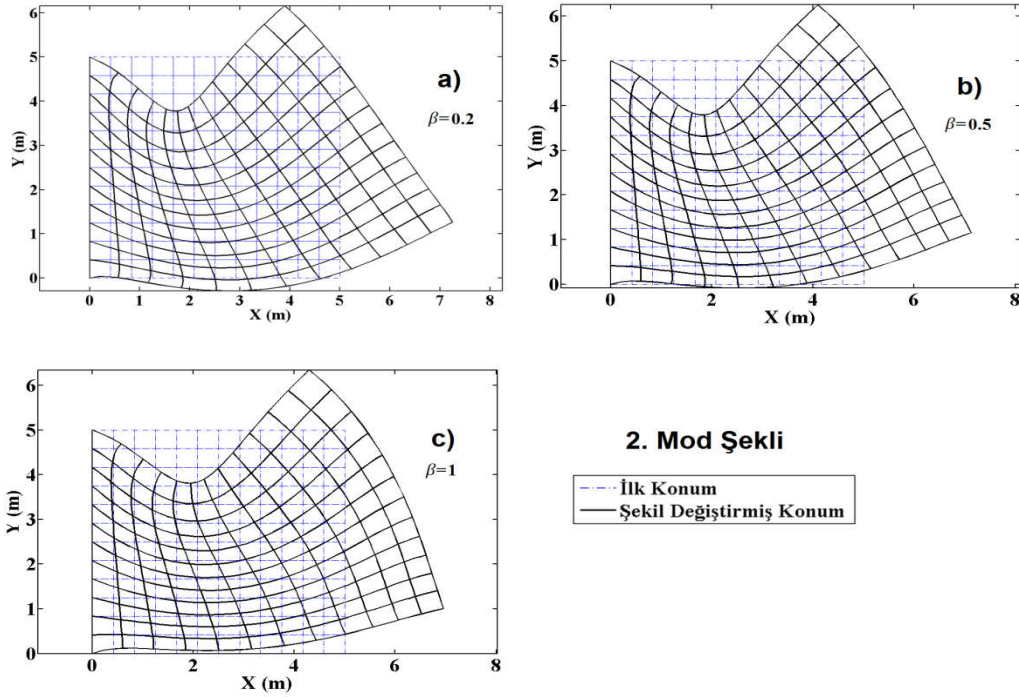


Şekil 7. Fonksiyonel derecelendirme katsayısı ile doğal açısal frekanslar arasındaki ilişki

Şekil 8 ve 9'da, farklı  $\beta$  değerlerine göre kirişin 1. ve 2. mod şekilleri verilmiştir. Şekil 8 ve 9'da, farklı malzeme dağılımlarının kirişin titreşim davranışına olan etkisi mod şekilleri üzerinden net etkili olduğu görülmektedir.



Şekil 8. Farklı fonksiyonel derecelendirme katsayılarına göre ile kirişin 1. mod şekli.  
a)  $\beta=0.2$ , b)  $\beta=0.5$ , c)  $\beta=1$ .



Şekil 9. Farklı fonksiyonel derecelendirme katsayılarına göre ile kirişin 2. mod şekli.  
a)  $\beta=0.2$ , b)  $\beta=0.5$ , c)  $\beta=1$ .

#### 4. Sonuçlar

Ele alınan çalışmada, fonksiyonel derecelendirilmiş ortotropik konsol bir kirişin statik ve serbest titreşim davranışları düzlem parçalı sürekli ortam modeli ile sonlu elemanlar yöntemi kullanılarak incelenmiştir. Kirişin malzeme özellikleri, kiriş yüksekliği boyunca belli bir düzene göre dağılmıştır. Problemin sayısal çözümleri için MATLAB programında algoritma ve program yazılmıştır. Farklı malzeme dağılımlarının, kirişin statik ve titreşim davranışına olan etkileri incelenmiştir.

Elde edilen sonuçlardan da görülmektedir ki, fonksiyonel derecelendirme katsayısının kirişin statik ve titreşim davranışları üzerinde önemli bir etkisi olduğu, kirişin rijitliğini önemli derecede etkilediği görülmüştür. Fonksiyonel derecelendirilmiş bir yapının tasarımında, en uygun derecelendirme katsayısının seçimi, böylesi malzemeler için oldukça önemlidir.

#### Kaynaklar

- [1] Huang, G.-Y., Wang, Y.-S. and Yu, S.-Y, A new model for fracture analysis of functionally graded coatings under plane deformation, **Mechanics of materials**, 37, 507-516, (2005).
- [2] Ding, H.J., Huang, D.J. and Chen, W.Q., Elasticity solutions for plane anisotropic functionally graded beams, **International Journal of Solids and Structures**, 44, 176-196, (2007).
- [3] Huang, D.J., Ding, H.J. and Chen, W.Q, Analytical solution for functionally graded magneto-electro-elastic plane beams, **International Journal of Engineering Science**, 45, 467-485, (2007).
- [4] Ke, L.L., Yang, J., Kitipornchai, S. and Wang, Y.S., Frictionless contact analysis of a functionally graded piezoelectric layered half-plane, **Smart Materials and Structures**, 17, 025003, (2008).
- [5] Zhang, P.W., Zhou, Z.G. and Wu., L.Z., Behaviour of three parallel non-symmetric mode III cracks in a functionally graded material plane, **Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part C: Journal of Mechanical Engineering Science**, 222, 2311-2330, (2008).
- [6] Lim, C.W., Qian Y. and Lü., C.F. Two-dimensional elasticity solutions for temperature-dependent in-plane vibration of FGM circular arches, **Composite Structures**, 90, 323-329, (2009).
- [7] Yang, Y.-H., Wu, L.-Z. and Fang., X.-Q, Non-destructive detection of a circular cavity in a finite functionally graded material layer using anti-plane shear waves, **Journal of Nondestructive Evaluation**, 29, 233-240, (2010).
- [8] Zhang, H.Z., Zhao, X. H., Zhang, J.Z. and Zhou, Z.G., Random dynamic response of crack in functionally graded materials layer for plane problem, **Transactions of Nonferrous Metals Society of China**, 22, 198-206, (2012).
- [9] Kocatürk, T. and Akbaş, Ş.D., Post-buckling analysis of Timoshenko beams made of functionally graded material under thermal loading, **Structural Engineering and Mechanics**, 41, 775-789, (2012).
- [10] Kocatürk, T. and Akbaş Ş.D., Thermal post-buckling analysis of functionally graded beams with temperature-dependent physical properties, **Steel and Composite Structures**, 15, 481-505, (2013).

- [11] Akbaş, Ş.D. and Kocatürk, T., Post-buckling analysis of functionally graded three-dimensional beams under the influence of temperature, **Journal of Thermal Stresses**, 36, 1233-1254, (2013).
- [12] Pan, S.-D, Zhou, Z.-G. and Wu, L.-Z, Basic solutions of multiple parallel symmetric mode-III cracks in functionally graded piezoelectric/piezomagnetic material plane, **Applied Mathematics and Mechanics**, 34,1201-1224, (2013).
- [13] Kubair, D.V., Stress concentration factors and stress-gradients due to circular holes in radially functionally graded panels subjected to anti-plane shear loading, **Acta Mechanica**, 224, 2845-2862, (2013).
- [14] Akbaş, Ş.D., Free vibration characteristics of edge cracked functionally graded beams by using finite element method, **International Journal of Engineering Trends and Technology**, 4, 4590-4597, (2013).
- [15] Akbaş, Ş.D., Geometrically nonlinear static analysis of edge cracked Timoshenko beams composed of functionally graded material, **Mathematical Problems in Engineering**, 2013, (2013).
- [16] Akbaş, Ş.D., On Post-Buckling Behavior of Edge Cracked Functionally Graded Beams Under Axial Loads, **International Journal of Structural Stability and Dynamics**, 15, 1450065, (2015).
- [17] Akbaş, Ş.D. Wave propagation in edge cracked functionally graded beams under impact force, **Journal of Vibration and Control**, 22, 2443-2457, (2016).
- [18] Li, S. and Hu, Y., Geometrically Nonlinear Analysis of Simple Plane Frames of Functionally Graded Materials, **Sixth International Conference on Nonlinear Mechanics (ICNM-6)**. DEStech Publications, Inc, (2013).
- [19] Daouadji, T.H., Henni, A.H., Tounsi, A. and El Abbes, A.B., Elasticity solution of a cantilever functionally graded beam, **Applied Composite Materials**, 20, 1-15, (2013).
- [20] Alibeigloo, A. and Liew, K.M., Free vibration analysis of sandwich cylindrical panel with functionally graded core using three-dimensional theory of elasticity, **Composite Structures**, 113, 23-30, (2014).
- [21] Çömez, I., Elasticity solution for a functionally graded two-layer beam with simple supported edges, **Turkish Journal of Engineering and Environmental Sciences**, 38, 373-381, (2016).
- [22] Liu, J., Wang, Y.S., Ke, L.L., Yang, J. and Alam, F., Dynamic instability of an elastic solid sliding against a functionally graded material coated half-plane, **International Journal of Mechanical Sciences**, 89, 323-331, (2014).
- [23] Akbaş, Ş.D., Post-buckling analysis of axially functionally graded three-dimensional beams, **International Journal of Applied Mechanics**, 7, 1550047, (2015).
- [24] Yue, Y., Xiaofen Y. and Kaiyu X., Analytical solutions for plane problem of functionally graded magnetoelectric cantilever beam, **Applied Mathematics and Mechanics**, 36, 955-970, (2015).
- [25] Yuan, F.G. and Hsieh, C.C., Three-dimensional wave propagation in composite cylindrical shells, **Composite Structures**, 42, 153-167, (1998).
- [26] Akgöz, B. and Civalek, O., Bending analysis of FG microbeams resting on Winklerelastic foundation via strain gradient elasticity, **Composite Structures**, 134, 294–301, (2015).
- [27] Akbaş, Ş.D.. Static analysis of a functionally graded beam with edge cracks on elastic foundation. In: **Proceedings of the 9 th International Fracture Conference, Istanbul, Turkey**, pp. 70-80, (2011).



- [28] Akbaş, Ş.D., Free vibration of edge cracked functionally graded microscale beams based on the modified couple stress theory, **International Journal of Structural Stability and Dynamics**, 17, 1750033, (2017).
- [29] Akbaş, Ş.D., Free vibration and bending of functionally graded beams resting on elastic foundation, **Research on Engineering Structures and Materials**, 1, (2015).
- [30] Akgoz, B. and Civalek, O., Bending analysis of embedded carbon nanotubes resting on an elastic foundation using strain gradient theory, **Acta Astronautica**, 119, 1–12, (2016).
- [31] Akbaş, Ş.D., Free vibration of axially functionally graded beams in thermal environment, **International Journal of Engineering and Applied Sciences**, 6, 37-51, (2014).
- [32] Akbaş, Ş.D., Vibration and Static Analysis of Functionally Graded Porous Plates, **Journal of Applied and Computational Mechanics**, 3, 199-207, (2017).
- [33] Akbaş, Ş.D., Kirişlerin Geometrik Doğrusal Olmayan Davranışlarının 3 Boyutlu Sürekli Ortam Modeli ile İncelenmesi, **Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi**, 17, 28-37, (2016).
- [34] Akbaş, Ş.D., Stability of A Non-Homogenous Porous Plate by Using Generalized Differential Quadrature Method, **International Journal of Engineering and Applied Sciences**, 9, 147-155, (2017).
- [35] Akbaş, Ş.D., Post-buckling analysis of edge cracked columns under axial compression loads, **International Journal of Applied Mechanics**, 8, 1650086, (2016).
- [36] Civalek, O. and Demir C.A., simple mathematical model of microtubules surrounded by an elastic matrix by nonlocal finite element method, **Applied Mathematics and Computation**, 289, 335–352, (2016).
- [37] Akbaş, Ş.D., Thermal Effects on the Vibration of Functionally Graded Deep Beams with Porosity, **International Journal of Applied Mechanics**, 9, 1750076, (2017).
- [38] Akbaş, Ş.D., Post-buckling responses of functionally graded beams with porosities, **Steel and Composite Structures**, 24, 481-579-589, (2017).
- [39] Ansari, R., Gholami, R. and Sahmani, S., Size-dependent vibration of functionally graded curved microbeams based on the modified strain gradient elasticity theory. **Archive of Applied Mechanics**, 83, 1439–1449, (2013).
- [40] Kocatürk, T. and Akbas, Ş.D., Geometrically non-linear static analysis of a simply supported beam made of hyperelastic material, **Structural Engineering and Mechanics**, 35, 677-697, (2010).
- [41] Eltahir, M.A., Khater, M.E. and Emam, S.A., A review on nonlocal elastic models for bending, buckling, vibrations, and wave propagation of nanoscale beams, **Applied Mathematical Modelling**, 40, 4109-4128, (2016).

# Anodik spark oksitleme tekniği ile üretilen titanyum dioksit (TiO<sub>2</sub>) kaplamaların karakterizasyonu ve fotokatalitik özellikleri

Tuncay DİKİCİ<sup>1,\*</sup>, Metin YURDDAŞKAL<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Dokuz Eylül Üniversitesi, Elektronik Malzemeler Üretim ve Uygulama Merkezi, Tınaztepe Kampüsü, Buca, İzmir.

<sup>2</sup>Dokuz Eylül Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü, Tınaztepe Kampüsü, Buca, İzmir.

Geliş Tarihi (Received Date): 02.08.2017

Kabul Tarihi (Accepted Date): 02.04.2018

## Özet

İleri oksidasyon teknolojilerinden biri olan fotokatalitik bozunma, organik kirleticilerin temizlenmesinde ve su arıtımında ümit verici yöntemlerden biri olmaya başlamıştır. Fotokatalistler arasında en dikkat çeken ise, yüksek fotoaktiviteye sahip, kararlı ve düşük maliyetli olan titanyum dioksit (TiO<sub>2</sub>) yarı iletken malzemesidir. Bu çalışmada TiO<sub>2</sub> kaplamalar, fosforik asit (H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>) içerikli elektrolit içerisinde saf titanyumun anodik spark oksitleme metodu ile anotlanması sonucu üretilmiştir. Farklı elektrolit konsantrasyonlarının (0.25-2 M H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>) altık yüzeyinde oluşan TiO<sub>2</sub>'nin mikroyapısına, yüzey morfolojisine ve fotokatalitik performansına olan etkileri incelenmiştir. TiO<sub>2</sub> kaplamaların kristalin fazları X-ışını kırınım cihazı (XRD) ile belirlenmiştir. Yüzeylerin mikroyapısı, taramalı elektron mikroskopu (SEM) ile analiz edilmiştir. Örneklerin fotokatalitik aktivite testleri, farklı zaman aralıklarında UV ışık altında metilen mavisi çözeltisinin bozundurma çalışmaları ile saptanmıştır. En yüksek fotokatalitik aktivite 1 M elektrolit konsantrasyonunda üretilen TiO<sub>2</sub> kaplamasında elde edilmiştir. Deneysel çalışma sonuçları, hem morfolojideki hem de kristal yapıdaki değişikliklerin TiO<sub>2</sub> kaplamaların fotoaktivitesi üzerinde güçlü bir etkiye sahip olduğunu göstermiştir.

**Anahtar kelimeler:** Titanyum dioksit, anodik spark oksitleme, yüzey morfolojisi, fotokatalitik, metilen mavisi.

\* Tuncay DİKİCİ, tuncay.dikici@deu.edu.tr, <https://orcid.org/0000-0002-7004-9788>

Metin YURDDAŞKAL, metin.yurddaskal@deu.edu.tr, <https://orcid.org/0000-0001-7293-1216>

## Characterization and photocatalytic properties of TiO<sub>2</sub> coatings produced by anodic spark oxidation

### Abstract

*Photocatalytic degradation, one of the advanced oxidation technologies, has begun to be one of the promising methods for cleaning organic contaminants and for water treatment. The most notable among photocatalysts is titanium dioxide (TiO<sub>2</sub>) semiconducting material with high photoactivity, stable and low cost. In this study, TiO<sub>2</sub> coatings were produced by anodic spark oxidation method on pure titanium in H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> containing electrolyte. The effects of different electrolyte concentrations (0.25-2 M H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>) on the microstructure, surface morphology and photocatalytic performance of TiO<sub>2</sub> coatings have been investigated. The crystalline phases of the TiO<sub>2</sub> coatings obtained were determined by XRD. The microstructure of the surfaces was analyzed by SEM. The photocatalytic activity tests of the samples were evaluated by the degradation of aqueous methylene blue solutions under UV light at different time intervals. The highest photocatalytic activity was obtained in the TiO<sub>2</sub> coating produced in a 1 M electrolyte concentration. The results indicated that changes in both the morphology and crystalline structure have a strong influence on the photoactivity of the TiO<sub>2</sub> coatings.*

**Keywords:** *Titanium dioxide, anodic spark oxidation, surface morphology, photocatalytic, methylene blue.*

### 1. Giriş

Fotokatalitik teknolojisi, son yıllarda çevre kirliliğinin giderilmesi amacıyla bilimsel çalışmalarda ve endüstri alanında en çok çalışılan konulardan biri olmaya başlamıştır [1, 2]. TiO<sub>2</sub>, suyun dezenfeksiyonu, havanın temizlenmesi ve zararlı atıkların giderilmesi gibi çevresel uygulamalar için en uygun yarı iletkenlerden biridir [3-5]. TiO<sub>2</sub>, yüksek fotokatalitik aktiviteye, yüksek fiziksel ve kimyasal kararlılığa sahip olup, aynı zamanda düşük maliyetli ve toksik değildir [6, 7]. TiO<sub>2</sub> 'nin kristal yapısı, faz kompozisyonu, partikül boyutu ve bilhassa yüzey alanı fotokatalitik verimliliğini doğrudan etkileyen parametrelerdir [8-12]. TiO<sub>2</sub>; anataz, rutil ve brokit olmak üzere üç farklı kristal yapıya sahiptir. Rutil, termodinamik açıdan en kararlı faz iken, anataz fazı daha yüksek fotokatalitik aktiviteye sahip ve birçok çalışmada yaygın olarak kullanılmaktadır [13, 14].

Anataz ve rutil fazlarının bant aralığı enerjilerindeki farklılık fotoaktivitelerinde değişkenlik göstermesine neden olmaktadır. Anataz fazın yasak enerji aralığı değeri 3.2 eV olup 388 nm ve daha düşük dalga boylarındaki ışınları absorplarken, rutil fazın yasak enerji aralığı değeri 3.0 eV olup 413 nm ve daha düşük dalga boylarındaki ışınları absorplamaktadır. Şayet TiO<sub>2</sub> yarı iletkeni, yasak bant aralığı enerjisine eşit veya yasak bant aralığı enerjisinden daha yüksek bir enerji ile uyarılırsa valans bandındaki bir elektron iletkenlik bandına çıkar. Valans bandında pozitif yüklü bir boşluk (hole)

oluşur. Valans bandında oluşan bu boşluklar, fotokatalistin yüzeyinde bulunan su ile reaksiyona girerek oldukça reaktif olan hidroksil radikalini ( $\bullet\text{OH}$ ) oluşturur. Hem boşluklar hem de hidroksil radikalleri çok güçlü oksidantlardır ve birçok organik malzemeyi oksitlemek için kullanılabilirler [15, 16].

TiO<sub>2</sub> üretimi ile ilgili olarak; sol-gel [17], buharlaştırma [18], şablon esaslı teknik [19], iyon demeti sentezi [20] ve elektrokimyasal [21, 22] olmak üzere çeşitli üretim yöntemleri bulunmaktadır. Bunlar içerisinde elektrokimyasal metot, farklı yüzey morfolojisine ve kimyasal kompozisyonuna sahip TiO<sub>2</sub> kaplamaları elde etmek için yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Elektrokimyasal anotlama, anot yüzeyinde hızlıca hareket eden spark/ark mikro boşalmalar ile anodik filmlerin oluşumunun sağlandığı bir elektrokimyasal metottur. Bu prosesin uygulaması basit, ekonomik ve tekrarlanabilirliği yüksektir [23].

Elektrokimyasal anotlama proseslerinde genel olarak asidik ve alkali elektrolitler kullanılmaktadır [24]. Bunlara örnek olarak; sülfürik asit (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), fosforik asit (H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>), bunların karışımı (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/ H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>), alkali alüminat (K<sub>2</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>4</sub> + Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> + NaOH) gibi çözeltiler gösterilebilir. Genellikle, asidik elektrolitler alkali elektrolitlere göre daha yüksek oksit oluşum kabiliyetine ve uygulama alanına sahiptir [25]. Seçilen elektrolit için önemli bir gereklilik ise, proses sırasında büyüyen oksitin çözünmesini önlemek için agresif olmamasıdır. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ve H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, titanyumun anotlanmasında en yaygın kullanılan asitlerdir [26]. Fosfat solüsyonlarında anotlama, diğer asidik ve bazik elektrolitlere göre bazı avantajlar sergiler. Titanyum ve alaşımları üzerindeki fosforik asidin, diğer asidik solüsyonlarla karşılaştırıldığında yüzeye fosfat anyonlarının güçlü adsorpsiyonu ile daha az aşındırıcı etkisi vardır [27].

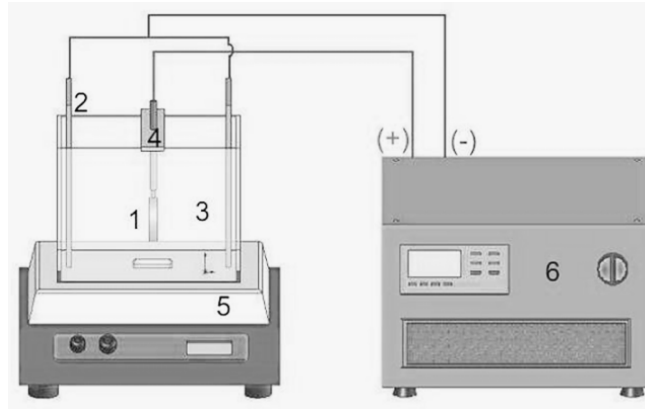
Elektrolit tipi, elektrolit yoğunluğu, uygulanan voltaj ve anotlama zamanı gibi parametreler TiO<sub>2</sub> filmin yüzey morfolojisi, kalınlığı ve faz yapısı üzerinde doğrudan etkilidir [28]. Yapılan çalışmalarda, düşük voltajlarda (1-130 V) pürüzsüz, amorf yapıda ve düşük kalınlıklarda oksit tabasının oluştuğu, yüksek voltajlarda ise; (100-250 V) oksit kalınlığının arttığı ve farklı çap, yoğunluk ve geometride porlara sahip bir morfolojinin oluştuğu gözlemlenmiştir [29]. Anotlama voltajı artınca, oksitin dielektrik bozunma limiti aşılır ve sparklar oluşur. Bu sparklar oksit filmin zayıf noktasından başlar ve tüm yüzey boyunca hareket ederek çok sayıda por meydana gelir. Bilindiği üzere kristalizasyon işlemi, şiddetli spark boşalmalarının neden olduğu lokal ekzotermik ısınma ile harekete geçirilebilmektedir. Anotlama voltajının artırıldığında, malzemede anataz ve rutil fazlarının oluşumu da meydana gelmektedir.

Bu çalışmada TiO<sub>2</sub> kaplamalar, anodik spark oksitleme tekniği ile fosforik asit (H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>) içerikli elektrolit içerisinde saf titanyumun sabit voltajda anotlanması ile oluşturulmuştur. Farklı elektrolit konsantrasyonlarında üretilen TiO<sub>2</sub> kaplamaların fotokatalitik performansı, UV ışık altında metilen mavisinin bozundurulması ile test edilmiştir. Ayrıca, titanyum yüzeyinde oluşturulan TiO<sub>2</sub> tabakalarının faz yapıları ve yüzey morfolojileri de detaylı olarak incelenmiştir. Bu yeni TiO<sub>2</sub> çalışması, çevresel uygulamalar ve suyun ayrışması için umut vericidir.

## 2. Deneysel çalışmalar

Titanyum altlıklar (anot), 25 mm çapındaki saf ticari titanyum çubuktan (ASTM grade 2) şerit testere yardımıyla 8 mm kalınlıkta kesilerek hazırlanmıştır. Kesilen örnekler, #80 gritten başlayıp #2000 grite kadar zımparalanıp aseton, etanol ve saf su karışımı içinde ultrasonik banyo ile 10 dakika boyunca temizliğe maruz bırakılmıştır. Anotlama öncesi tüm örnekler yüzeydeki doğal oksit tabakasının giderilmesi için, nitrik asit (HNO<sub>3</sub>) ve hidroflorik asit (HF) karışımı bir çözeltide 10 saniye süresince işleme tabi tutulmuştur.

Anotlama sistemine ait deney düzeneği Şekil 1’de verilmiştir. Gözenekli formda TiO<sub>2</sub> kaplamalar, farklı elektrolit konsantrasyonların da (0.25-0.5-1-2 M H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>) 5’er dakika boyunca 400 V potansiyelde anotlanarak oluşturulmuştur. Anodik spark oksitleme işlemi, bir DC güç kaynağı (CRS power, Türkiye) yardımıyla oda sıcaklığında gerçekleştirilmiştir. Anotlama işleminin sonucunda herhangi bir ısıl işlem uygulaması yapılmamıştır.



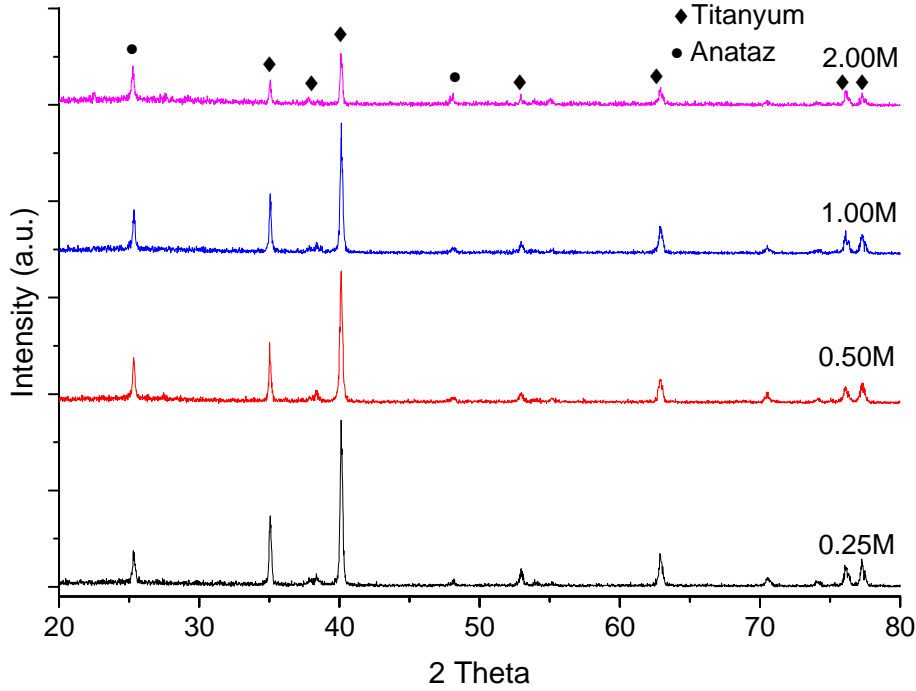
Şekil 1. Anotlama sistemi (1) anot (2) katot (3) elektrolit (4) anot tutucu (5) manyetik karıştırıcı ve (6) güç kaynağı.

Hazırlanan TiO<sub>2</sub> kaplamaların faz yapıları, RIGAKU marka, D/MAX-2200/PC model X-ışınları kırınım (XRD, ARL X’TRA) cihazı ile gerçekleştirilmiştir. Kaplamaların mikroyapısı ve yüzey morfolojisi taramalı elektron mikroskobu (COXEM, EM 30 Plus) ile analiz edilmiştir.

Metilen mavisinin bozundurma işlemleri farklı elektrolit konsantrasyonlarında hazırlanmış TiO<sub>2</sub> fotokatalistlerin varlığında UV ışık altında bir fotokatalitik reaktör içerisinde gerçekleştirilmiştir. Deneylerde fotokatalistler cam beherler içerisinde 30 ml metilen mavisi sıvısı içerisine daldırılmış olarak bulunmaktadır. Metilen mavisi sulu çözeltisinin konsantrasyonu 10<sup>-5</sup> M ve pH değeri 7.2 olarak deneyler gerçekleştirilmiştir. Güneş ışığını simüle etmesi için ışık kaynağı olarak 300 W tungsten UV lamba (Osram E27, Ultra-Vitalux) numunelerin 15 cm üzerine yerleştirilmiştir. Fotokatalitik aktiviteyi değerlendirmek ve kinetik hesaplamaları yapabilmek için ışık açıldıktan sonra 60 dk aralıklarla örnekler alınıp UV-Vis spektrofotometre (UV-1240 Shimadzu UV/VIS) aracılığıyla ölçümler gerçekleştirilmiştir.

### 3. Sonuçlar ve tartışma

TiO<sub>2</sub> filmin faz yapısı, kompozisyonu ve kristalinitesi fotokatalitik aktiviteyi ve fotoelektrokimyasal özellikleri etkilediği bilinmektedir [30]. Şekil 2, titanyum örneklerinin farklı elektrolit konsantrasyonlarında anodik spark oksitlenmesi sonrası yüzeyde oluşan TiO<sub>2</sub> yapının XRD sonuçlarını göstermektedir.

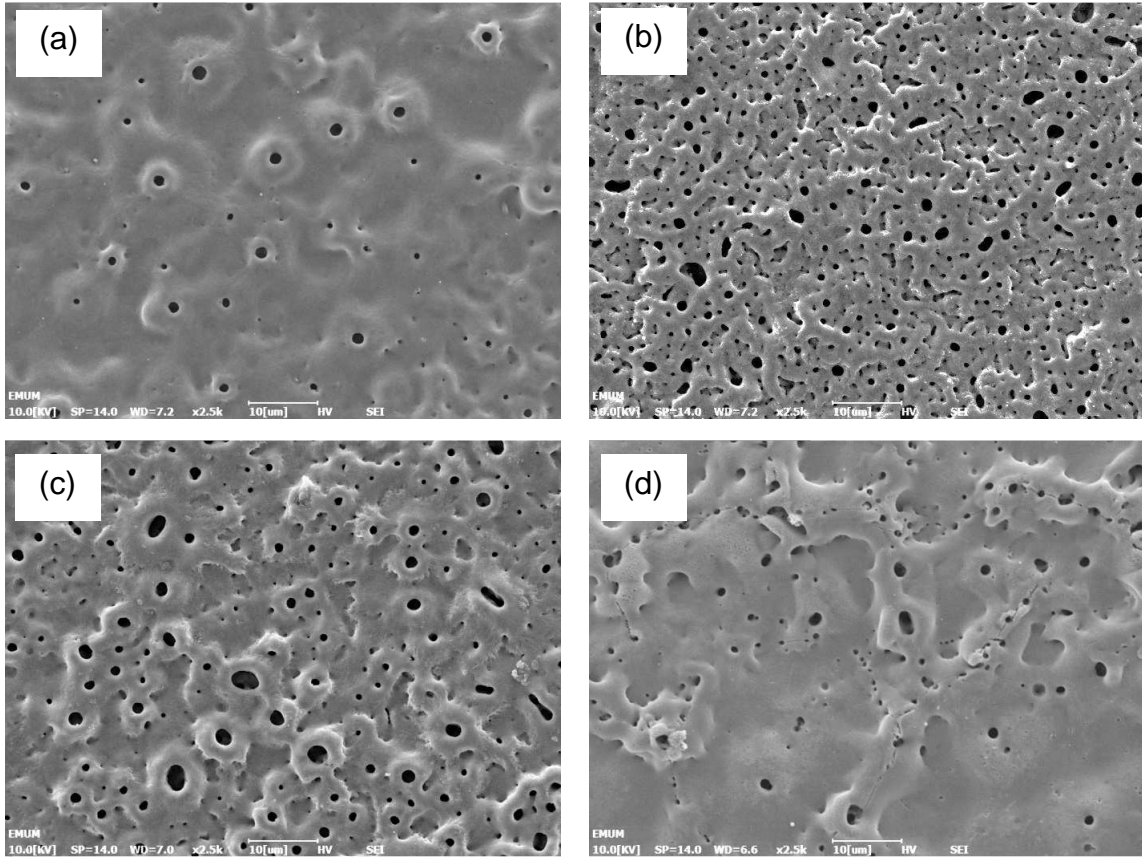


Şekil 2. Farklı elektrolitlerde hazırlanan TiO<sub>2</sub> kaplamaların XRD analizleri.

Numunelerin tamamında altlık malzemeden gelen Ti metalik fazı saptanmıştır. XRD analizinde TiO<sub>2</sub> yapısında anataz fazının olduğu ve bu fazın standart kart değeri (JCPDS No: 00-021-1272) ile birebir uyduğu gözlemlenmiştir. Farklı elektrolit konsantrasyonlarında üretilen oksit filmlerin kristalin yapılarında pek bir farklılık gözlemlenmemiştir. Bu çalışmada anataz fazının eldesi için ek olarak bir ısıl işlem uygulaması yapılmamıştır. Kristalin TiO<sub>2</sub> tabakasının oluşumu anotlama prosesi esnasında oksit filmin dielektrik çökümüne (dielectric breakdown) dayanır.

Kristalizasyon prosesi güçlü kıvılcım boşalmasından kaynaklanan lokal ekzotermik ısınmaya dayandırılmaktadır [31]. Anataz fazı, elektron-hol çiftinin düşük rekombinasyon hızından dolayı diğer fazlardan (rutil ve brokit) daha yüksek fotoaktiviteye sahiptir [23]. Farklı elektrolit konsantrasyonlarında anodik spark oksitleme tekniği ile anotlanan titanyum numunelerinin yüzeyinde oluşan TiO<sub>2</sub> yapısının SEM görüntüleri Şekil 3'de verilmiştir. 400 V'luk bir potansiyel uygulanarak yapılan anotlama işlemi sonucu titanyum yüzeyinde farklı morfolojilerin olduğu gözlemlenmektedir. Bu farklılığın temel sebebi, titanyum altlıklara dört farklı H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> konsantrasyonunda anotlamanın yapılmasıdır. 0.25 M'lık elektrolitte yapılan anotlama sonrasında yüzeyde farklı çaplara sahip yoğun olmayan bir por yapısının olduğu

görülmektedir (Şekil 3a). Artan elektrolit konsantrasyonu ile por yoğunluğunun arttığı, farklı por çap ve geometrisinin olduğu görülmektedir (Şekil 3b).

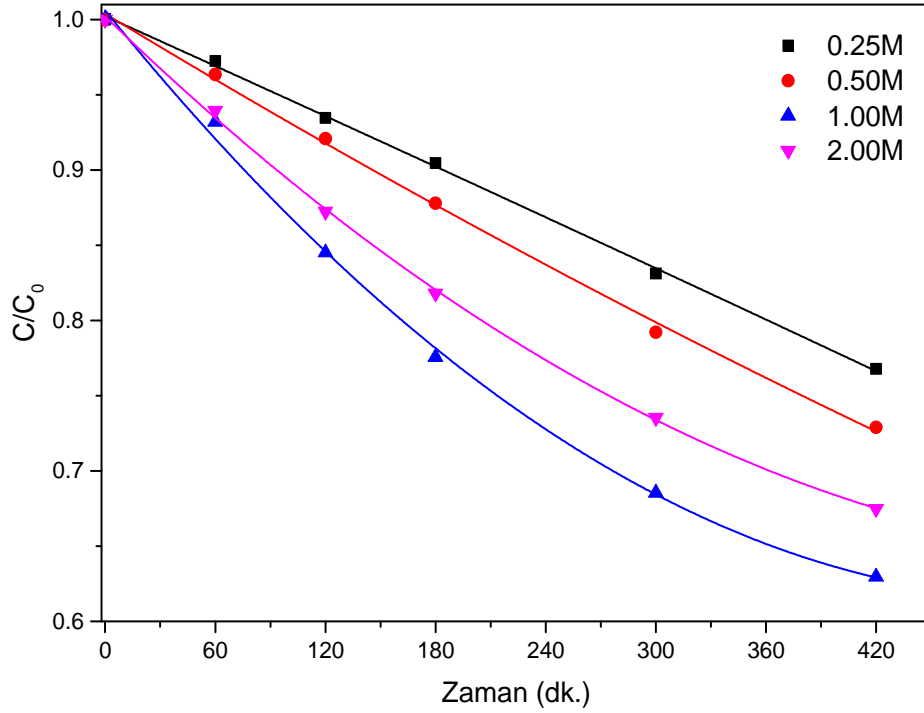


Şekil 3. Farklı elektrolitlerde hazırlanan TiO<sub>2</sub> kaplamaların mikroyapıları (a) 0.25 M, (b) 0.50 M, (c) 1.00 M ve (d) 2.00 M.

1 M'lık H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> içerikli elektrolit içinde yapılan anotlama sonucu farklı boyut ve şekillerde, duvar yapısının belirgin bir şekilde ortaya çıktığı, duvar kalınlık ve yüksekliğinin arttığı por yapısından bahsedebiliriz (Şekil 3c). Son olarak, Şekil 3d'de gösterilen ve en yüksek elektrolit konsantrasyonunda gerçekleştirilen anotlama neticesinde oluşan yüzey morfolojisi diğer yüzey yapılarına göre oksit formu açısından farklılık göstermektedir. Homojen bir dağılım göstermeyen por yapısı ve oksit tabakasında çatlakların olduğu da gözlemlenmektedir.

Metilen mavisinin sulu çözeltilerinin farklı elektrolit konsantrasyonlarında oluşturulmuş TiO<sub>2</sub> kaplamalar ile UV ışık altında parçalanması sağlanmıştır. Sulu çözeltinin parçalanması, 1 saat aryla dalga boyuna bağlı olarak absorpsiyon ölçümü alınarak tespit edilmiştir. Metilen mavisinin bilindiği üzere 664 nm dalga boyunda karakteristik absorpsiyon bandı bulunmaktadır. Lambert-Beer yasası gereği absorpsiyonun derişim ile doğru orantılı olduğu göz önünde bulundurulduğunda UV ışık altında gerçekleşen fotokatalitik reaksiyonlarla birlikte zamanla değişen derişimin başlangıç derişimine oranı (C/C<sub>0</sub>) parçalanmanın göstergesidir.

Elektrolit konsantrasyonunun fotokatalitik performans üzerinde etkili olduğu deneyler sonucunda görülmüştür. Şekil 4'ten anlaşılacağı üzere farklı elektrolit konsantrasyonlarında oluşturulan TiO<sub>2</sub> kaplamalardan 1 M'lık H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> elektroliti ile oluşturulan kaplamaların bozunma hızına daha fazla etki ettiği görülmektedir. Bunun sebebi olarak farklı elektrolit konsantrasyonlarında oluşturulan yapıların yüzey morfolojisindeki değişim gösterilebilir.



Şekil 4. Farklı elektrolit konsantrasyonlarında oluşturulan TiO<sub>2</sub> kaplamaların metilen mavisini bozundurma etkisinin incelenmesi.

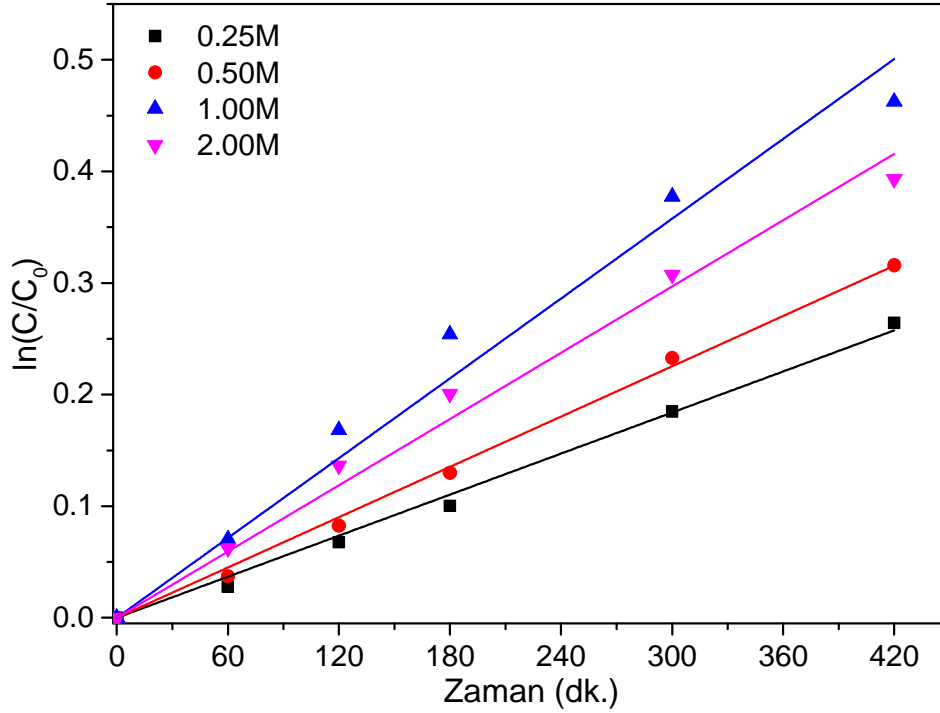
Homojen por yapısı ve düzeni 1 M'lık elektrolit ile oluşturulmuş kaplama yüzeyinde görülmektedir. Şekil 5 ile fotokatalistlerin kinetik davranışları incelenmiştir. Deneylerden elde edilen sonuçlar birinci dereceden kinetik davranışa uygun olarak hareket etmiştir. Zamana bağlı olarak yapılan kinetik hesabı  $\ln(C_0/C) = kt$  [32] ile reaksiyon hızının tespit edilmesi mümkün olmaktadır. Reaksiyon hız sabitleri Tablo 1'de verilmiştir.

Tablo 1. Numunelerin fotokatalitik kinetiğine ait parametreler.

Numune	0.25 M	0.50 M	1.00 M	2.00 M
Reaksiyon hız sabiti (k) ( $\times 10^{-3} \cdot s^{-1}$ )	36.8	45.1	71.4	59.3
R <sup>2</sup>	0.9978	0.9988	0.9911	0.9954



Metilen mavisini parçalamak için en iyi numunenin 1 M'lık konsantrasyona sahip elektrolit ile hazırlanmış TiO<sub>2</sub> kaplaması olduğu anlaşılmaktadır. Bunun sebebi de yüzey morfolojisindeki değişim ve anataz fazının daha güçlü olmasıdır. Dolayısıyla elektron-hole çiftlerinin birleşimi engellenmiş olmaktadır [33]. Özellikle por duvarının belirgin bir farklılık göstermesi, düşük konsantrasyonda bu yapının belirgin bir şekilde ortaya çıkmadığı ve artan konsantrasyon ile de duvar yapısının bozulmaya başlaması fotokatalitik performansa doğrudan etki yapan faktörlerdendir. Burada duvar yapısının bozulması, porların birleşmesi ile duvarın ortadan kalkması ve por yoğunluğunun azalması şeklindedir.



Şekil 5. Farklı elektrolit konsantrasyonlarında oluşturulan TiO<sub>2</sub> kaplamaların metilen mavisini bozundurma kinetiğinin incelenmesi.

#### 4. Sonuç

Bu çalışma sonucunda, saf titanyum yüzeyinde farklı konsantrasyonlarda H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> içerikli elektrolit içerisinde anodik spark oksitleme metodu ile TiO<sub>2</sub> kaplamalar başarılı bir şekilde oluşturulmuştur. Tüm numunelerde ısıl işleme gerek olmaksızın TiO<sub>2</sub>'ye ait anataz fazı başarıyla elde edilmiştir. Sabit voltaj altında artan H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> konsantrasyonu ile titanyum yüzeyinde oluşan porların yoğunluğu, şekli ve boyutu da farklılık göstermiştir. Sabit voltaj altında anodik spark oksitleme yöntemiyle 1 M'lık konsantrasyonda anotlanan numune, metilen mavisinin arıtılmasında en iyi fotokatalitik performans sergilemiştir. Üretilen kaplamaların üretim kolaylığı ve maliyetleri göz önünde bulundurulduğunda organik kirliliklerin giderilmesinde kullanılabilme potansiyeli oldukça yüksektir.

## Kaynaklar

- [1] Liu, G., Wang, L.Z., Yang, H.G., Cheng, H.M. ve Lu, G.Q., Titania-based photocatalysts-crystal growth, doping and heterostructuring, **Journal of Materials Chemistry**, 20, 5, 831-834, (2010).
- [2] Luo, Q., Li, X., Li, X., Wang, D., An, J. ve Li, X., Visible light photocatalytic activity of TiO<sub>2</sub> nanoparticles modified by pre-oxidized polyacrylonitrile, **Catalysis Communications**, 26, 239-243, (2012).
- [3] Masahashi, N., Mizukoshi, Y., Semboshi, S. ve Ohtsu, N., Enhanced photocatalytic activity of rutile TiO<sub>2</sub> prepared by anodic oxidation in a high concentration sulfuric acid electrolyte, **Applied Catalysis B: Environmental**, 90, 255-261, (2009).
- [4] Fujishima, A., Rao, T. N. ve Tryk, D.A., Titanium dioxide photocatalysis, **Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry**, 1, 1-21, (2000).
- [5] Radecka, M. Rekas, M. Trenczek-Zajac, A. ve Zakrzewska, K., Importance of the band gap energy and flat band potential for application of modified TiO<sub>2</sub> photoanodes in water photolysis, **Journal of Power Sources**, 181, 1, 46-55. (2008).
- [6] Linsebigler, A.L., Lu, G.Q. ve Yates Jr J.T., Photocatalysis on TiO<sub>2</sub> surfaces: principles, mechanisms, and selected results, **Chemical Reviews**, 95, 3, 735-758, (1995).
- [7] Chen, X.B. ve Mao, S.S., Titanium dioxide nanomaterials: synthesis, properties, modifications, and applications, **Chemical Reviews**, 107, 7, 2891-2959, (2007).
- [8] Carp, O., Huisman, C.L. ve Reller, A., Photoinduced reactivity of titanium dioxide, **Progress in Solid State Chemistry**, 32, 1-2, 33-177, (2004).
- [9] Liu, G., Wang, X. Chen, Z., Cheng, H.-M. ve Lu, G.Q., The role of crystal phase in determining photocatalytic activity of nitrogen doped TiO<sub>2</sub>, **Journal of Colloid and Interface Science**, 329, 2, 331-338, (2009).
- [10] Puddu, V., Choi, H., Dionysiou, D.D. ve Li Puma, G., TiO<sub>2</sub> photocatalyst for indoor air remediation: influence of crystallinity, crystal phase, and UV radiation intensity on trichloroethylene degradation, **Applied Catalysis B: Environmental B**, 94, 3-4, 211-218, (2010).
- [11] Kočí, K., Obalová, L., Matějová, L., Plachá, D., Lacný, Z., Jirkovský, J. ve Šolcová, O., Effect of TiO<sub>2</sub> particle size on the photocatalytic reduction of CO<sub>2</sub>, **Applied Catalysis B: Environmental**, 89, 3-4, 494-502. (2009).
- [12] Žunič, V., Škapin, S.D., Maček-Kržmanc, M., Bračko, I., Škapin, A.S. ve Suvorov, D., Influence of the triblock copolymer P123 and phosphorous on the physico-chemical properties of TiO<sub>2</sub>, **Applied Catalysis A: General**, 397, 1-2, 241-249, (2011).
- [13] Diebold, U., The surface science of titanium dioxide, **Surface science reports**, 48, 5-8, 53-229, (2003).
- [14] Yang, G., Yan, Z., Xiao, T. ve Yang, B., Low-temperature synthesis of alkalis doped TiO<sub>2</sub> photocatalysts and their photocatalytic performance for degradation of methyl orange, **Journal of Alloys and Compounds**, 580, 15-22, (2013).
- [15] Fujishima, A., Hashimoto, K. ve Watanabe, T., **TiO<sub>2</sub> Photocatalysis: Fundamentals and Applications**, BKC, Inc Publishers, Japan. (1999).
- [16] Şam, E.D., Ürgen, Ü. ve Tepehan, F.Z., TiO<sub>2</sub> fotokatalistleri, **İTÜ Fen Bilimleri Dergisi**, 6, 81-92, (2007).

- [17] Tomandl, G., Mangler, M., Pippel, E. ve Woltersdorf J., Evidence of nanopores in sol-gel based TiO<sub>2</sub> and TiN ultrafiltration membranes, **Materials Chemistry and Physics**, 63, 2, 139-144, (2000).
- [18] Tesfamichael, T., Motta, N., Bostrom, T. ve Bell, J.M., Development of porous metal oxide thin films by co-evaporation, **Applied Surface Science**, 253, 11, 4853-4859. (2007).
- [19] Leenheer, A.J., Miedaner, A., Curtis, C.J., Hest, MFAMV. ve Ginley, D.S., Fabrication of nanoporous titania on glass and transparent conducting oxide substrates by anodization of titanium films, **Journal of Materials Research**, 22, 3, 681-687, (2007).
- [20] Komarov, F.F., Vlasukova, L.A., Milchanin, O.M., Gaiduk, P. I., Yuvchenko, V. N. ve Grechnyi, S.S., Ion-beam formation of nanopores and nanoclusters in SiO<sub>2</sub>, **Vacuum**, 78, 2-4, 361-366, (2005).
- [21] Sulka, G.D., Kolodziej, J.K., Brzozka, A. ve Jaskula. M., Fabrication of nanoporous TiO<sub>2</sub> by electrochemical anodization, **Electrochimica Acta**, 55, 14, 4359-4367, (2010).
- [22] Wu, K.R., Hung, C.H., Yeh, C.W. ve Wu, J.K., Microporous TiO<sub>2</sub>-WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> films with visible-light photocatalytic activity synthesized by micro arc oxidation and DC magnetron sputtering, **Applied Surface Science**, 263, 688-695, (2012).
- [23] Bayati, M.R., Golestani-Fard, F. ve Moshfegh, A. Z., How photocatalytic activity of the MAO-grown TiO<sub>2</sub> nano/micro-porous films is influenced by growth parameters?, **Applied Surface Science**, 256, 13, 4253-4259, (2010).
- [24] Sul, Y-T., Johansson, C.B., Jeong, Y. ve Albrektsson, T., The electrochemical oxide growth behaviour on titanium in acid and alkaline electrolytes, **Medical Engineering & Physics**, 23, 5, 329-346, (2001).
- [25] Chen, Z.X., Takao, Y., Wang, W.X., Matsubara, T. ve Ren, L. M., Surface characteristics and in vitro biocompatibility of titanium anodized in a phosphoric acid solution at different voltages, **Biomedical Materials**, 6, 065003, (2009).
- [26] Pedferri, M., Del Curto, B. ve Pedferri, P., Chromatic properties of anodised titanium obtained with two techniques. **In Passivation of Metals and Semiconductors, and Properties of Thin Oxide Layers**, 205-210, (2006).
- [27] Krasicka-Cydzik, E., Głazowska, I. ve Michalski, M., Hydroxyapatite coatings on titanium and its alloys anodised in H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>. EUROMAT 2005, **European Congress on Advanced Materials and Processes**. Prague, Czech Rep, (2005).
- [28] Park, Y.J., Shin, K.H. ve Song, H.J., Effects of anodizing conditions on bond strength of anodically oxidized film to titanium substrate, **Applied Surface Science**, 253, 14, 6013-6018, (2007).
- [29] Diamanti, M.V. ve Pedferri, M.P., Effect of anodic oxidation parameters on the titanium oxides formation, **Corrosion Science**, 49, 2, 939-948, (2007).
- [30] Yu, J.G., Xiong, J.F., Cheng, B. ve Liu, S.W., Fabrication and characterization of Ag-TiO<sub>2</sub> multiphase nanocomposite thin films with enhanced photocatalytic activity, **Applied Catalysis B: Environmental**, 60, 3-4, 211-221, (2005).
- [31] Chen, Z.X., Takao, Y., Wang, W.X., Matsubara, T. ve Ren, L.M., Surface characteristics and in vitro biocompatibility of titanium anodized in a phosphoric acid solution at different voltages, **Biomedical Materials**, 4, 6, 065003, (2009).
- [32] Li, X.Z., Li, F.B., Yang, C.L. ve Ge W.K., Photocatalytic activity of WO<sub>x</sub>-TiO<sub>2</sub> under visible light irradiation, **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, 141, 2-3, 209-217, (2001).

- [33] Pirzada, B.M., Mir, N.A., Qutub, N., Mehraj, O., Sabir, S. ve Muneer M., Synthesis Characterization and Optimization of Photocatalytic Activity of TiO<sub>2</sub>/ZrO<sub>2</sub> Nanocomposite Heterostructures, **Material Science and Engineering B**, 193,137-145, (2015).

# Makine öğrenmesi algoritmaları ve dalgacık dönüşümü ile EKG sinyalinden özellik çıkarımı

Hülya KODAL SEVİNDİR<sup>1,\*</sup>, Süleyman ÇETİNKAYA<sup>1</sup>, Cüneyt YAZICI<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Kocaeli Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Matematik Bölümü, Kocaeli.

<sup>2</sup>Kocaeli Üniversitesi, Eğitim Fakültesi, Matematik ve Fen Bilimleri Eğitim Bölümü, Kocaeli.

Geliş Tarihi (Received Date): 24.07.2017

Kabul Tarihi (Accepted Date): 13.03.2018

## Özet

Günümüzde biyomedikal sinyallerin analizinde dalgacık dönüşümünün kullanılması oldukça yaygın olup elde edilen sonuçlar etkileyicidir. Bu çalışmada, biyomedikal sinyallerden elektrokardiyogram (EKG) sinyallerinde QRS zirvesi belirleme hedeflenmiş ve daha iyi sonuçlar almak için öncelikle EKG sinyallerindeki zemin gezinme gürültüsünün giderilmesi ve yüksek frekanslı gürültünün temizlenmesi amacıyla dalgacık analizi kullanılmıştır. Daubechies 10 (db10) dalgacık dönüşümü uygulanan sinyalin 10. seviye yaklaşım katsayısı ve 10. seviye detay katsayısı çıkartılarak sinyaldeki zemin gezinmesi problemi giderilmiştir. Yüksek frekans gürültüsünün giderilmesi için ise zemin gezinmesi problemi giderilmiş olan sinyale dalgacık gürültü temizleme uygulanmıştır. Gürültüsü temizlenen sinyalde QRS zirvelerini belirlemek için sinyalin 1. türev ve 2. türev bilgileri ele alınarak Destek Vektör Makineleri ve Naive Bayes algoritmaları kullanılmıştır. QRS zirvelerinin bulunmasında, MIT-BIH aritmi veri tabanında verilen QRS zirvelerinin konum bilgileri kullanılmıştır. QRS zirvelerini doğru belirlemede Destek Vektör Makineleri algoritması Naive Bayes algoritmasından daha yavaş sonuç vermesine rağmen %99.46 duyarlılık, %100 seçicilik ve %0.54 hata değerlerine ulaşmıştır.

**Anahtar kelimeler:** EKG, Makine Öğrenmesi, Destek Vektör Makineleri, Naive Bayes, Gürültü Giderme, Dalgacık Dönüşümü, QRS zirve.

\*Hülya KODAL SEVİNDİR, hkodal@kocaeli.edu.tr, <https://orcid.org/0000-0003-1460-0608>

Süleyman ÇETİNKAYA, suleyman.cetinkaya@kocaeli.edu.tr, <https://orcid.org/0000-0002-8214-5099>

Cüneyt YAZICI, cuneyt.yazici@kocaeli.edu.tr, <https://orcid.org/0000-0002-4535-510X>

## ECG feature extraction via wavelet transform and machine learning algorithms

### Abstract

Nowadays usage of wavelet transform on biomedical signals has been increased and effective results have been obtained. In this study wavelet transform is used to obtain better results on QRS complex detection; wavelets are used to get rid of baseline wandering and high frequency artifact on ECG. To do so, some ECG recordings on MIT-BIH arrhythmia database are used. To omit baseline wandering Daubechies wavelet up to level 10 is used and approximation and detail coefficients at level 10 are excluded from the ECG signal. To omit high frequency artifact wavelet denoising is applied to the ECG signals. Afterward, using the first and second derivative information of the signal, Support Vector Machine and Naive Bayes algorithms are applied separately. According to the study conducted, although SVM algorithm runs slower than Naive Bayes, results for SVM are much better for QRS detection; the results for SVM are %99.46 sensitivity, %100 positive sensitivity, and %0.54 error.

**Keywords:** ECG, Machine Learning, Support Vector Machine, Naive Bayes, Denoising, Wavelet Transform.

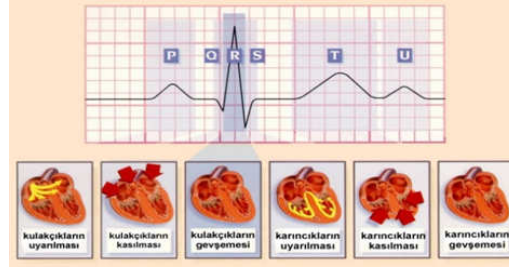
### 1. Giriş

Kalp insan hayatı için hayati öneme sahip bir organ olup kalp rahatsızlıklarının önceden tespit edilmesi oldukça önemlidir. Zira kalp hastalıkları dünyada hala bir numaralı ölüm sebebidir. Özellikle genç nüfustaki kalp krizi daha ölümcül olmaktadır [1]. Dolayısıyla olası kalp rahatsızlığının erken teşhisinin konulması büyük önem arz etmektedir. Bunun için en sık kullanılan yöntem ise kalbin Elektrokardiyogram (EKG) ile incelenmesidir. EKG, kalbin biyoelektriksel aktivitesini ölçer. EKG sinyali, kalp atımında kalp kaslarının depolarizasyonu sonucu vücut yüzeyinde oluşan çok düşük seviyedeki elektriksel voltajların sonucudur. Düşük maliyetli, vücuda herhangi bir zarar vermeyen, basit ve kalp rahatsızlıklarının teşhisinde etkili bir ölçüm aracıdır [2]. EKG'nin incelenmesi ile

- kalbin ritim ve iletim bozuklukları belirlenebilir,
  - koroner yetmezliği veya enfarktüs tanısı konulabilir,
  - kalp duvarlarında kalınlaşma ve kalp boşluklarında genişleme bulguları saptanabilir,
  - elektronik kalp pilinin işlevleri değerlendirilebilir,
  - bazı kalp ilaçlarının etkileri, elektrolit dengesizliği (özellikle serum potasyum eksikliği veya fazlalığı) ve kalp dışı hastalıkların kalbe etkileri araştırılabilir [2, 3, 4, 5].
- EKG dalga şekilleri miyokardiyal iskemi ve enfarktüs, ventriküler hipertrofi ve aktarım problemleri gibi kalp hastalıkları ve anormallikleri durumunda değişir. EKG analizi için kullanılan bilgisayarlı karar destek sistemleri teşhis sırasında kalp uzmanına bir yardımcı gibi davranarak tanıda yardımcı bilgi ve zaman tasarrufu sağlayabilir. Hasta yoğun bakım ünitesinde sürekli gözetim altındayken doktor normal kalp atış değişikliğinin aralığını belirleyebilir. Eğer nabız düzensizliği olursa doktoru ya da hemşireyi uyarmak için bir alarm sistemi kurulabilir. Bu ve benzeri uygulamalar için

EKG sinyalinin yapısındaki sivrilikler ve eğimler incelenir. Özellik çıkarımı kardiyolojik inceleme için de faydalıdır.

Şekil 1, bir kalp atımı sırasında gerçekleşen P, QRS, T ve U dalgalarını gösterir [6].



Şekil 1. EKG sinyali örneği.

Diğer biyomedikal sinyaller gibi EKG de durağan olmayan bir yapıya sahiptir. Bu nedenle klasik sinyal işleme yöntemleri yeterince etkili olamayabilir. Ayrıca EKG kaydı sırasında herhangi bir kanalda görülen istenmeyen elektriksel aktivitelere, artefaktlar ya da gürültüler, yer alabilir. Artefaktlar fizyolojik ya da non-fizyolojik nedenlerden dolayı olabilirler. Fizyolojik artefakt, vücudun diğer organlarından kaynaklanan biyoelektriksel aktivitelere, hasta elini oynattığında veya öksürdüğünde, tremor veya titremeye bağlı hareketler vs. durumunda oluşabilir. Non-fizyolojik artefakt ise elektrokardiyogramın kendi iç devresi veya bağlı olduğu elektrik şebekesinden kaynaklanır. Cihaza bağlı metal, hareket ve birçok sebepten dolayı sinyalin artefakt içermesi yani bozuk-parazitli alınması mümkündür. EKG'nin doğru okunması ve yorumlanması büyük önem arz etmektedir. Birçok çalışmada bu artefaktların temizlenmesi için sinyal bazı önlemlere tabi tutulur. Bu çalışmada ise EKG sinyalindeki zemin gezinmesi ve yüksek frekans gürültüsünün giderilmesi için dalgacık analizi uygulanmıştır. Bu şekilde EKG özellik çıkarımının çok daha doğru bir şekilde yapılması hedeflenmiştir. Dalgacık metodu, zaman ve frekans bilgisini kaybetmeksizin durağan olmayan EKG sinyalinin analizini yapmaya olanak sağladığı için seçilmiştir. Sonrasında gürültüden arındırılmış sinyal için ayrı ayrı sinyalin 1. türev ve 2. türev bilgileri de ele alınarak Destek Vektör Makineleri ve Naive Bayes algoritmaları ile QRS zirveleri belirlenmesi yapılmıştır. Bölüm 2'de dalgacık dönüşümü ve uygulanacak 2 algoritma hakkında kısa bilgiler verilmiştir. Bölüm 3'te kullanılan veri ve yöntem hakkında bilgi verilmiş ve son bölümde sonuçlar paylaşılmıştır.

## 2. Dalgacık dönüşümü ve algoritmalar

### 2.1. Dalgacık dönüşümü

Dalgacık dönüşümleri zaman-frekans optimizasyonu sağlayan ve EKG işaretindeki geçici karakteristiklerin tespitinde kullanılabilir etkili bir yöntemdir. Dalgacık dönüşümü,  $f(t)$  işaretin temel dalgacık fonksiyon kümesi ile integrali olarak tanımlanabilir. Temel dalgacık fonksiyon kümesi  $\psi_{a,b}(t)$ , temel dalgacığın ölçeklenmesi ve ötelenmesiyle elde edilir [7].

$$\psi_{a,b}(t) = \frac{1}{\sqrt{a}} \psi\left(\frac{t-b}{a}\right) \quad a > 0, a, b \in \mathbb{R}. \quad (1)$$

Burada  $a$  ölçekleme  $b$  ise ötelemeyi temsil eden değişkenlerdir.  $f(t)$  işaretinin dalgacık dönüşümü şu formülle verilmiştir:

$$W_t(a, b) = \int_{-\infty}^{\infty} f(t) \psi_{a,b}(t) dt \quad (2)$$

Sürekli Dalgacık Dönüşümü (SDD) ölçekleme ve öteleme değişkenlerinin sürekli değerler aldığı dönüşüm olarak tanımlanabilir. EKG işaretlerinin analizinde bu oldukça zaman alan ve hesapsal verimliliği düşüren bir yaklaşımdır. Ayrık Dalgacık Dönüşümünde (ADD) ise ölçekleme ve öteleme değişkenleri ayrık değerler alırlar [7]. Böylece işaret belirli ölçeklerde incelenir ve hesapsal verimlilik artırılmış olur. Bu yöntemle çoklu çözünürlük analizi adı verilir. Bu durumda ayrık dalgacık kümesi

$$\psi_{j,k}(x) = 2^{-j/2} \psi(2^{-j}x - k) \quad j, k \in \mathbb{Z} \quad (3)$$

olarak bulunabilir. Burada  $j$  ve  $k$  sırasıyla ölçekleme ve ötelemeyi gösteren tam sayılardır. Ayrık dalgacık fonksiyonları  $\psi_{j,k}(x)$  ortogonal bir küme oluşturur. Ayrık dalgacık dönüşümü katsayıları ise

$$c_{j,k} = 2^{j/2} \int_{-\infty}^{\infty} f(x) \psi(2^j x - k) dx \quad (4)$$

ile bulunur. Elde edilen dalgacık katsayıları yardımıyla geri dönüşüm formülü ise aşağıdaki şekilde elde edilebilir:

$$f(x) = \sum_{j=-\infty}^{\infty} \sum_{k=-\infty}^{\infty} c_{j,k} \psi_{j,k}(x). \quad (5)$$

Dalgacık dönüşümünde işaret, ayrıştırılırken ölçekleme ve dalgacık fonksiyonları cinsinden ifade edilebilir. Ölçekleme fonksiyonu  $\phi(x)$  ve dalgacık fonksiyonu  $\psi(x)$  aşağıdaki şekilde tanımlanabilir. Burada  $g(k) = (-1)^k h(1-k)$  olmak üzere süzgeç katsayılarıdır.

$$\begin{aligned} \phi(x) &= \sqrt{2} \sum_k h(k) \phi(2x - k), \\ \psi(x) &= \sqrt{2} \sum_k g(k) \phi(2x - k). \end{aligned} \quad (6)$$

Çoklu çözünürlük analizinde  $J$  seviyeli ayrıştırma işleminde işaret  $f(x)$  için aynı süzgeç katsayıları ile yinelemeli olarak dönüşüm katsayıları bulunur.

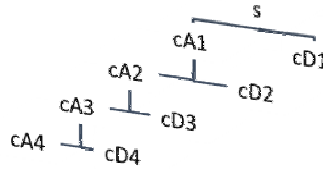
$$f(x) = \sum_k c_{j_0,k} \phi_{j_0,k}(k) + \sum_{j=j_0}^J \sum_k d_{j,k} \psi_{j,k}(x) \quad (7)$$



Burada  $J \geq j \geq j_0$  olmak üzere  $j_0$  keyfi bir başlangıç ölçeğidir.  $j$  seviyesindeki  $c_{j,k}$  (yaklaşıklık) ve  $d_{j,k}$  (detay) katsayılarını elde etmek için,  $j-1$  seviyesindeki  $c_{j-1,k}$  katsayılarıyla alçak ve yüksek geçiren süzgeçler evriştirilmiştir. Örnek sayısı ise alt örnekleme ile iki kat azaltılmıştır.

$$\begin{aligned} c_{j,n} &= \sum_k c_{j-1,k} h(k-2n) \\ d_{j,n} &= \sum_k c_{j-1,k} g(k-2n) \end{aligned} \quad (8)$$

Dalgacık dönüşümünde elde edilen düşük boyutlu yaklaşıklık katsayıları işaretin sonlu elemanlı yaklaşıklığını verir. Dalgacık analizinde ise sadece alçak geçiren bantlar değil aynı zamanda yüksek geçiren bantlar da hesaba katılır. Böylece elde edilen tüm alt bantlarda (yaklaşıklık katsayılarında) yinelemeli olarak alçak ve yüksek geçiren süzgeçler yardımıyla dalgacık dönüşümü katsayıları elde edilir. Yaklaşım katsayıları haricinde detay katsayılarının da hesaba katılması ile işaretin daha ayrıntılı bir biçimde analizine olanak sağlanır [7]. 4-seviyeli bir dalgacık paket ağaç yapısı Şekil 1’de gösterilmiştir.



Şekil 2. Dört seviyeli ayrık dalgacık dönüşümünün ağaç yapısı.

Şekil 2’de  $cA_n$ ,  $n$ . seviye yaklaşıklık katsayısını ve  $cD_n$  ise  $n$ . seviye detay katsayısını göstermektedir. Özetle dalgacık metodu kullanarak bir sinyalin ayrıştırılması ve tekrar oluşturulması genel olarak üç aşamadan oluşur [8].

- 1) Ayrık dalgacık dönüşümü kullanarak sinyalin bileşenlerine ayrılması,
- 2) Ortaya çıkan katsayıların eşikleme metoduyla yumuşatılması,
- 3) Eşikleme yapılmış ayrık dalgacık katsayılarından tekrar orijinal sinyalin oluşturulması [9].

## 2.2. Destek vektör makineleri

Destek Vektör Makineleri (DVM) öğrenme sisteminde yer alan bir modeldir. Vapnik tarafından geliştirilen DVM tekniği başlangıçta iki sınıfın sınıflandırma problemleri için önerildi [10]. DVM, eğitim verilerinden optimal ayırma aşırı düzlemini hesaplamak için geometrik özellikleri kullanır. Ayrıca, lineer olmayan ayrılabilir durumların için de metotlar sundular.

Temel olarak DVM,  $n$  boyutlu  $x$  girdi vektörünün bir  $K$ -boyutlu özellik uzayına  $K > n$  lineer olmayan bir  $\varphi(x)$  dönüşümü ile oluşturulan yüksek boyutlu özellik uzayında çalışan lineer bir işlemdir.  $\varphi_0(x) = 1$ ,  $w = [w_0, w_1, \dots, w_k]^T$  ve  $\varphi(x) = [\varphi_0(x), \varphi_1(x), \dots, \varphi_k(x)]^T$  ağırlık fonksiyonu olmak üzere denklem (9), iki farklı sınıfı ayıran aşırı düzlem denklemini verir:

$$y(x) = \varphi_0(x)\varphi(x) = \sum_{j=1}^K w_j \varphi_j(x) + w_0 = 0 \quad (9)$$

$y(x) > 0$  koşulunu sağlayan bir sınıfa ait iken  $y(x) < 0$  koşulunu sağlayan ise diğer sınıfa aittir.

DVM ile ilgili en belirgin gerçek, Lagrange çarpanları kullanılarak öğrenme aşamasının kuadratik programlamaya indirgenmesidir. DVM de yer alan öğrenme ve test aşamasındaki tüm işlemler, çekirdek fonksiyonları kullanılarak yapılır. Çekirdek fonksiyonu  $K(x, x_i) = \varphi^T(x_i)\varphi(x)$  şeklinde tanımlanır.

DVM öğrenme aşamasında maksimal ayırma marjiniyle hedef değerlerin ya  $d_i = 1$  ya da  $d_i = -1$  diye iki sınıfa ayrılma problemi aşağıdaki gibi tanımlanan amaç fonksiyonunun dual maksimizasyon problemine indirgenmektedir.  $C$  kullanıcı tanımlı bir sabit ve  $p, (x_i, d_i)$  öğrenme veri çiftlerinin sayısı olmak üzere

$$\sum_{i=1}^p \alpha_i d_i = 0 \quad (10)$$

$$0 \leq \alpha_i \leq C$$

kısıtlamasıyla

$$Q(\alpha) = \sum_{i=1}^p \alpha_i - \frac{1}{2} \sum_{i=1}^p \sum_{j=1}^p \alpha_i \alpha_j d_i d_j K(x_i, x_j)$$

dır.  $C$  regularizasyon parametresidir, marjinin maksimizasyonu ile sınıflandırma hatasının minimizasyonu arasındaki dengeyi belirler. Lagrange çarpanlarına göre çözüm  $w_{opt}$  optimal ağırlık fonksiyonunu aşağıdaki gibi verir:

$$w_{opt} = \sum_{i=1}^{N_s} \alpha_{si} d_{si} \varphi(x_{si}) \quad (12)$$

(12) denkleminde  $s, N_s$  destek vektörlerinin kümesini göstermektedir yani  $x_i$  öğrenme vektörleri

$$d_i \left( \sum_{j=1}^K w_j \varphi_j(x_i) + w_0 \right) \geq 1 - \mu_i \quad (13)$$

bağıntısı için eşitlik işareti ile yerine getirilir.  $\mu_i$  skaler değişkenlerdir. Öğrenme aşamasından sonra denklem (14) de  $y(x)$  çıkış sinyali çekirdeklerin fonksiyonu olarak belirlenir.

$$y(x) = \sum_{i=1}^{N_s} \alpha_{si} d_i K(x_{si}, x) + w_0 \quad (14)$$

ve  $\varphi(x)$  lineer olmayan fonksiyonun açık formunun bilinmesine gerek yoktur.  $y(x)$ 'in değeri sıfırdan büyükse +1 sınıfına ait iken sıfırdan küçükse -1 sınıfına aittir. Bu çalışmada öznitelik kullanılan çekirdek fonksiyonu denklem (15) deki gibidir:

$$K(x_i, x_j) = e^{-\gamma \|x_i - x_j\|^2}, \gamma > 0 \quad (15)$$

Burada  $\gamma$  Gaussian radyal taban fonksiyonlarının serbest parametresidir.

## 2.2. Naive Bayes sınıflandırıcı

Naive Bayes sınıflandırıcısı Bayes teoremi üzerine kurulan basit Bayesian sınıflandırıcısı olarak adlandırılır [11]. Sınıflandırıcı tipik olarak basit bir Bayesian bağlantısıdır ve giriş vektörlerinin boyutu yüksek olduğu durumlarda kullanılması çok uygundur. Bayes kuralı, sınıflandırma değişkeninin posteriorunu hesaplamak için kullanılır.  $C$  sınıflandırma değişkeninin posterioru denklem (16) de verildiği gibi  $Z_1, Z_2, \dots, Z_n$  özellik değişkenlerine bağlıdır.

$$P(C|Z_1, Z_2, \dots, Z_n) = \frac{P(C) \prod_{i=1}^n P(Z_i|C)}{P(Z_1, Z_2, \dots, Z_n)} \quad (16)$$

Sınıf koşullarından bağımsız olduğu varsayılırsa, denklem (16), denklem (17) gibi yazılabilir.

$$P(Z_1, Z_2, \dots, Z_n|C) = P(Z_1|C)P(Z_2|C)\dots P(Z_n|C) \quad (17)$$

Denklem (17) den anlaşılacağı gibi, ortak koşullu olasılık, tüm marjinal koşullu olasılıkların çarpımı tarafından verilir. İkinci varsayım,  $Z_1, Z_2, \dots, Z_n$  özelliklerinin doğrudan  $C$  sınıflandırma değişkenine bağlı olduğu varsayımdır. Yukarıdaki iki varsayım Bayesian ağları sınıflandırıcısına bağlı düşünüldüğü zaman Naive Bayes sınıflandırıcısı denklem (18) olarak elde edilir.

$$P(C|Z_1, Z_2, \dots, Z_n) = \frac{P(C) \prod_{i=1}^n P(Z_i|C)}{P(Z_1, Z_2, \dots, Z_n)} \quad (18)$$

Bu nedenle, her örneğin sınıfını tahmin etmek için, model denklem (19) gibi yazılabilir.

$$C = \arg \max P(C) \prod_{i=1}^n P(Z_i|C) \quad (19)$$

Denklem (19), her bir örneğin sınıfını tahmin etmek için kullanılabilir.

### 3. Kullanılan EKG verileri ve yöntem

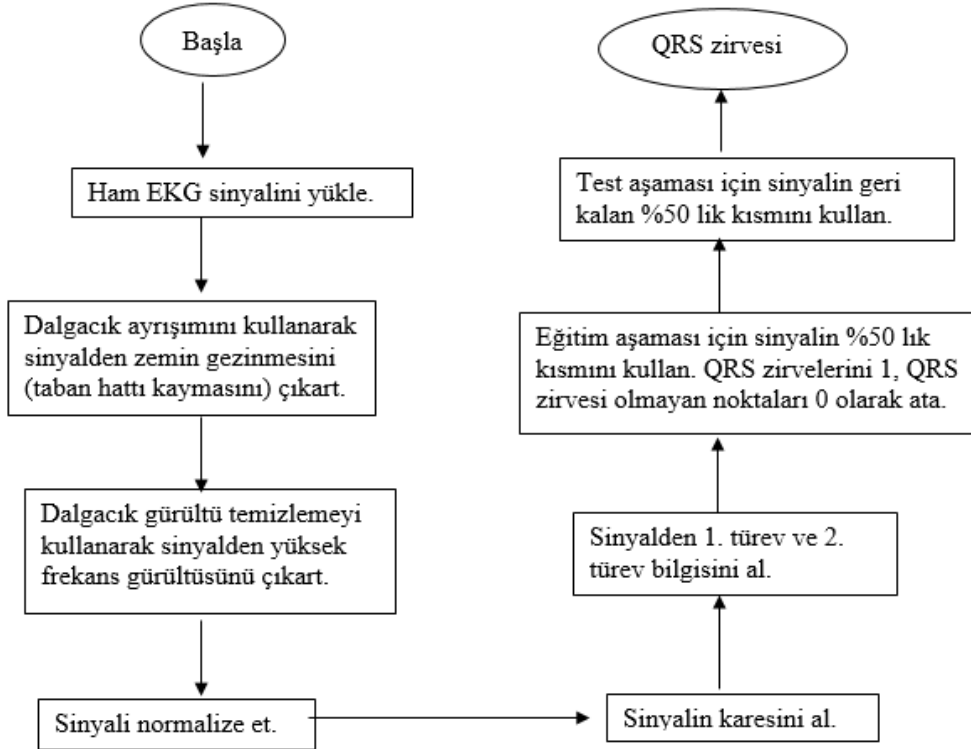
Bu bölümde bu çalışmada kullanılan medikal veriler ve yöntem açıklanmıştır.

#### 3.1. Kullanılan medikal veri

Algoritmayı test etmek için kullanılan EKG sinyalleri Physionet MIT-BIH aritmi veri tabanından alınmıştır [12]. MIT-BIH aritmi veri tabanında 47 farklı kişiye ait her biri yaklaşık 30 dakika olarak çift kanallı kayıt edilmiş EKG sinyalleri mevcuttur. Her veri, bir başlık dosyası (.hea), bir binary dosyası (.dat) ve bir binary açıklama dosyasından (.atr) oluşmaktadır. Başlık dosyası örnekleme sayısı ve frekansı, EKG sinyalinin formatı, hastanın geçmişi ve detaylı klinik bilgisi vs. bilgilerini içermektedir. Bu çalışmada veri tabanından seçilen 15 verinin 10 saniyelik kısımları QRS zirvelerini belirlemek için kullanılmıştır.

#### 3.2. Kullanılan yöntem

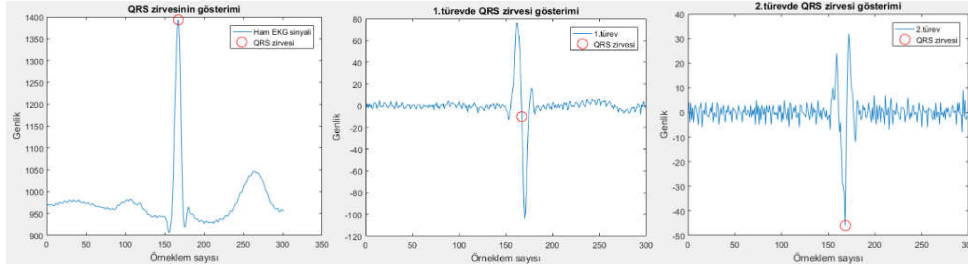
Kalp sinyalinin izo-elektrik temeli çeşitli anormallikler için değişebilir ve çeşitli gürültüler sinyale karışabilir [13]. Bu çalışmada EKG sinyalinde zemin gezinmesi ve gürültü temizleme problemlerinin giderilmesi için dalgacık dönüşümü kullanılmıştır. Gürültüsü temizlenmiş sinyal için, 1. ve 2. türev bilgilerinin de dahil edilmesi ile, ayrı ayrı Destek Vektör Makineleri ve Naive Bayes algoritmaları ile QRS zirveleri belirlenmesi yapılmıştır. Yapılan çalışmada kullanılan algoritmaya ilişkin akış diyagramı Şekil 3' de görülmektedir.



Şekil 3. Önerilen algoritmaya ilişkin akış diyagramı.

Bir sinyalden gürültüleri çıkarma için dalgacıkları kullanmak, gürültü içeren bileşen ya da bileşenleri belirlemeyi ve o bileşenler olmaksızın sinyali yeniden oluşturmayı gerektirir. Bir sinyal, ayrık dalgacık dönüşümü kullanılarak ayrıştırıldığı zaman, sinyali yüksek frekans ve alçak frekans bileşenlerine ayıran detay ve yaklaşıklık sinyalleri elde

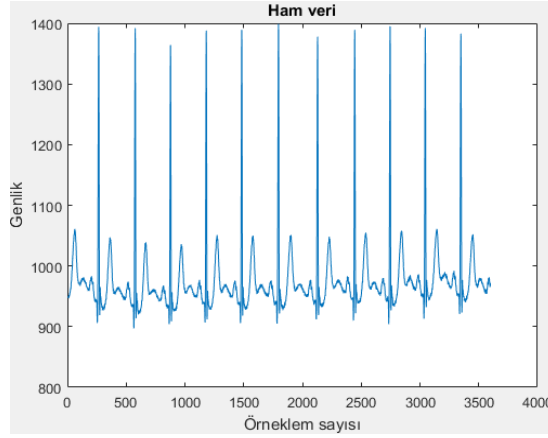
edilir. Dalgacık ağaç dönüşümünde sinyalin alçak frekans bilgisini içeren yaklaşık olarak sinyali tekrar aynı şekilde ayrıştırılır. Bu şekilde elde edilen yaklaşık olarak sinyalinde yüksek frekans bileşenleri olmadığı için yüksek frekans gürültüsü giderilir. Yüksek frekans bilgisinin dışarı çıkartılması aşamasında orijinal sinyallerin belirgin özellikleri de kaybedilebilmektedir. Optimal gürültü temizleme, eşikleme olarak adlandırılan bir yaklaşımla yapılabilir. Eşikleme sadece belirli limiti aşan detayların kısımlarını göz ardı etmekten oluşur [2].



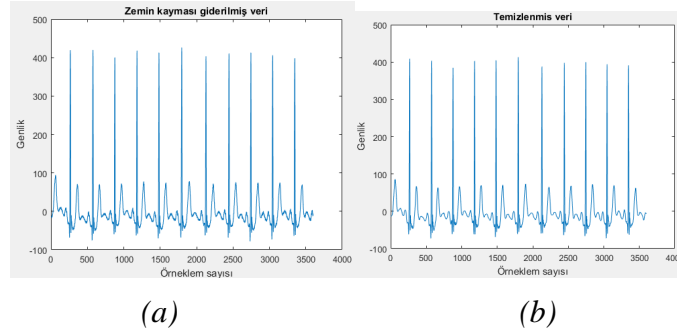
Şekil 4. Physionet MIT-BIH aritmi veri tabanında yer alan 103 no.lu EKG verisinden bir bölüm.

Şekil 4’te soldan sağa ham veri üzerinde QRS zirvesinin, ham verinin 1. türevi üzerinde QRS zirvesinin ve son olarak ham verinin 2. türevi üzerinde QRS zirvesinin hangi konumda yer aldığını göstermek için çizdirilmiştir. Şekiller incelendiği zaman QRS zirvesinin matematiksel olarak sinyalde yer alan diğer noktalardan farklı olduğu düşünülmüştür. Dikkat edilirse 1. türev üzerinde QRS zirvesinin yer aldığı noktanın genliği sıfıra yakındır ve 2. türev üzerinde QRS zirvesinin olduğu noktanın genliği ise negatif yönde sinyalde yer alan diğer noktalardan gözle görülür şekilde ayrılmaktadır. Bu gözlemden sonra Destek Vektör Makineleri ve Naive Bayes algoritmalarında kullanılmak üzere 1. türev ve 2. türev bilgilerinin QRS zirvesi belirlenmesinde bize avantaj sağlayacağı düşünülmüştür. Önerilen algoritmada önceki çalışmalardan farklı olarak 1. türev yanında 2. türev bilgisi de kullanılmıştır.

İncelenen verilerden 103 no.lu ham verinin 10 saniyelik kısmı Şekil 5’de gösterilmektedir. Zemin gezinmesi düşük frekans bandında kendini göstermektedir. Bu düşük frekans bandındaki bileşeni gidermek için dalgacık ayrışım paketindeki analiz yöntemi yardımıyla 10. seviyeye ayrıştırılmış sinyalden 10. seviye yaklaşım katsayısı ve 10. seviye detay katsayısı çıkartılmıştır (Şekil 6a). Yüksek frekans gürültüsünün giderilmesi için ise zemin gezinmesi problemi giderilmiş olan sinyale dalgacık gürültü temizleme uygulanmıştır. (Şekil 6b).

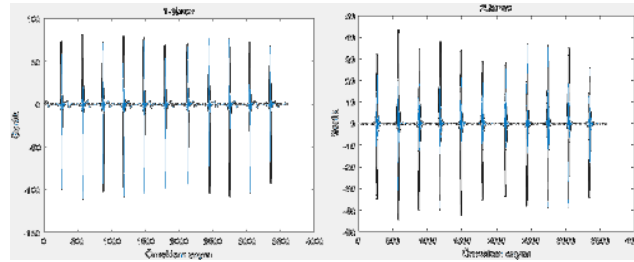


Şekil 5. Physionet MIT-BIH aritmi veri tabanında yer alan 103 no.lu EKG verisinden bir bölüm.



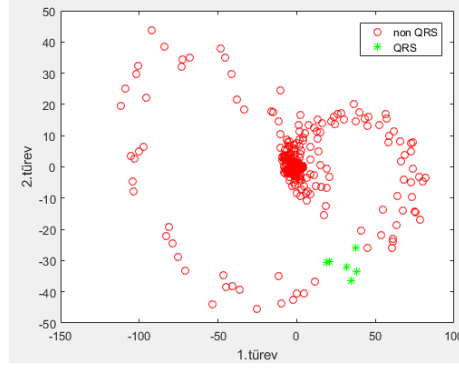
Şekil 6. 103 no.lu ham veri için (a) zemin gezinmesinin giderilmiş durumu ve (b) yüksek frekans gürültüsünün giderilmiş durumu.

Gürültü temizleme sonrası elde edilen sinyal normalize edildikten sonra QRS zirvelerini sinyal içerisinde daha belirgin hale getirmek için sinyalin karesi alınmıştır ve böylece son sinyal QRS zirvelerini gösteren yüksek genlikli sivri uçları içermektedir. Son sinyalin 1.türev ve 2. türev görüntüleri Şekil 7’de görülmektedir.



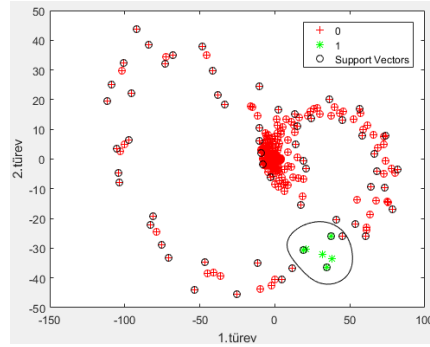
Şekil 7. Gürültüden temizlenmiş 103 no.lu sinyalin 1. ve 2. türev görüntüleri.

Destek vektör makineleri ve Naive Bayes algoritmalarında kullanılmak üzere 1. türev ve 2. türev bilgileri sinyalden alınmaktadır. Şekil 8’de yeşil renkte olan noktalar QRS zirvelerini, kırmızı renkte olan noktalar ise QRS zirvesi olmayan noktaları göstermektedir.



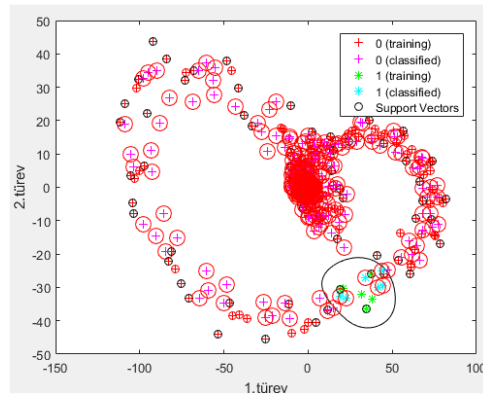
Şekil 8. 1.türev ve 2.türev bilgilerine bakılarak QRS zirvelerinin gösterimi.

Ele aldığımız verinin %50 lik kısmı Destek Vektör makineleri ve Naive Bayes algoritmalarında eğitim aşaması için kullanılmıştır. Eğitim aşamasında QRS zirvesi olan noktalar 1, QRS zirvesi olmayan noktalar 0 olarak atanmıştır. Eğitim aşaması sonrası elde edilen görüntü Şekil 9’da görülmektedir.



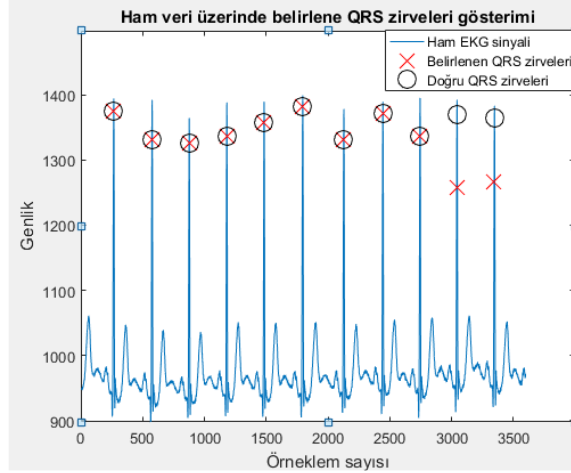
Şekil 9. Destek Vektör Makineleri algoritması eğitim aşaması sonrası elde edilen görüntü.

Eğitim aşaması tamamlandıktan sonra ele alınan verinin geri kalan %50 lik kısmı bu sefer test aşamasında kullanılmıştır. Test aşaması sonrası elde edilen görüntü Şekil 10’da gösterilmektedir.



Şekil 10. Destek Vektör Makineleri algoritması test aşaması sonrası elde edilen görüntü.

Test aşaması sonrası elde edilen sonuçlarda bazı QRS zirvesi olmayan noktalar da 1 olarak (QRS zirvesi olarak) tahmin edilmiştir. Bu durum QRS zirvesine yakın bulunan noktaların hemen hemen QRS zirvesiyle aynı özelliklere sahip olmasından kaynaklanmaktadır. Bu durumu çözmek için eğitim verisinde yer alan QRS zirveleri gerçekleşme süresi ortalaması belirlenmiştir. Test verisinde de yaklaşık bu ortalama sürede gerçekleşmeyen QRS zirveleri elenmiştir. Böylece kontrole hazır QRS zirveleri vektörü oluşturulmuştur. Algoritma uygulandıktan sonra elde edilen QRS zirveleri Şekil 11’de gösterilmiştir.



Şekil 11. Destek Vektör Makineleri algoritması 103 no.lu veriye uygulandıktan sonra elde edilen QRS zirvelerinin ham veri üzerinde gösterimi.

#### 4. Sonuçlar ve tartışma

Bu çalışmada kullanılan EKG verileri MIT-BIH aritmi veri tabanından elde edilmiştir. Verilerin ön işlenmesi (ham veriyi gürültülerden arındırma) ve makine öğrenmesi algoritmaları için MATLAB 2016b paket programı kullanılmıştır. Bulunan QRS zirvesi zamanlaması ile veri tabanındaki etiketlenme anı arasındaki zaman farkı 0,07 sn’ den az ise QRS zirvesi doğru tespit edilmiş olarak değerlendirilmiştir. TP sınıflandırıcının doğru olarak sınıflandırdığı QRS zirveleri sayısı, FP sınıflandırıcının yanlış olarak sınıflandırdığı QRS zirveleri sayısı, FN ise sınıflandırıcının belirleyemediği QRS zirveleri sayısıdır. Destek Vektör makineleri ve Naive Bayes algoritmalarının performansı aşağıdaki başarımlar ölçütlerine göre belirlenmiştir ve sırasıyla sonuçlar Tablo 1 ve Tablo 2 de gösterilmiştir ayrıca tablolarda algoritmaların gerçekleşme süreleri de yer almaktadır.

$$\text{Duyarlılık} = 100 * \frac{TP}{TP + FN}$$

$$\text{Seçicilik} = 100 * \frac{TP}{TP + FP}$$

$$\text{Hata} = \frac{FP + FN}{TP + FN}$$

MIT-BIH aritmi veri tabanından alınarak incelenen 15 kayıt, toplam 185 vuru içermektedir. Sinyalin 1. ve 2. turev bilgilerinin dahil edilmesi durumunda Tablo 1’de



Destek Vektör Makineleri algoritması ve Tablo 2'de ise Naive Bayes algoritması kullanıldığı zaman elde edilen QRS zirveleri belirleme oranları gösterilmektedir.

Tablo 1. MIT-BIH veri tabanından alınan verilerde Destek Vektör Makineleri algoritması uygulandığı zaman elde edilen başarımlar oranı.

Veri no	Etiketlenmiş Atım Sayısı	TP	FN	FP	Duyarlılık (%)	Seçicilik (%)	Hata (%)	Süre (sn)
101	11	11	0	0	100	100	0	5.11
102	12	12	0	0	100	100	0	5.09
103	11	11	0	0	100	100	0	5.02
105	14	14	0	0	100	100	0	5.30
113	9	9	0	0	100	100	0	5.08
116	13	13	0	0	100	100	0	5.19
118	12	12	0	0	100	100	0	5.39
123	8	8	0	0	100	100	0	4.85
124	8	8	0	0	100	100	0	4.57
205	15	15	0	0	100	100	0	5.86
212	15	15	0	0	100	100	0	5.42
213	18	18	0	0	100	100	0	5.86
222	13	13	0	0	100	100	0	5.64
231	11	10	1	0	90.91	100	9.09	5.14
234	15	15	0	0	100	100	0	5.53
Toplam	185	184	1	0	99.46	100	0.54	5.27

Tablo 2. MIT-BIH veri tabanından alınan verilerde Naive Bayes algoritması uygulandığı zaman elde edilen başarımlar oranı.

Veri no	Etiketlenmiş Atım Sayısı	TP	FN	FP	Duyarlılık (%)	Seçicilik (%)	Hata (%)	Süre (sn)
101	11	10	1	0	90.91	100	9.09	2.79
102	12	12	0	0	100	100	0	2.85
103	11	11	0	0	100	100	0	2.71
105	14	14	0	0	100	100	0	2.98
113	9	9	0	0	100	100	0	2.45
116	13	13	0	1	100	92.86	7.69	2.95
118	12	12	0	0	100	100	0	2.55
123	8	8	0	0	100	100	0	2.15
124	8	8	0	0	100	100	0	2.24
205	15	15	0	0	100	100	0	2.78
212	15	15	0	0	100	100	0	2.78
213	18	18	0	1	100	94.74	5.56	3.29
222	13	9	4	0	69.23	100	30.76	2.88
231	11	10	1	0	90.91	100	9.09	2.36
234	15	15	0	0	100	100	0	3.01
Toplam	185	179	6	2	96.76	98.90	4.32	2.71

Tablolarda yer alan sonuçların bütünü göz önüne alındığı zaman Naive Bayes algoritmasından daha hızlı sonuç alınmasına rağmen, %99.46 duyarlılık, %100 seçicilik ve %0.54 hata değerleriyle destek vektör makineleri algoritması daha iyi sonuç vermiştir.

2008 yılında Mehta ve Lingayat, CSE veri tabanından alınan 12 kanallı EKG verisini destek vektör makinelerini kullanarak incelemişler; %99.3 gibi bir QRS zirvesi belirleme oranı elde etmişlerdir [14]. 2010 yılında Sasikala ve Wahidabanu tarafından yapılan diğer bir çalışmada ise %99,89 QRS zirvesi belirleme oranı beyan edilmiştir [15]. 2001 yılında ise Dinh ve arkadaşları EKG verilerini incelemek için en iyi dalgacığın %0,75 hata oranı ile kübik B-spline olduğunu beyan etmişlerdir [16]. Bu çalışmada önerilen algoritmada literatürde belirlenen önceki çalışmalardan farklı olarak 1. türev yanında 2. türev bilgisi de kullanılmıştır. Ayrıca destek vektör makineleri ve Naive-Bayes algoritması ile verilere yapılan uygulama sonuçları, literatürdeki bazı çalışmalar ile de kıyaslanmıştır (Tablo 3). Bu çalışmadaki sunduğumuz sonuçlara göre ele aldığımız veri kümesi üzerinde QRS zirvesi belirleme oranı literatürde daha önce bulunan sonuçlara yakındır. Bu çalışmada en az hesap yükü ile en yüksek başarımın elde edilmesi için hesaplanması kolay 2 öznitelik kullanan sınıflandırma şeması önerilmiştir. QRS zirvesi belirleme işlemi sırasında sinyale ait 1.türev ve 2.türev bilgisi kullanılması, bunlara ek olarak herhangi bir matematiksel öznitelik hesaplama yapılmaması, öznitelik boyutunun literatürde yapılan tüm çalışmaların çoğundan daha az olması ve kullanılan sınıflandırma şemasının basitliği sayesinde önerilen yöntem geliştirilecek olan tele tıp (örneğin cep telefonu veya gömülü sistemler gibi) EKG kayıt ve analiz uygulamaları ile bütünleşik çalışabilir. Dolayısıyla sunulan algoritma esnek ve pratikte uygulanabilir.

Tablo 3. Literatürde yer alan bazı çalışmalar ile kıyaslama.

Referans	Metod	Veri tabanı	Duyarlılık	Seçicilik
Önerilen algoritma	Destek vektör makineleri	MIT-BIH	99.46	100
Önerilen algoritma	Naive Bayes	MIT-BIH	96.76	98.90
Kodal Sevindir ve Ark. [2]	Eşikleme ve dalgacık dönüşümü	MIT-BIH	99.76	-
Mehta & Lingayat [14]	Destek vektör makineleri	CSE	99.30	-
Xia ve Ark. [17]	Dalgacık dönüşümü ve K-ortalama	MIT-BIH	99.72	99.80
Gritzali [18]	Uzunluk ve enerji dönüşümü	CSE	99.60	-
Mehta ve Ark. [19]	K-ortalama	CSE	98.63	-
Chouhan & Mehta [20]	Uyarlanabilir eşikleme	CSE	98.56	-
Mehta & Lingayat [21]	Destek vektör makineleri	CSE	99.93	-
Gayake & Shete [22]	Destek vektör makineleri	MIT-BIH	98.66	99.66
Singh ve Khosla [23]	K en yakın komşuluk	MIT-BIH	99.81	99.86

## Kaynaklar

- [1] <https://www.medikalakademi.com.tr/kalp-hastaliklari-neden-genclerde-daha-olumcul/>, (20.06.2017).
- [2] Kodal Sevindir, H., Cetinkaya, S. ve Sayli, O., Wavelet transform based noise removal from ECG signal for accurate heart rate detection using ECG, **Medical Technologies National Conference (TIPTEKNO)**, Muğla, (2015)
- [3] Yanık, H. ve Değirmenci, E., Detection of ECG characteristic points using multiresolution analysis, **Sinyal İşleme ve İletişim Uygulamaları (SIU)**, Malatya, 383-386, (2015).
- [4] Jiang, X. ve Zhang, L., ECG arrhythmias recognition system based on independent component analysis feature extraction, **IEEE Region 10 Conference**, Hong Kong, (2006).
- [5] [http://tinaztepehastanesi.com.tr/saglik\\_kosesi/kardiyoloji/ekg-nedir](http://tinaztepehastanesi.com.tr/saglik_kosesi/kardiyoloji/ekg-nedir), (18 Mart 2015).
- [6] <http://www.slideshare.net/husam685/ekg-ritim-ve-pace-maker>, (25 Kasım 2016)
- [7] Uslu, E. ve Bilgin, G., Dalgacık ve birleşik dalgacık paket dönüşümü kullanarak kalp aritmilerinin sınıflandırılması, **IEEE 16. Sinyal İşleme ve Uygulamaları Kurultayı**, Antalya, (2008).
- [8] Smith, M.J., ve Barnwell, T.P., A procedure for designing exact reconstruction filter banks for tree structured sub-band coders, **In Proc. IEEE Int.Conf. Acoust., Speech, and Signal Proc.**, San Diego, (1984).
- [9] Turan, M.D., EKG Sinyalindeki gürültülerin IIR filtreler ile matlabda filtrelenmesi, Bitirme Ödevi, Süleyman Demirel Üniversitesi, (2005).
- [10] Vapnik, V., **Statistical learning theory**, Wiley Press, New York, (1998).
- [11] Domingos, P. ve Pazzani, M., On the optimality of the simple Bayesian classifier under zero-one loss, **Machine Learning**, 29, 103–130, (1997).
- [12] Goldberger, A.L., Amaral, L. A., Glass, L., Hausdorff, J. M., Ivanov, P. C, Mark, R. G., Mietus, J.E., Moody, G. B., Peng, C. K. ve Stanley, H. E., PhysioBank, PhysioToolkit, PhysioNet, components of a new research resource for complex physiologic signals, **Circulation**, 101, 23, 215–220, (2000).
- [13] Sahambi, J.S., Tandon S.N. ve Bhatt, R. K. P., Using wavelet transforms for ECG characterization, **IEEE Engineering in Medicine and Biology**, 97, 77–83, (1997).
- [14] Mehta, S.S. ve Lingayat, N.S., SVM-based algorithm for recognition of QRS complexes in electrocardiogram, **Elsevier Masson IRBM**, 29, 310–317, (2008).
- [15] Sasikala, P. ve Wahidabanu, R.S.D., Robust QRS Peak and QRS detection in Electrocardiogram using Wavelet Transform, **International Journal of Advanced Computer Science and Applications**, 1, 6, 48–53, (2010).
- [16] Dinh, H.A.N., Kumar, D.K., Pah, N.D. ve Burton, P., Wavelets for QRS Detection, **Proceedings of the 23rd Annual EMBS International Conference**, 1, 1883–1887, İstanbul, (2001).
- [17] Xia, Y., Han, J. ve Wang, K., Quick detection of QRS complexes and R-waves using a wavelet transform and K-means clustering, **Bio-Medical Materials and Engineering**, 26, 1059–1065, (2015).
- [18] Gritzali, F., Towards a Generalized Scheme For QRS Detection in ECG Waveforms, **Signal Processing**, 15, 183–192, (1988).

- [19] Mehta, S.S., Shete, D.A., Lingayat, N.S. ve Chouhan, V.S., K-means algorithm for the detection and delineation of QRS-complexes in electrocardiogram, **Elsevier Masson IRBM**, 31, 48–54, (2010).
- [20] Chouhan, V.S. ve Mehta, S.S., Detection of QRS complex in 12-lead ECG using adaptive quantized threshold, **International Journal of Computer Science and Network Security**, 8, 155–163, (2008).
- [21] Mehta, S.S. ve Lingayat, N.S., Combined entropy based method for detection of QRS complexes in 12-lead electrocardiogram using SVM, **Computers in Biology and Medicine**, 38, 138–145, (2008).
- [22] Gayake, M.A. ve Shete, V.V., ECG QRS-Complex Detection using SVM, **ITSI Transactions on Electrical and Electronics Engineering**, 2, 5-8, (2014).
- [23] Singh, D. ve Khosla, A., QRS detection using K-Nearest Neighbor algorithm (KNN) and evaluation on standard ECG databases, **Journal of Advanced Research**, 4, 331–344, (2013).

# Effect of inorganic salt solutions on consistency limits of kaolinite

Gamze VARANK<sup>1</sup>, Ahmet DEMİR<sup>1</sup>, Senem YAZICI GÜVENÇ<sup>1,\*</sup>,  
Mehmet Şükrü ÖZÇOBAN<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Department of Environmental Engineering, Faculty of Civil Engineering, Yildiz Technical University, 34220 Davutpasa, Esenler, Istanbul, Turkey

<sup>2</sup>Department of Civil Engineering, Faculty of Civil Engineering, Yildiz Technical University, 34220 Davutpasa, Esenler, Istanbul, Turkey

Geliş Tarihi (Received Date): 18.07.2017  
Kabul Tarihi (Accepted Date): 15.02.2018

## Abstract

*This study presents the effect of different inorganic salt solutions (KCl, BaCl<sub>2</sub>, MgCl<sub>2</sub>, KNO<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> and MgSO<sub>4</sub>) at different concentrations on geotechnical properties (Atterberg Limits) of kaolinite material which can be used as impermeable bottom liner in barrier systems. Since the use of distilled water or tap water is far from being representative of the in-situ conditions in landfills, salt solutions were used to investigate the leachate effect on liner materials. Additionally, the mineralogical characterization of kaolinite was studied. Atterberg limits, specifically the liquid limit (LL) and plastic limit (PL) that were used for classifying the clayey soil samples according to the Unified Soil Classification System were determined whereas mineralogical studies performed included XRD, BET and FT-IR analyses. Results indicated that all salt solutions have a considerable effect on the consistency limits of kaolinite. The liquid limit values of kaolinite decreased with increasing chemical concentration whereas plastic limit values increased. It is observed that the effects of the divalent and trivalent cations on kaolinite were more apparent than those of monovalent cations. As a result chemical solutions decrease liquid limit values of high plasticity kaolinite materials, tend to reduce the thickness of the DDL and flocculate the kaolinite particles, resulting in reduction of swelling and increasing of hydraulic conductivity.*

**Keywords:** Inorganic salts, consistency limits, kaolinite, landfilling, barrier systems.

---

Gamze VARANK, gvarank@yildiz.edu.tr, <https://orcid.org/0000-0003-3437-4505>

Ahmet DEMİR, ahmetd@yildiz.edu.tr, <https://orcid.org/0000-0003-4649-3368>

\* Senem YAZICI GÜVENÇ, senem.yazici87@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0002-2877-0977>

Mehmet Şükrü ÖZÇOBAN, ozcoban@yildiz.edu.tr, <https://orcid.org/0000-0003-3521-0633>

## Kaolinitin kıvam limitleri üzerine inorganik tuz çözeltilerinin etkileri

### Özet

*Bu çalışma, farklı konsantrasyonlardaki inorganik tuzların (KCl, BaCl<sub>2</sub>, MgCl<sub>2</sub>, KNO<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ve MgSO<sub>4</sub>) bariyer sistemlerde geçirimsizlik alt tabaka dolgu malzemesi olarak kullanılan kaolinitin geoteknik özellikleri (Atterberg Limitleri) üzerine etkileri ortaya koymaktadır. Distile su veya çeşme suyu kullanımı, depo sahası koşullarını temsil edici olmadığından, dolgu malzemeleri üzerine sızıntı suyu etkilerini araştırmak için tuz çözeltileri kullanılmıştır. Ayrıca, kaolinit malzemesinin minerolojik karakterizasyonu incelenmiştir. Killi zemin numunelerinin, Birleşik Zemin Sınıflandırma Sistemi'ne göre Atterberg Limitleri; likit limit (LL) ve plastik limit (PL) değerleri belirlenmiş ve minerolojik çalışmalar için XRD, BET ve FT-IR analizleri gerçekleştirilmiştir. Elde edilen sonuçlar, tüm tuz çözeltilerinin kaolinitin kıvam limitleri üzerinde önemli bir etki olduğunu göstermiştir. Kimyasal konsantrasyon artışı, kaolinitin likit limit değerlerini düşürürken plastik limit değerlerini arttırmıştır. 2 ve 3 değerlikli katyonların kaolinit üzerine etkileri, tek değerlikli katyonlara göre açıkça görülmüştür. Sonuç olarak, kaolinit malzemesi hidrolik iletkenliği artar ve şişme eğilimi azalırken, DDL tabakası incelmeye ve kaolinit partikülleri floküle olma eğiliminde iken, kimyasal çözeltiler yüksek plastisiteye sahip kaolinit malzemesinin likit limit değerlerini düşürmektedir.*

**Anahtar kelimeler:** *İnorganik tuzlar, kıvam limitleri, kaolinit, düzenli depolama, bariyer sistemler.*

### 1. Introduction

The sanitary landfilling continues to be widely accepted and used method for the ultimate disposal of solid wastes due to its economic advantages. Besides its economic advantages, landfilling minimizes environmental insults and other inconveniences, and allows waste to decompose under controlled conditions until its eventual transformation into relatively inert, stabilized material. However, the release from a sanitary landfill consist mainly of leachate which has become the subject of recent interest as a strongly polluted and complex wastewater. Leachates are defined as the aqueous effluent generated as a consequence of rainwater percolation through wastes, biochemical processes in waste's cells and the inherent water content of wastes themselves. Leachates may contain large amounts of organic matter (biodegradable, but also refractory to biodegradation), where humic-type constituents consist an important group, as well as ammonia-nitrogen, heavy metals, chlorinated organic and inorganic salts [1]. Contamination of groundwater by landfill leachate represents the major environmental concern associated with the landfilling of waste [2].

The liner system is the most important elements of a modern engineered landfill avoiding groundwater contamination. Current landfill liner systems are designed primarily as low permeability structures and commonly incorporate compacted clays or other mineral layers with synthetic membranes in composite or multi-barrier

arrangements [3-5]. Due to its high strength, impermeability, and resistance to chemicals, the high density polyethylene (HDPE) geomembranes are the most widely used components of a modern liner system in solid waste landfills. The other significant component of a modern liner system is soil liner generally comprising clay material. Governments apply enhanced regulation for liner systems. The standard liner recommended by The Ministry of Environment and Urbanisation of Turkey (Regulations of Municipal Solid waste Landfilling) consists of 100 cm of compacted clay liner (CCL) having a hydraulic conductivity  $< 1 \times 10^{-9}$  m/s overlain with 2 mm HDPE GM .

Clay liners are commonly used to limit or eliminate the movement of leachate in the landfill site. The liners are exposed there to various chemical, biological and physical events, and they are affected by the resulting leachate. To assess the durability of the liner material, it is important to study the chemical compatibility of the liner material with different pore fluids, or the leachate that the liner may be subject to. When attempting to define the geotechnical characteristics of clay liners, the use of chemicals can be representative in-situ conditions.

In recent years, many researches have been focused on the interaction of clay soils with different types of fluids to determine the effect of landfill leachate on geotechnical properties of liner materials especially on hydraulic conductivity [6-11]. Hydraulic conductivity is the key parameter for barrier soils in contaminant migration from leachate to groundwater. Since the determination of hydraulic conductivity values of soils takes a long time, the effect of fluid on hydraulic conductivity of the barrier soil can be estimated by the consistency limit tests. The consistency limits have been representative indicators of clay behavior. Basically, the liquid limit, plastic limit and the plasticity index parameters are highly influenced by interaction with liquids [6], and the hydraulic conductivity tends to decrease when the liquid limit and the plasticity index are increased [11-13].

In this study, effect of different concentrations (0.01, 0.1 and 1 N) of inorganic salt solutions (KCl, BaCl<sub>2</sub>, MgCl<sub>2</sub>, KNO<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> and MgSO<sub>4</sub>) on the consistency limits of kaolinite was investigated. Mineralogical properties and soil classification of kaolinite were also studied.

## **2. Material-method**

Liner materials were classified according to Unified Soil Classification System (USCS) (ASTM D 2487) and index parameters of the liner materials were determined by Atterberg tests (ASTM 4318) [14]. Solutions of used in the experimental study were prepared by dissolving salt of KCl, BaCl<sub>2</sub>, MgCl<sub>2</sub>, KNO<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> and MgSO<sub>4</sub> (powdered with purity grade of (95%) in DI water. Each solution was mixed in 1 L flask.

The mesopore and micropore size distributions were estimated based on the Barrett–Joyner–Halenda (BJH) and Horwath–Kawazoe (HK) theory, respectively. The Brunauer–Emmet–Teller (BET) surface areas and BJH pore distributions were determined using the Quantachrome Ins. Quadrasorb SI model instrument by the nitrogen adsorption at 77 K. The specific surface area was calculated based on the BET

equation. The micropore surface area and volume were calculated by the t-method. X-ray diffraction (XRD) measurements were performed on a X-ray diffractometer using  $\text{CuK}\alpha$  radiation. Qualitative estimation of the surface functional groups was performed by the Fourier transform infra-red spectroscopy (Perkin Elmer Spectrum 100 Model) by the potassium bromide (KBr) pellet method.

### 3. Results and discussion

#### 3.1. Mineralogical properties of kaolinite material

Kaolinite material used in this study can be classified as CH-Class (LL>50) high plasticity clay according to the Soil Classification System (USCS). To determine the particle size distribution of the kaolinite, tests including sample preparation ASTM D421 (1985)[15], sieve analysis for coarse particles ASTM D422 (1963) [16], and hydrometer tests for fine particles ASTM D422 (1963) [16] were implemented. According to hydrometer test it was determined that kaolinite had high clay content. Clay and silt content of kaolinite was found to be 85% and 15% respectively. High LL value can be attributed to high clay content of the kaolinite resulting high swelling property.

XRD and FT-IR analysis graphs are given in Figure 1 and Figure 2, respectively. XRD analysis gives mineralogical composition of the material. Kaolinite mineralogically contains quartz ( $\text{SiO}_2$ ), kaolinite ( $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ ) and alunite ( $\text{KAl}_3(\text{SO}_4)_2\cdot\text{OH}_6$ ). Quartz represents the purity of the material.

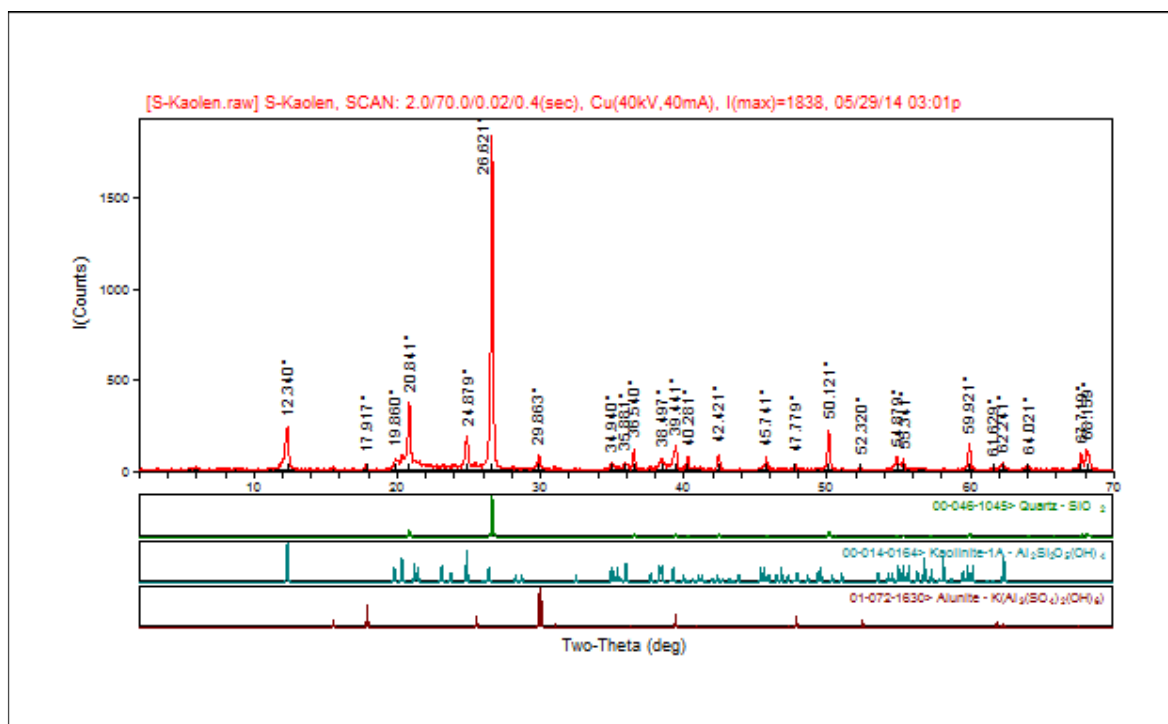


Figure 1. XRD graph of kaolinite.

BET analysis gives surface area of mesopores, macropores and micropores, volume of macropores and micropores and diameter of macropores and micropores of the kaolinite. Total surface area, macropore surface area and micropore surface area of kaolinite was determined to be 27.315, 22.049 and 5.266 ( $\text{m}^2/\text{gr}$ ), respectively. Macropores volume and micropores volume were found to be 0.120 and 0.006  $\text{cc}/\text{gr}$



whereas macropore diameter and micropore diameter were determined to be 19.483 Å and 8.800e+ 00 Å, respectively. It was found that the kaolinite had a remarkable BET surface area, which was primarily contributed by mesopores and macropores. It can also be concluded that kaolinite has a macroporous structure.

Although the information obtained from FT-IR scanning was limited as the concentrations of the functional groups on the sample surface were in fact very low, the absorption spectra provide the evidence of the presence of some surface functional groups. In the FT-IR spectrum of kaolinite peak at 691 and 1026  $\text{cm}^{-1}$  indicates Si-O structures on the surface of kaolinite. The peak observed at 795  $\text{cm}^{-1}$  can be assigned to Si-O-Si structures associated with pronounced concentration of silicon in the sample corresponds to cellulose on the surface. The peaks at 3691, 3650 and 3620  $\text{cm}^{-1}$  could be assigned to hydroxyl groups probably attributed to adsorbed water. The band centered at 911  $\text{cm}^{-1}$  in the FT-IR spectra of sewage sludge was assigned to Al-O-H structures in the region and the peak observed at 1003  $\text{cm}^{-1}$  indicates Si-H structure.

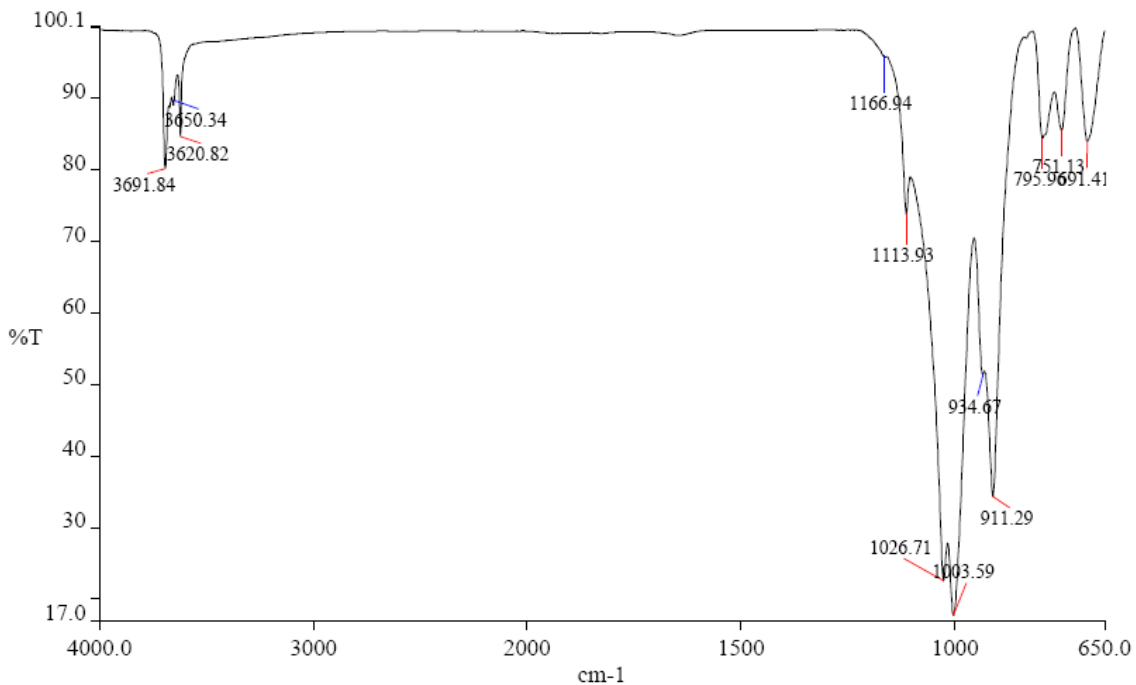


Figure 2. FT-IR graph of kaolinite.

### 3.2. Effect of inorganic salt solutions on consistency limits of kaolinite material

It is reported that the geotechnical properties (especially, hydraulic conductivity) of clay were significantly changed due to dispersion and deflocculation of clay as the clay interacted with chemicals [17, 18]. Salt solutions might also cause to form new swelling compounds that increases the liquid limit of CL clay as well as dispersion of the clay particles [19].

Contrasts to the findings of CL (low plasticity) clays, some researchers have indicated that the liquid limit decreased with increasing salt concentration for CH clays [6, 14, 18, 20-28]. It could be said that the salt solutions tended to reduce the thickness of the DDL and flocculate the CH clay particles, resulting in a reduction of liquid limit of CH clay. This behavior has been explained with the flocculation mechanism of kaolinite (nonswelling) clays and Diffuse Double Layer (DDL) theory by the authors [29].

Many chemicals tended to reduce the thickness of the Diffuse Double Layer (DDL), causing the soil skeleton to shrink and decrease in repulsive forces, thus promoting flocculation of clay particles, and to dehydrate interlayer zones of expandable clays, which subsequently became gritty or granular [21]. Also, Sharma and Lewis (1994) [30] reported that the net electrical forces between clay mineral layers were affected by the concentration and valence of cations. They indicated that increasing cation concentration or cation valence would result in a decrease in net repulsive forces; hence causing clay particles to flocculate.

Shackelford et al. (2000) [31], Jo et al. (2001) [32] and Kolstad et al. (2004) [33] reported that the effects of the divalent and trivalent cations on the clays were different from those of monovalent cations. Shackelford et al. (2000) [31] indicated that the thinnest double layer and the smallest swell were obtained with trivalent cations, while monovalent cations had little effect on the thickness of the double layer and the swelling.

Similarly, Mishra et al. (2005) [34] reported that the divalent cations were more effective than the monovalent cations. Hamutcu et al. (2008) [35] indicated that the variation in liquid limit with increasing concentration is insignificant for CL clays. However, Kurt et al. (2007) [36] indicated that the liquid limit of CH clay decreased with increasing concentrations of NaCl and KCl salt solutions. Additionally, It could be said that the temperature and salt solutions tended to reduce the thickness of the Diffuse Double Layer (DDL) and flocculate the CH clay particles, resulting in a reduction in liquid limit of CH clay.

Liquid limit values of kaolinite decreases as the concentration of the inorganic salt solutions increases (Figure 3 and Figure 4). The decrease in liquid limit values were found to be higher as the valence of the cation increases. When permeated with distilled water, liquid limit, plastic limit and plasticity index values of the kaolinite were determined to be 71, 24 and 47, respectively. As the concentrations of salt solutions increase in the range of 0.01-1 N, liquid limit values of kaolinite decreased from 71 to 65 as permeated with KCl, from 71 to 59 as permeated with BaCl<sub>2</sub>, from 71 to 57 as permeated with MgCl<sub>2</sub>. It can be seen from Figure 3 and 4 that divalent cations has more significant effect on liquid limit values of kaolinite. Similarly, liquid limit values of kaolinite decreased from 71 to 59 as permeated with Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> and from 71 to 52 as permeated with MgSO<sub>4</sub>. KNO<sub>3</sub> solution decreased liquid limit values of kaolinite from 71 to 68. Results obtained are found to be consistent with the studies performed by [6, 14, 18, 20-28]. It can be seen from Figure 3 and Figure 4 that plastic limit values of kaolinite increases and plasticity index values decreases as ion concentration increases. Additionally it is observed that the increase in plastic limit values were found to be higher for divalent cations.

Consequently, it could be said that, decrease in liquid limit values causes increase in hydraulic conductivity when the concentration of the salt solutions was increased. This can be attributed to the decrease in the thickness of DDL, resulting in flocculation of the clay particles. The thickness of the DDLs is an important controlling factor for the structural development, hydraulic conductivity, and other physico-chemical and mechanical properties of soils [18]. As indicated by Gouy-Chapman theory, the

thickness of the DDL decreases result in larger pore channels through which flow can occur [25, 37, 38].

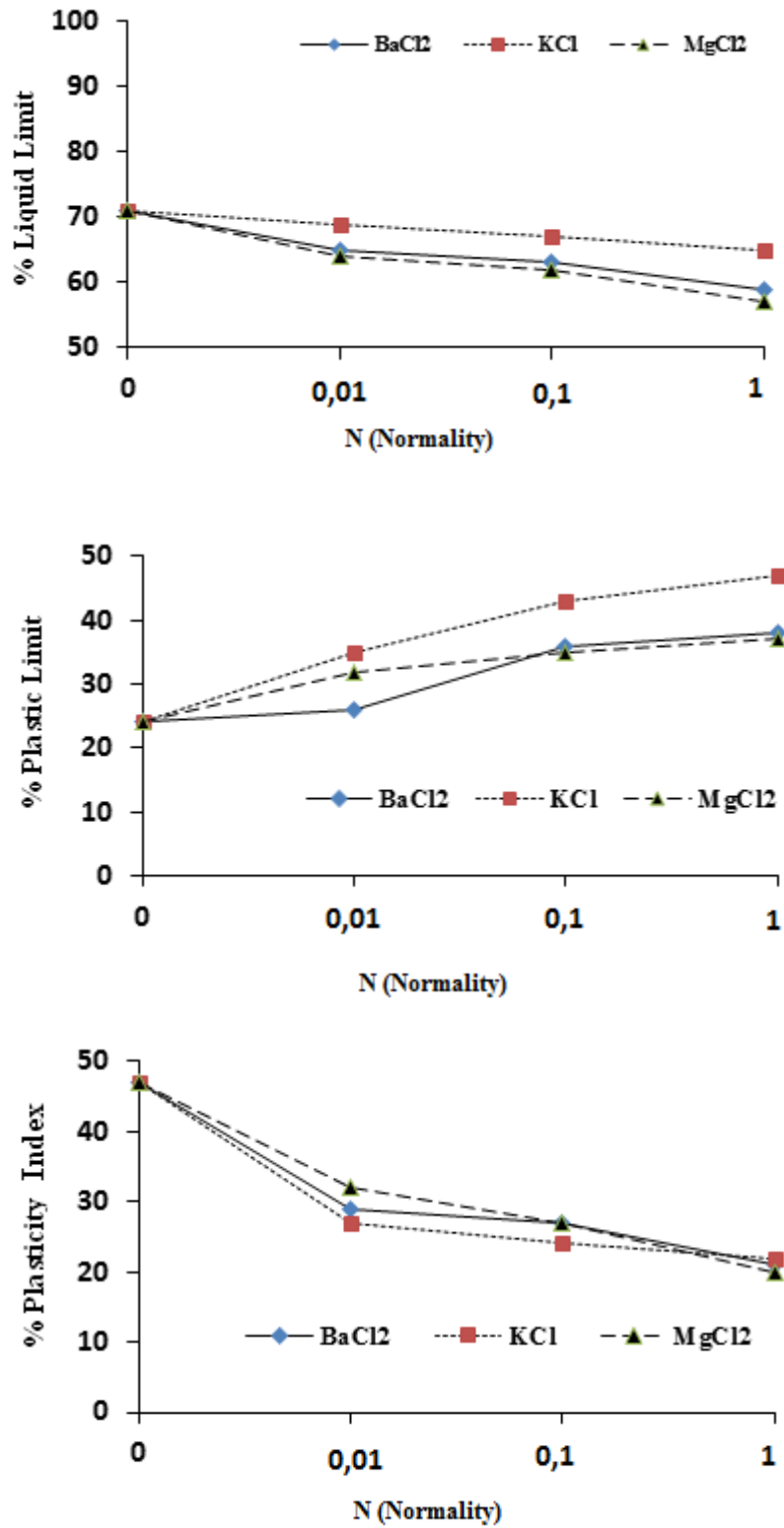


Figure 3. Effect of solutions of KCl, BaCl<sub>2</sub>, MgCl<sub>2</sub> on consistency limits of kaolinite.

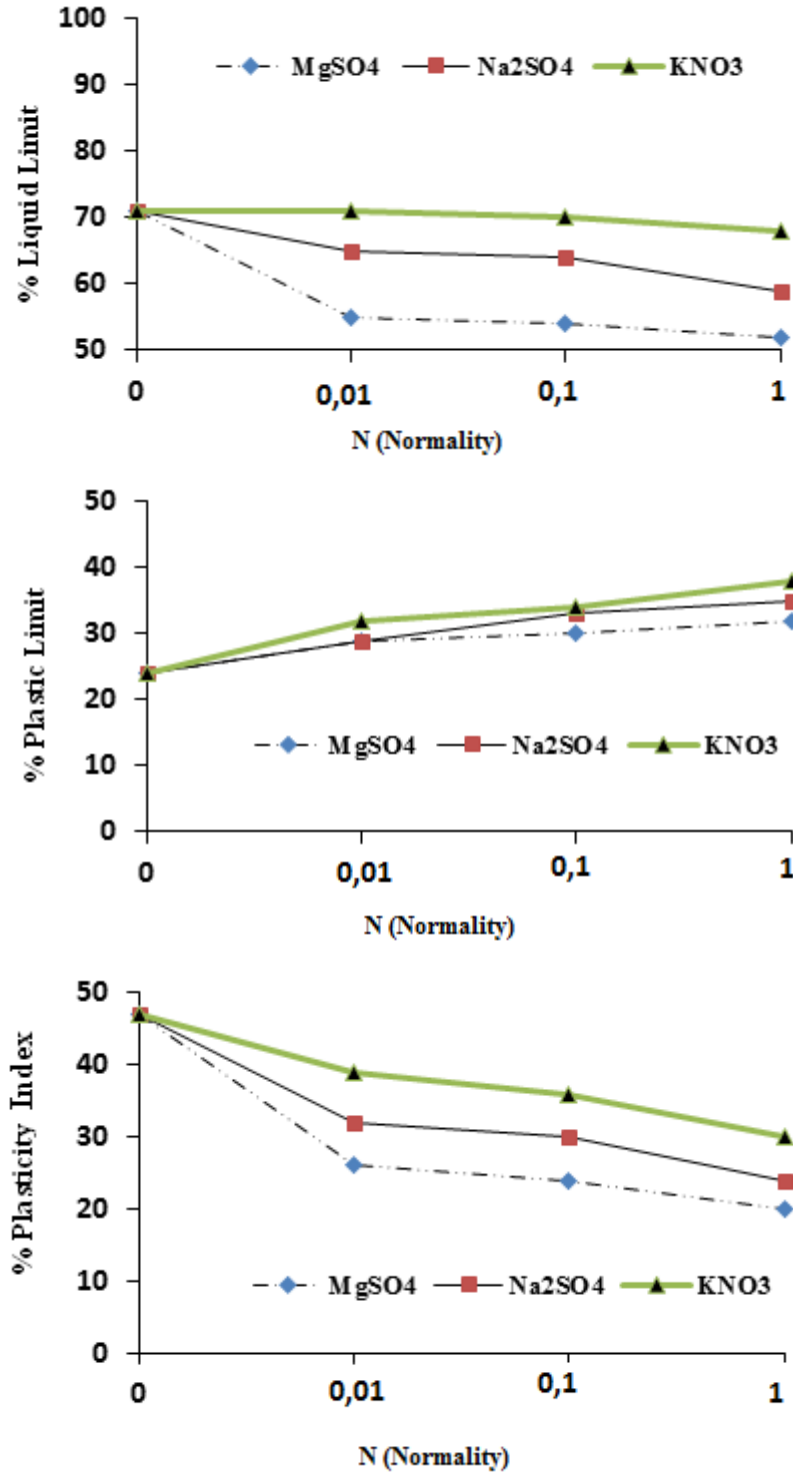


Figure 4. Effect of solutions of KNO<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> and MgSO<sub>4</sub> on consistency limits of kaolinite.

#### 4. Conclusion

In this study, the effect salt solutions (KCl, BaCl<sub>2</sub>, MgCl<sub>2</sub>, KNO<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> and MgSO<sub>4</sub>) on consistency limits of kaolinite was investigated. Experimental study was performed by distilled water and salt solutions at 3 different concentrations in the range of 0.01-1

N. Additionally, mineralogical characterization of kaolinite was determined by XRD, BET and FT-IR analysis. Results indicated that Kaolinite material used in this study can be classified as CH-Class (LL>50), high plasticity clay according to the Soil Classification System (USCS). Kaolinite mineralogically contains quartz ( $\text{SiO}_2$ ), kaolinite ( $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ ) and alunite ( $\text{KAl}_3(\text{SO}_4)\cdot\text{OH}_6$ ) and macroporous surface area. The chemical solutions tended to reduce the thickness of the DDL and flocculate the clay particles, resulting in reduction of liquid limit. It is determined that divalent and trivalent cations had shown more significant effect than monovalent cations. It can be estimated that leachate has negative effect on geotechnical properties of CH class liner materials by decreasing the DDL thickness and increasing the hydraulic conductivity.

## References

- [1] Renou, S., Givaudan, J.G., Poulain, S., Dirassouyan, F., ve Moulin P., Landfill leachate treatment: Review and opportunity, **Journal of Hazardous Materials**, 150, 468-493, (2008).
- [2] El-Fadel, M., Findikakis, A.N. ve Leckie, J.O., Environmental impacts of solid waste landfilling, **Journal of Environmental Management**, 50, 1, 1-25, (1997).
- [3] Murray, E.J., Rix, D.W. ve Humphrey R.D., Clay linings to landfill sites, **Quarterly Journal of Engineering Geology and Hydrogeology**, 25, 371–376, (1992).
- [4] Seymour, K.J., Landfill Lining for Leachate Containment, **Water and Environmental Management**, 6, 389–396, (1992).
- [5] Thornton, S.F., Lerner, D.N. ve Tellam, J.H., Attenuation of landfill leachate by clay liner materials in laboratory columns: 2. Behaviour of inorganic contaminants, **Waste Management & Research**, 19, 70–88, (2001).
- [6] Schmitz, R.M., Schroeder, C., ve Charlier, R., Chemo-mechanical interactions in clay: A correlation between clay mineralogy and atterberg limits, **Applied Clay Science**, 26, 351-358, (2004).
- [7] Jo, H.Y., Benson, C.H., Shackelford, C.D., Lee, J.M. ve Edil, T.B., Long-term hydraulic conductivity of a geosynthetic clay liner permeated with inorganic salt solutions, **Journal of Geotechnical and Geoenvironmental Engineering**, 131, 405-417, (2005).
- [8] Park, J., Vipulanandan, C., Kim, J.W. ve Oh, M.H., Effects of surfactants and electrolyte solutions on the properties of soil. **Environmental Geology**, 49, 977 – 989, (2006).
- [9] Abdi, M.R., Parsapajouh, A. ve Arjomand, M.A., Effects of random fiber inclusion on consolidation, hydraulic conductivity, swelling, shrinkage limit and desiccation cracking of clays, **International Journal of Civil Engineering**, 6, 4, (2008).
- [10] Yılmaz, G., Yetimoglu, T. ve Arasan, S., Hydraulic conductivity of compacted clay liners permeated with inorganic salt solutions, **Waste Management & Research**, 26, 5, 464-473, (2008).
- [11] Shariatmadari, N., Salami, M. ve Fard, M.K., Effect of inorganic salt solutions on some geotechnical properties of soil-bentonite mixtures as barriers, **International Journal of Civil Engineering**, 9, 2, (2011).
- [12] Alawaji, H.A., Swell and compressibility characteristics of sand-bentonite mixtures inundated with liquids, **Applied Clay Science**, 15, 411-430, (1999).

- [13] Met, I., Akgun, H. ve Turkmenoglu, A.G., Environmental geological and geotechnical investigations related to the potential use of ankara clay as a compacted landfill liner material, **Environmental Geology**, 47, 225-236, (2005).
- [14] ASTM D 4318-00, “Standard test methods for liquid limit, plastic limit, and plasticity index of soils”, Annual Book of ASTM Standards, pp. 582-595, American Society For Testing and Materials, West Conshohocken, PA, 04.08, (2003).
- [15] ASTM D421, “Practice for dry preparation of soil samples for particle-size analysis and determination of soil constants”, ASTM, West Conshohocken, Pa., (1985).
- [16] ASTM D422, “Test method of particle-size analysis of soils”, ASTM, West Conshohocken, Pa., (1963).
- [17] Rao, S.N. ve Mathew, P.K., Effects of exchangeable cations on hydraulic Conductivity of a marine clay. **Clay Minerals**, 43, 4, 433-437, (1995).
- [18] Arasan, S., Effect of chemicals on geotechnical properties of clay liners: a review, **Research Journal of Applied Sciences, Engineering and Technology**, 2, 8, 765–775, (2010).
- [19] Sivapullaiah, P.V. Kaolinite-alkali interaction and effects on basic properties, **Geotechnical and Geological Engineering**, 23, 601-614, (2005).
- [20] Sridharan, A., Rao, S.M. ve Murthy, N.S., Liquid limit of montmorillonite soils, **Geotechnical. Testing Journal**, 9, 3, 156-159, (1986).
- [21] Bowders, J.J. ve Daniel, D.E., Hydraulic conductivity of compacted clay to dilute organic chemicals, **Journal of Geotechnical and Geoenvironmental Engineering**, 113, 1432 – 1448, (1987).
- [22] Daniel, D.E., Shackelford, C.D. ve Liao, W.P., **Transport of inorganic compounds through compacted clay soil**, Proc, Fourteenth Annual Res. Symp. on Land Disposal, Remedial Action, Incineration and Treatment of Hazardous Waste, EPA/600/9-88/021, U.S. Environmental Protection Agency, Cincinnati, Ohio, pp. 114-125, (1988).
- [23] Acar, Y.B. ve Olivieri, I., Pore fluid effects on the fabric and hydraulic conductivity of laboratory-compacted clay, **Geotechnical. Engineering**, 144-159, (1989).
- [24] Edil, T.B., Fox, P.J. ve Lan, L.T., Observational procedure for settlement of peat, **Geo-Coast**, 91, 3-6, (1991).
- [25] Gleason, M.H., Daniel, D.E. ve Eykholt, G.R., Calcium and sodium bentonite for hydraulic containment applications, **Journal of Geotechnical and Geoenvironmental Engineering**, 123, 438-445, (1997).
- [26] Petrov, R.J. ve Can, R.K.R., Geosynthetic clay liner (GCL) – chemical compatibility by hydraulic conductivity testing and factors impacting its performance, **Journal of Geotechnical and Geoenvironmental Engineering**, 34, 863–885, (1997).
- [27] Lin, L. ve Benson, C., Effect of wet-dry cycling on swelling and hydraulic conductivity of GCLs. **Journal of Geotechnical and Geoenvironmental Engineering**, 126, 1, 40-49, (2000).
- [28] Sridharan A. ve Prakash, K., (2000), Classification procedures for expansive soils, **Proceedings of the Institution of Civil Engineers: Geotechnical Engineering**, 143, 10, 235 – 240, (2000).
- [29] Sridharan, A., El-Shafei, A. ve Miura, N., Mechanisms controlling the undrained strength behavior of remolded ariake marine clays, **Marine Georesources and Geotechnical**, 20, 21-50, (2002).

- [30] Sharma, H.D. ve Lewis, S.P., **Waste containment systems, waste stabilization, and landfills: design and evaluation**, John Wiley & Sons Inc., no. 588, Canada, (1994).
- [31] Shackelford, C.D., Benson, C.H., Katsumi, T., Edil, T.B. ve Lin, L., Evaluating the hydraulic conductivity of GCLs permeated with non-standard liquids, **Geotextiles and Geomembranes**, 18, 133-161, (2000).
- [32] Jo, H.Y., Katsumi, T., Benson, C.H. ve Edil, T.B., Hydraulic conductivity and swelling of nonprehydrated GCLs permeated with single-species salt solutions, **Journal of Geotechnical and Geoenvironmental Engineering**, 127, 7, 557-567, (2001).
- [33] Kolstad, D.C., Benson, C.H. ve Edil, T.B., Hydraulic conductivity and swell of nonprehydrated geosynthetic clay liners permeated with multispecies inorganic solutions. **Journal of Geotechnical and Geoenvironmental Engineering**, 130, 1236 – 1249, (2004).
- [34] Mishra, A.K., Ohtsubo, M., Li, L. ve Higashi, T., Effect of salt concentrations on the permeability and compressibility of soil-bentonite mixtures, **Journal of the Faculty of Agriculture, Kyushu University**, 50, 837-849, (2005).
- [35] Hamutcu, U., Arasan, S., Akbulut, R.K. ve Kurt, Z.N., Effect of salt solution temperature on the liquid limit of clay liners in solid waste disposal landfills, **8th International Congress on Advances in Civil Engineering**, Eastern Mediterranean University, Famagusta, North Cyprus, 2, 65-73, (2008).
- [36] Kurt, Z.N., Arasan, S., Hamutcu, U. ve Akbulut, R.K. Effect of salt solution temperature on the liquid limit of clay liners in solid waste disposal landfills”, **Geotechnical Symposium**. Adana, Turkey, 383-390 (In Turkish with an English summary) (2007).
- [37] Mitchell, J.K., **Fundamentals of Soil Behavior**, 2nd Edn., John Wiley and Sons Inc., New York, (1993).
- [38] Kaya, A. ve Durukan, S., Utilization of bentonite embedded zeolite as clay liner, **Applied Clay Science**, 25, 83-91, (2004).

# Bis{3-(2-amino-benzilimino)-pentan-2-on oksimato}kobalt(III) sakkarinat monohidrat kompleksinin sentezi, karakterizasyonu ve termal özellikleri

Hasene MUTLU GENÇKAL\*

<sup>1</sup>Uludağ Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü, 16059, Bursa, Türkiye

Geliş Tarihi (Received Date): 29.07.2017  
Kabul Tarihi (Accepted Date): 10.11.2017

## Özet

Bu çalışmada, Na(sac) (sac: sakkarinat) varlığında kobalt(II) klorür ile 1-(2-etil-1,2,3,4-tetrahidro-kinazolin-2-il)-etanon oksimin (HL) tepkimesinden  $[Co(HL)_2](sac).H_2O$  kompleksi elde edildi. Bu yeni kompleksin yapısal aydınlatması elementel analiz, spektroskopik yöntemler (UV-Vis., FT-IR, <sup>1</sup>H-NMR, <sup>13</sup>C-NMR ve LC-MS) ve termal analiz yöntemleri (TG-DTA) ile gerçekleştirildi. Elde edilen sonuçlar kompleks oluşumu sırasında ligandın halka açılma tepkimesine uğradığını ve zincir tautomerinin bir N,N,N-verici olarak davrandığını göstermektedir. Co(III) iyonu ile iki HL' ligandının koordinasyonundan oluşan bu katyonik komplekste, sac anyonu tamamlayıcı iyon olarak koordinasyon küresinin dışında yer almaktadır.

**Anahtar kelimeler:** 1-(2-Etil-1,2,3,4-tetrahidro-kinazolin-2-il)-etanon oksim, kobalt(III) kompleksi, sakkarinat.

## Synthesis, characterisation and thermal properties of bis{3-(2-amino-benzylimino)-pentan-2-one oximato}cobalt(III) saccharinate monohydrate complex

## Abstract

In this work,  $[Co(HL)_2](sac).H_2O$  was obtained from the reaction of cobalt(II) chloride with 1-(2-ethyl-1,2,3,4-tetrahydro-quinazolin-2-yl)-ethanone oxime (HL) within the presence of Na(sac) (sac: saccharinate). The new complex was characterized by elemental analysis, spectral methods (UV-Vis., FT-IR, <sup>1</sup>H-NMR, <sup>13</sup>C-NMR ve LC-MS)

\* Hasene MUTLU GENÇKAL, hasenem@uludag.edu.tr, <http://orcid.org/0000-0002-0026-7755>



and thermal analysis (TG-DTA). The obtained results show that the ligand undergoes a ring-opening reaction upon formation of the complex and the chain tautomer acts as N,N,N-donor. The sac anion remains outside the coordination sphere as complementary ion in the cationic complex of the coordination of Co(III) ion and two HL' ligands.

**Keywords:** 1-(2-Ethyl-1,2,3,4-tetrahydro-quinazolin-2-yl)-ethanone oxime, cobalt(III) complex, saccharinate.

## 1. Giriş

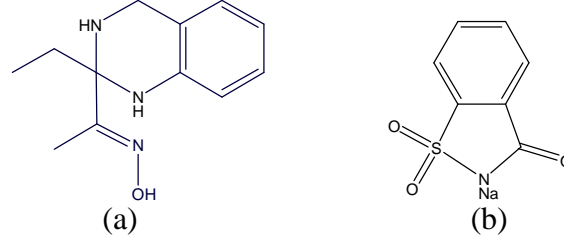
Koordinasyon kimyasında, oksim olarak adlandırılan ve yapılarında  $>C=N-OH$  fonksiyonel grubunu bulunduran ligantlar [1], biyolojik ve yapısal önemleri nedeniyle araştırmacılar tarafından oldukça fazla çalışılmıştır. Oksimler metal iyonları ile başlıca spesifik ve seçici tepkimeler verirler [2, 3].  $>C=N-OH$  grubunun yanı sıra yapılarında  $>C=N-R$  fonksiyonel grubunu bulunduran  $\alpha$ -imino oksimler, Schiff bazları sınıfına girer. Aynı yapıda imin ve oksim  $>C=N-$  gruplarını bulunduran bu bileşikler kararlı beşli veya altılı şelat halkası oluşturabilirler.

Kinazolinler bitki ve mikrobiyal kaynaklardan elde edilebilen doğal ürünlerdir. Kinazolin türevlerinin pek çok ve çeşitli biyolojik özellikleri, bu bileşiklerin sentezi ve kullanım alanlarının araştırılmasını yıllardır ilgi odağı haline getirmiştir. Bu grubu içeren bileşikler diüretik, antihipertansif, antibiyotik, antiinflamatuvar, antikonvülsan, antibakteriyel ve antitümör gibi pek çok farmakolojik aktivite gösterirler [4-12].

Kinazolin türevi olan hidrokinaolinlerin en bilinenlerinden biri ise 1,2,3,4-tetrahidrokinaolinlerdir. 1,2,3,4-Tetrahidrokinaolinler, benzen halkasına bitişik heksahidropirimidin halkası içeren yapılardır. Farklı polaritedeki çözücülerde aldehit ve ketonların amin ile kondenzasyon tepkimesinden elde edilirler [13]. Burada Schiff bazı ile heterosiklik halka, tautomerik dengededir [9] ve bu tautomerik dengede halka formu genellikle baskın olan türdür [14]. 1,2,3,4-Tetrahidrokinaolinlerle ilgili olarak halka zincir tautomerizmi, yapılan çalışmalarda ayrıntılı olarak araştırılmıştır [15-17]. Bu bileşiklerin koordinasyon kimyası üzerine olan çalışmaları ise az sayıdadır. Sanmartín-Matalobos ve çalışma arkadaşlarının metal koordinasyonunu kullanarak Schiff bazları ve tetrahidrokinaolinler arasındaki tautomerik dengenin kontrolü üzerine yaptığı araştırmalar bu konu ile ilgili çalışmalardan bazılarıdır [18-20]. Ayrıca literatürde, oksim grubu içeren 1,2,3,4-tetrahidrokinaolin türevlerinin ve onların metal iyon komplekslerinin sentezine ve karakterizasyonuna yönelik çalışmalar yer almaktadır [21-27].

En fazla bilinen yapay tatlandırıcılardan biri sakkarin (o-sülfobenzoimid ya da 1,1-diokso-1,2-benzotiazol-3-on)'dir. Sakkarin ve deprotonasyonu sonucu oluşan sakkarinat anyonu metal iyonlarına değişik uçlardan (bir imin azotu, bir karbonil oksijeni, iki sülfonil oksijeni) bağlanabilmektedir [28, 29]. Sakkarinin biyolojik önemi nedeniyle sakkarinat içeren metal komplekslerine ilgi çok fazladır. Sakkarinat iyonu koordinasyon bileşiklerinde tamamlayıcı iyon [30-35] veya koordine ligand [28, 29, 31-33, 36] olabildiği gibi bazı bileşiklerde hem ligand hem de tamamlayıcı iyon olarak bulunabilmektedir [34, 37-39]. Son yıllarda özellikle N-verici ligandlar ve sakkarinat içeren metal komplekslerinin çalışmalarına rastlanmaktadır [30-39].

Bu çalışmada, Şekil 1’de gösterilen sodyum sakkarinat varlığında 1-(2-etil-1,2,3,4-tetrahidro-kinazolin-2-il)-etanon oksim (HL) ve kobalt(II) klorürün tepkimesinden  $[\text{Co}(\text{HL}')_2](\text{sac})\cdot\text{H}_2\text{O}$  kompleksi elde edildi. Bu yeni kompleksin yapısal aydınlatması spektroskopik yöntemler (UV-Vis., FT-IR,  $^1\text{H-NMR}$ ,  $^{13}\text{C-NMR}$  ve LC-MS) kullanılarak, ayrıca elementel analiz ve teermal analiz yöntemleri (TG-DTA) ile gerçekleştirildi.



Şekil 1. (a) 1-(2-Etil-1,2,3,4-tetrahidro-kinazolin-2-il)-etanon oksim, HL; (b) sodyum sakkarinat.

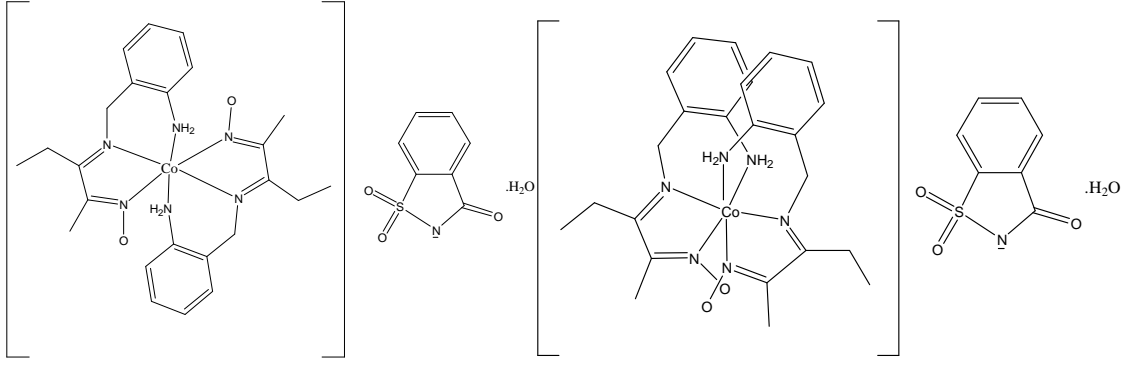
## 2. Materyal ve metot

Bütün kimyasallar Merck, Carlo-Erba, Aldrich ve Sigma Chemical Co. firmalarından temin edilmiştir. 1-(2-etil-1,2,3,4-tetrahidro-kinazolin-2-il)-etanon oksim, (HL) literatürde daha önce belirtildiği gibi sentezlenmiştir [27].

Bileşiğin elementel analizi (C, H ve N) ve kütle spektrumu TÜBİTAK Bursa Test ve Analiz Laboratuvarı (BUTAL)’nda gerçekleştirilmiştir. UV-Vis. spektrumu, bileşiğin  $1 \times 10^{-4}$  M’lık metanol çözeltisi kullanılarak Shimadzu marka UV-1700PharmaSpec model spektrofotometre ile 800–200 nm dalgaboyu aralığında ölçülmüştür.  $^1\text{H-NMR}$  ve  $^{13}\text{C-NMR}$  spektrumları DMSO- $d_6$  içerisinde  $25^\circ\text{C}$ ’de Varian Mercury Plus 400 MHz spektrometer ile alınmıştır. FT-IR spektrumu KBr pellet hazırlanarak  $4000\text{--}400\text{ cm}^{-1}$  bölgesinde Thermo-Nicolet 6700 Fourier-Transform Infrared Spektrometresi ile kayıt edilmiştir. Teermal analiz eğrileri Seiko Exstar TG/DTA 6200 teermal analiz cihazı kullanılarak kuru hava atmosferinde, Pt kroze içerisinde,  $25\text{--}900^\circ\text{C}$  sıcaklık aralığında ve  $10^\circ\text{C}/\text{dak.}$  ısıtma hızı ile gerçekleştirilmiştir. Ayrıca referans olarak  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  kullanılmıştır. Kompleksin manyetik duyarlılığı oda sıcaklığında Sherwood Scientific marka MK1 model cihaz ile ölçülmüştür.

### 2.1. $[\text{Co}(\text{HL}')_2](\text{sac})\cdot\text{H}_2\text{O}$ kompleksinin sentezi

5 mL etanol içerisinde hazırlanan  $\text{CoCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$  çözeltisine (1.00 mmol, 0.238 g) 20 mL etanoldeki HL çözeltisi (1.00 mmol, 0.219 g) damla damla ilave edilir ve 1 saat oda sıcaklığında karıştırılır. Daha sonra  $\text{Na}(\text{sac})\cdot x\text{H}_2\text{O}$  (1 mmol, 0.205 g) bu karışıma ilave edilir ve ~ 30 dak. daha karıştırılır. Çözelti ürün oluşumu için oda koşullarında birkaç gün bekletildiğinde tuğla rengi ürün elde edilir (Şekil 2). e.n.:  $245^\circ\text{C}$  ( $\text{DTA}_{\text{max}}$ , bozunma). Hesaplanan, %: C 53.52; H 5.51; N 14.09.  $\text{C}_{31}\text{H}_{38}\text{N}_7\text{O}_6\text{SCo}$  (695.7 g/mol). Bulunan, %: C 53.68; H, 5.53; N 14.25. LC-MS (metanol) m/z: 696.4  $[\text{Co}(\text{HL}')_2](\text{sac})\cdot\text{H}_2\text{O}^+$ ; 676.9  $[\text{Co}(\text{HL}')_2](\text{sac})^+$ ; 494.7  $[\text{Co}(\text{HL}')_2]^+$ .  $\mu_{\text{eff}}$ : Diamagnetic. UV-Vis (methanol),  $\lambda_{\text{max}}$ , nm ( $\epsilon \times 10^4\text{ M}^{-1}\text{ cm}^{-1}$ ): 402 (0.27); 275 (2.99); 215 (3.41).



Şekil 2.  $[Co(HL')_2](sac).H_2O$  kompleksi için önerilen yapılar.

### 3. Bulgular

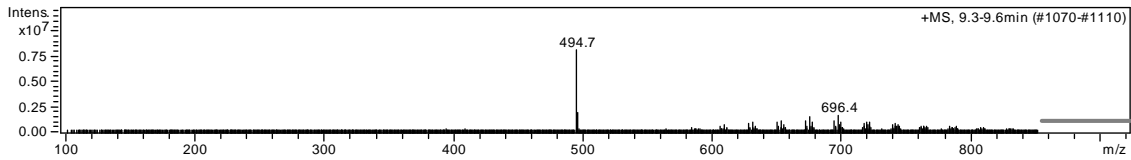
#### 3.1. Elementel analiz, manyetik duyarlılık ölçümü ve UV-Vis spektrumu

HL ve onun imin tautomerinin Co(III) kompleksine ait bazı veriler materyal ve metod kısmında yer almaktadır. Bu veriler incelendiğinde C, H ve N % değerlerinin önerilen  $[Co(HL')_2](sac).H_2O$  formülü ile oldukça uyumlu olduğu görülür. Manyetik duyarlılık ölçümü kompleks oluşumu sırasında havanın oksijeniyle kobalt (II) iyonlarının kobalt(III)'e yükseltlendiğini ve oktahedral geometride düşük spin  $d^6$  yapısının oluştuğunu gösterir [22-26].

Tek başına ligand 208 nm, 245 nm ve 300 nm'de [27] olmak üzere üç karakteristik absorpsiyon band maksimumu gösterirken serbest sakkarinat 266 nm ve 221 nm'de [34] band maksimumlarına sahiptir. Bu bandlar intraligand geçişlerine aittir. Kompleksin elektronik spektrumu incelendiğinde ise 215 nm, 275 nm ve 402 nm'de üç band maksimumu görülür. Bunlardan 215 nm ve 275 nm' deki intraligand geçişleri ile ilgiliyen 402 nm'deki liganttan metale yük transfer geçişleriyle alakalıdır.

#### 3.2. Kütle spektrumu

Komplekse ait kütle spektrumu,  $m/z = 696.4$ 'te  $[Co(HL')_2](sac).H_2O^+$ ,  $m/z = 676.9$ 'da  $[Co(HL')_2](sac)^+$  ve  $m/z = 494.7$   $[Co(HL')_2]^+$  iyonlarına ait pikleri vermektedir (Şekil 3). Bu sonuçlar önerilen yapıyı desteklemektedir.



Şekil 3.  $[Co(HL')_2](sac).H_2O$  kompleksine ait kütle spektrumu.

#### 3.3. FT-IR spektrumu

$[Co(HL')_2](sac).H_2O$  kompleksine ait KBr pellet hazırlanarak alınan FT-IR spektrumu değerleri ve literatürden alınan HL [27] ve  $Na(sac).H_2O$  [40] spektrum değerleri Tablo 1'de yer almaktadır.  $[Co(HL')_2](sac).H_2O$  kompleksinin spektrumunda band maksimumu  $3430\text{ cm}^{-1}$  olan yayvan band yapıdaki kristal suyunun varlığını doğrulamaktadır [41]. Ligandın spektrumunda  $1606\text{ cm}^{-1}$ 'de gözlenen  $\nu(C=N_{oxime})$  band maksimumu kompleks spektrumunda  $1578\text{ cm}^{-1}$  gibi oldukça düşük dalga sayısına

kaymıştır. Bu kayma oksim grubunun N atomundan koordinasyonun gerçekleşmesi sonucu C=N bağ elektron yoğunluğunun azaldığını göstermektedir [41-43]. Ligandın 885 cm<sup>-1</sup>'de gözlenen N-O gerilme titreşimi ise komplekste ~168 cm<sup>-1</sup> daha yüksek dalga sayısında saptanmıştır. Bu da -OH hidrojeninin kopması ve oksim N atomu üzerinden koordinasyonun gerçekleşmesi sonucu N ile O atomları arasında çift bağ karakterinin artması şeklinde yorumlanabilir [44]. Serbest ligandın spektrumu ile karşılaştırıldığında kompleksin FT-IR spektrumunda 1590 cm<sup>-1</sup>'de gözlenen (C=N<sub>imine</sub>) gerilme titreşimine ait yeni band maksimumu, kompleks oluşumuyla heterosiklik halkanın açıldığını ve kompleksin zincir formu ile oluştuğunu kanıtlar [22-27]. Ayrıca ligandın FT-IR spektrumunda 1304 cm<sup>-1</sup>'de gözlenen heterosiklik halka (-C-N-) bandının, kompleksin spektrumunda gözlenmemesi ve 3249 cm<sup>-1</sup> ve 3205 cm<sup>-1</sup>'de gözlenen (-NH<sub>2</sub>) titreşim gerilmeleri de halka açılmasına kanıt sağlamaktadır [22-27]. Kompleks spektrumunda 1626 cm<sup>-1</sup>'deki keskin band sakkarinat anyonunun karakteristik (C=O) grubuna aittir. SO<sub>2</sub> grubunun asimetric ve simetric gerilme titreşimleri sırasıyla 1246 cm<sup>-1</sup> ve 1146 cm<sup>-1</sup>'de çıkmıştır. 1330 cm<sup>-1</sup> ve 948 cm<sup>-1</sup>'deki pikler ise sakkarinat iyonundaki (CNS) yarımının simetric ve asimetric gerilme değerleridir. Bu değerler literatürdeki diğer sakkarinat tuzları ile benzerdir [30, 32-35]. Kompleksteki sakkarinat anyonunun, IR spektrum verilerinin sodyum sakkarinat için elde edilen verilere göre fazla değişmemesi sakkarinat anyonunun tamamlayıcı iyon olarak kompleks yapısında yer aldığını doğrulamaktadır.

Tablo 1. Bileşiklerin karakteristik IR spektrumu verileri (KBr disk, cm<sup>-1</sup>).

Bileşik	$\nu(\text{OH})$	$\nu(\text{NH})$	$\nu(\text{CO})$	$\nu(\text{CN}_{\text{im}})$	$\nu(\text{CN}_{\text{ox}})$	$\nu(\text{NO})$	$\nu_{\text{s}}(\text{CNS})$	$\nu_{\text{as}}(\text{SO}_2)$	$\nu_{\text{s}}(\text{SO}_2)$	$\nu_{\text{as}}(\text{CNS})$
Na(sac).xH <sub>2</sub> O♦	3333ş, y 3264ş	-	1642ş 1629k	-	-	-	1336o	1258ş	1150ş	950o
HL•	2877y*	3393k 3280k	-	-	1606ş,k	885o	-	-	-	-
[Co(HL') <sub>2</sub> ](sac).H <sub>2</sub> O	3430y	3249k 3205k	1626k	1590o	1578k	1053o	1330o	1246k	1146ş	948o

♦: [40] nolu kaynak, •: [27] nolu kaynak, o: orta şiddette, ş: şiddetli, k: keskin, y: yayvan, \*: (O-H...N)

### 3.4. NMR spektra

Komplekse ait NMR spektrumları DMSO-d<sub>6</sub> içerisinde alınmış olup Tablo 2'de <sup>1</sup>H-NMR ve Tablo 3'te <sup>13</sup>C-NMR verileri görülmektedir. <sup>1</sup>H-NMR spektrumları incelendiğinde, ligand için 10.59 ppm'de singlet olarak gözlenen -OH proton rezonansının, kompleksin <sup>1</sup>H-NMR spektrumunda görülmemesi oksim grubunun deprotonasyonunu kanıtlar [22-26]. İntegrasyonu yapılmış kompleks spektrumunda iki protona karşılık gelen 5.68 ppm ve 5.35 ppm'deki rezonanslar kompleks oluşumunda ligandın halka açılmasına uğradığını ve zincir formunun oluştuğunu gösterir. Aynı zamanda kompleksteki her iki metilen grubuna ait protonların kimyasal kayma değerlerinin önemli derecede zayıf alana kayması, halka açılmasının gerçekleştiğini ve halka açılması sonucu oluşan imin grubunun N atomunda metal iyonuna koordinasyonun gerçekleştiğini doğrular [22-26]. Ligand ve sakkarinat iyonuna ait aromatik halka protonları ise 7.65-6.54 ppm arasında gözlenmiştir.

<sup>13</sup>C-NMR spektrum verileri incelendiğinde, ligantta 72.11 ppm'de çıkan kuarterner karbon atomu rezonansı kompleks spektrumunda gözlenmemiş buna karşılık kompleks oluşumu sonucu 139.18'de yeni bir kimyasal kayma değeri saptanmıştır. Gözlenen bu yeni rezonans değeri, kompleks oluşumu sırasında liganttaki heterosiklik halkanın açıldığını ve ligandın komplekse zincir formunda bağlandığını doğrulamaktadır [22-26]. İmin grubunun karbon atomunun kimyasal kayma değerinin beklenenden daha yüksek

alandaki çıkması ve aynı zamanda oksim grubu C atomu değerinin liganda göre daha yüksek alanda rezonansa gelmesi bu gruptaki N atomlarından koordinasyonun gerçekleştiğini kanıtlamaktadır. Ligantta kuaterner karbon atomuna bağlı metilen grubunun C atomu değerinin kompleks oluşumu sonucu yüksek alana kayması da imin N atomundan koordinasyonun gerçekleştiğini desteklemektedir [22-26].

Tablo 2. Ligand ve kompleksin karakteristik  $^1\text{H-NMR}$  spektrumu verileri ( $\delta$ , ppm) ve eşleşme sabitleri (Hz) ( $\text{DMSO-d}_6$ ).

	HL•	$[\text{Co}(\text{HL}')_2](\text{sac})\cdot\text{H}_2\text{O}$
–OH	10.59* s, (1H)	–
$\text{H}_{\text{Ar}}$	6.82 d.t (1H, J = 8.0, 1.6); 6.70 d (1H, J = 7.2) 6.56 d.d (1H, J = 6.8, 1.2); 6.39 d.t (1H, J = 8.0, 1.2)	7.65 m (1H); 7.58 m (3H); 7.46 d (2H, J = 7.6) 7.16 t.d (2H, J = 7.2, 0.8); 7.06 t.d (2H, J = 7.6, 1.2); 6.54 d (2H, J = 8)
–NH	5.65 s (1H, $\text{N}^1\text{H}$ ); 2.57 s (1H, $\text{N}^3\text{H}$ )	–
–NH <sub>2</sub>	–	5.68** d (2H, J = 12); 5.35** d (2H, J = 11,6)
–CH <sub>2</sub> –N	3.62 d (1H, J = 16.4); 3.49 d (1H, J = 16.4)	5.00 d (2H, J = 14.8); 4.80 d (2H, J = 14.4)
–CH <sub>2</sub> –	1.66–1.54 m (2H)	3.09 q (2H, J = 7.6); 2.78 q (2H, J = 7.6)
–CH <sub>3</sub>	1.75 s (3H); 0.82 t (3H, J = 7.6)	1.83 s (6H); 1.19 t (6H, J = 7.6)

•: [27] nolu kaynak, \*:  $\text{D}_2\text{O}$  ilavesi sonrası gözlenmez., \*\*:  $\text{D}_2\text{O}$  ilavesiyle pik yoğunluğu azalır., s: singlet, d: doublet, t: triplet, q: quartet

Kompleks spektrumunda 178.75 ppm'de gözlenen kimyasal kayma değeri sakkarinat iyonunun C=O grubuna aittir. Ligandın aromatik halka karbonlarının kimyasal kayma değerlerinin yanı sıra bu bölgede gözlenen diğer değerler sakkarinat iyonundan kaynaklanmaktadır. Bu değerler literatürde tamamlayıcı iyon olarak sakkarinat içeren kompleks tuzlarının değerleri ile oldukça uyumludur [30].

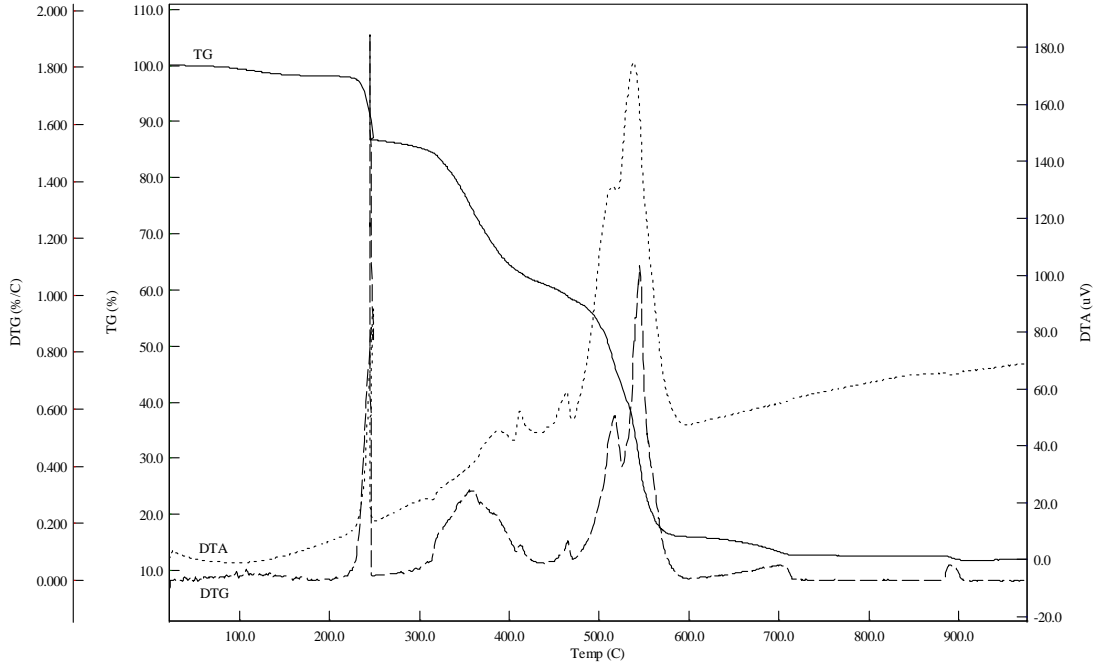
Tablo 3. Ligand ve kompleksin karakteristik  $^{13}\text{C-NMR}$  spektrumu verileri ( $\delta$ , ppm;  $\text{DMSO-d}_6$ ).

	HL•	$[\text{Co}(\text{HL}')_2](\text{sac})\cdot\text{H}_2\text{O}$
C=O	–	178.75
C=N <sub>(oxime)</sub>	157.22	147.24
C=N <sub>(imine)</sub>		139.18
$\text{C}_{\text{Ar}}$	144.66, 126.78, 125.65, 120.66, 115.68, 114.69	132.07; 131.80; 131.51; 129.70; 127.95; 125.88; 123.56; 122.99; 119.61
$\text{Alkyl} > \text{C} <$	72.11	–
–CH <sub>2</sub> –N	42.72	51.55
–CH <sub>2</sub> –	31.90	22.81
$\text{H}_3\text{C}-\text{C}=\text{N}$	9.89	12.98
–CH <sub>3</sub>	7.83	11.46

•: [27] nolu kaynak

### 3.5. Termal analiz

Komplekse ait TG-DTG-DTA eğrileri Şekil 4'te verilmektedir. Bu eğriler incelendiğinde 30 ve 180 °C arasındaki ilk endoteermal basamak 1 adet su molekülünün dehidratasyona karşılık gelmektedir (Bulunan 2.0; Hesaplanan 2.6 %). Susuz bileşik 180-210 °C arasında kararlıdır. 210°C'den sonra üç ekzoteermal ve bir endoteermal basamakta kompleksin bozunması gerçekleşmiştir. Sakkarinat anyonunun bozunması HL ligandının bozunması tamamlanmadan başladığı için termal analiz eğrilerinden bozunma basamaklarını ayırmak mümkün değildir. 724-880°C arasında kararlı olan bozunma ürünü  $\text{Co}_2\text{O}_3$  (Bulunan: 12.7; Hesaplanan: 11.9 %) daha yüksek sıcaklıkta  $\text{CoO}$ 'e dönüşür (Bulunan: 11.9; Hesaplanan: 10.8).



Şekil 4.  $[\text{Co}(\text{HL}')_2](\text{sac})\cdot\text{H}_2\text{O}$  kompleksine ait termal analiz eğrileri.

## 4. Tartışma

Yapılan çalışmada  $[\text{Co}(\text{HL}')_2](\text{sac})\cdot\text{H}_2\text{O}$  kompleksi sentezlenmiş ve yapısı çeşitli spektroskopik yöntemler, elementel analiz, termal analiz ve manyetik duyarlılık ölçümü ile aydınlatılmıştır. Çalışmada kullanılan ligand, literatürdekine benzer şekilde kompleks oluşumu sırasında halka açılmasına uğramış ve oktahedral geometride  $\text{Co}(\text{III})$  metal iyonuna amin, imin ve oksim N atomları ile koordine olmuştur. Bu tip ligandların kompleksleri için literatürde yapılan çalışmalarda anilin tipi zincir formu saptanmıştır [22-26]. Bu çalışmada da, elde edilen sonuçlara ve literatüre dayanarak ligand için anilin tipi halka açılması önerilmiştir. Yeni bir kompleks olan  $[\text{Co}(\text{HL}')_2](\text{sac})\cdot\text{H}_2\text{O}$  yapısında iki amin-imin-oksım ligandı içerir. Ayrıca (+1) yüklü kompleks iyonunun yük dengeliği literatürdeki benzerlerinden farklı olarak yapıda tamamlayıcı iyon olarak yer alan sakkarinat tarafından sağlanır. Ortamda klorür iyonlarının varlığına rağmen katyonik kompleksin sakkarinat iyonuna ilgisi daha fazladır. Bu nedenle  $[\text{Co}(\text{HL}')_2]^+$  iyonu biyolojik olarak önemli bir anyon olan sakkarinat için olası potansiyel anyon reseptörü olarak önerilebilir.

## Teşekkür

Bu çalışmayı UAP(F)-2011/72 nolu proje ile destekleyen Uludağ Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimine teşekkür ederim.

## Kaynaklar

- [1] Chakravorty, A., Structural chemistry of transition oximes, **Coordination Chemistry Reviews**, 13, 1-46, (1974).
- [2] Dalman, Ö., Tüfekçi, M., Nohut, S., Güner, S. ve Karaböcek, S., Spectrophotometric determination of copper in pharmaceutical and biological samples with 3-{2-[2-(2-hydroxyimino-1-methyl-propylideneamino)-ethylamino]-ethyl-imino}butan-2-one oxime, **Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis**, 27, 183-189, (2002).
- [3] Cupertino, D., Mc Partlin, M. ve Zissimos, A.M., Synthesis of cobalt(II) complexes of derivatised salicylaldoxime ligands; X-ray crystal structures of DMSO adducts of bis(3-nitro-5-methylsalicylaldoximato)cobalt(II) and bis(3-nitro-5-phenylsalicyl aldoximato)cobalt(II), **Polyhedron**, 20, 26-27, 3239-3247, (2001).
- [4] Michael, J.P., Quinoline, quinazoline and acridone alkaloids, **Natural Product Reports**, 16, 6, 697-709, (1999).
- [5] Bathini, Y., Sidhu, I., Singh, R., Micetich, R.G. ve Toogood, P.L., Synthesis of substituted quinazolines, **Tetrahedron Letters**, 43, 3295-3296, (2002).
- [6] Pereira, M.F., Thiery, V. ve Besson, T., Synthesis of novel 2,3-substituted quinazolin-4-ones by condensation of alkyl or aromatic diamines with 5-(*N*-arylimino)-4-chloro-5*H*-1,2,3-dithiazoles, **Tetrahedron**, 63, 4, 847-854, (2007).
- [7] Bedi, P.M.S., Kumar, V. ve Mahajan, M.P., Synthesis and biological activity of novel antibacterial quinazolines, **Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters**, 14, 5211-5213, (2004).
- [8] Pandey, V.K., Mukesh, A.K. ve Trivedi, N., An investigation leading to preparation of tetrahydro-quinazoline derivatives involving ureidoalkylation and  $\alpha$ -amidoalkylation reactions, **Indian Journal of Chemistry**, 47B, 1910-1914, (2008).
- [9] Correa, W.H., Papadopoulos, S., Radnidge, P., Roberts, B.A. ve Scott, J.L., Direct, efficient, solvent-free synthesis of 2-aryl-1,2,3,4-tetrahydroquinazolines, **Green Chemistry**, 4, 3, 245-251, (2002).
- [10] Katritzky, A.R., Singh, S.K. S.K. ve He, H., Novel synthesis of hexahydropyrimidines and tetrahydroquinazolines, **The Journal of Organic Chemistry**, 67, 9, 3115-3117, (2002).
- [11] Church, R.F.R., Maleike, R.R. ve Weiss, M.J., Diazirines. 3.<sup>1</sup> Synthesis of a series of diazirine-containing molecules and their pharmacological evaluation, **Journal of Medicinal Chemistry**, 15, 5, 514-518, (1972).
- [12] Okumura, K., Yamada, Y., Oine, T., Tani, J., Ochiai, T. ve Inoue, I., 4-Oxo-1,2,3,4-tetrahydroquinazolines. 3.<sup>1</sup> Synthesis and choleric activity of quinazoline derivatives, **Journal of Medicinal Chemistry**, 15, 5, 518-523, (1972).
- [13] Zelenin, K.N., Potapov, A.A., Lagoda, I.V., Alekseev, V.V., Sinkkonen, J. ve Pihlaja, K., First case of ring-chain tautomerism of *N*-unsubstituted 1,2,3,4-

- tetrahydroquinazolines, **Chemistry of Heterocyclic Compounds**, 38, 9, 1148-1149, (2002).
- [14] Zelenin, K.N., Potapov, A.A., Alekseev, V.V. ve Lagoda, I.V., Ring-chain tautomerism of 1,2,3,4-tetrahydroquinazolines. The products of reaction of 1,3-dicarbonyl compounds with 2-aminomethylaniline, **Chemistry of Heterocyclic Compounds**, 40, 7, 903-910, (2004).
- [15] Göblyös, A., Lázár, L. ve Fülöp, F., Ring-chain tautomerism of 2-arylsubstituted-hexahydropyrimidines and tetrahydroquinazolines, **Tetrahedron**, 58, 1011-1016 (2002).
- [16] Sinkkonen, J., Zelenin, K.N., Potapov, A.A., Lagoda, I.V., Alekseyev, V.V. ve Pihlaja, K., Ring-chain tautomerism in 2-substituted 1,2,3,4-tetrahydroquinazolines. A  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  and  $^{15}\text{N}$  NMR study, **Tetrahedron**, 59, 1939-1950, (2003).
- [17] Gawinecki, R., Kolehmainen, E., Kuczek, A., Pihlaja, K. ve Osmialowski, B., Complex tauto- and rotamerism of 2-(R-phenyl)-1,2,3,4-tetrahydroquinazolines, **Journal of Physical Organic Chemistry**, 18, 737-742, (2005).
- [18] García-Deibe, A.M., Sanmartín-Matalobos, J., González-Bello, C., Lence, E., Portela-García, C., Martínez, L. ve Fondo, M., Metal-assisted ring-closing/opening process of a chiral tetrahydroquinazoline, **Inorganic Chemistry**, 51, 3, 1278-1293, (2012).
- [19] Sanmartín-Matalobos, J., Portela-García, C., Martínez, L., González-Bello, C., Lence, E., García-Deibe, A.M. ve Fondo, M., Structural variety of zinc and copper complexes based on a 2,3-disubstituted 1,2,3,4-tetrahydroquinazoline ligand, **Dalton Transactions**, 41, 23, 6998-7004, (2012).
- [20] Sanmartín-Matalobos, J., Portela-García, C., García-Deibe, A.M., Fondo, M. ve Briones-Miguéns, L., Tuning the ring-chain tautomerism of a tetrahydroquinazoline/Schiff base system with unexpected methanol oxidation, **Polyhedron**, 65, 181-186, (2013).
- [21] Çolak, A.T., Taş, M., İrez, G., Yeşilel, O.Z. ve Büyükgüngör, O., Syntheses, spectral, thermal and structural characterization of 2-phenyl-2-(1-hydroxyiminoethyl)-1, 2,3,4-tetrahydroquinazoline and its novel nickel (II) complex, **Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie**, 633, 3, 504-508, (2007).
- [22] Mutlu, H. ve İrez, G., Synthesis and characterization of new tridentate iminoxime ligands and their Co(III) complexes, **Turkish Journal of Chemistry**, 32, 731-741, (2008).
- [23] Mutlu, H., İrez, G., Çolak, A.T. ve Yılmaz, F., Syntheses and characterizations of a novel 1,2,3,4-tetrahydroquinazoline and a Co(III) complex, **Journal of Coordination Chemistry**, 65, 2192-2200, (2012).
- [24] Şirikci, G., İrez, G. ve Mutlu Gençkal, H., 2-(Naphthalen-2-yl)-1,2,3,4-tetrahydroquinazoline-2-carbaldehyde oxime and Co(III) and Ni(II) complexes of tridentate ligand containing oxime, imine and amine donor groups: syntheses, characterisation and thermal properties, **Acta Chimica Slovenica**, 59, 904-911, (2012).
- [25] Şirikci, G., Mutlu Gençkal, H. ve İrez, G., A new cyclic ligand and complexes of its open-chain tautomer with Co(III) and Ni(II) ions: Synthesis, characterization and thermal properties, **Synthesis and Reactivity in Inorganic Metal-Organic and Nano-Metal Chemistry**, 43, 9, 1139-1145, (2013).
- [26] Mutlu Gençkal, H., Pazarli, N. ve İrez, G., Syntheses, structural characterization, and thermal properties of new 1,2,3,4-tetrahydroquinazoline ligands and their



- Co(III) complexes, **Synthesis and Reactivity in Inorganic Metal-Organic and Nano-Metal Chemistry**, 44, 5, 627-633, (2014).
- [27] Mutlu Gençkal, H., İnci, D., Aydın, R. ve İrez, G., Synthesis, characterisation, and equilibrium studies of 1-(2-ethyl-1,2,3,4-tetrahydro-quinazolin-2-yl)-ethanone oxime and the copper(II) complex of its open-chain tautomer, **Russian Journal of General Chemistry**, 84, 11, 2240–2247, (2014).
- [28] İçbudak, H., Naumov, P., Ristova, M. ve Jovanovski, G., Structural Studies of bis(o-sulfobenzimidato)praseodymium(III) chloride hexahydrate, **Journal of Coordination Chemistry**, 606, 77-86, (2002).
- [29] Monira, S., Afrin, S., Azam, K.A., Hossain, M.K., Tocher, D.A., Ghosh, S., Rajbangshi, S., Kabir, S.E. ve Hogarth, G., Oxidative-addition of the N-H bond of saccharin (sacH) to a triosmium centre: Synthesis, structure and reactivity of Os<sub>3</sub>(CO)<sub>10</sub>(μ-H)(μ-sac), **Journal of Organometallic Chemistry**, 799-800, 281-290, (2015).
- [30] Singh, A., Sharma, R.P., Brandão, P., Felix, V. ve Venugopalan, P., Cationic cobalt(III) complex as anion receptor for biologically important anion: Synthesis, characterization and X-ray structure of [Co(phen)<sub>3</sub>](C<sub>7</sub>H<sub>4</sub>NSO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·8.5H<sub>2</sub>O where C<sub>7</sub>H<sub>4</sub>NSO<sub>3</sub> = saccharinate ion, **Journal of Molecular Structure**, 891, 1-3, 396–403, (2008).
- [31] Topçu, Y., Andaç, Ö., Yılmaz V. ve Harrison, W., Synthesis, characterization and spectral studies of triethanolamine complexes of metal saccharinates. Crystal structures of [Co(TEA)<sub>2</sub>](SAC)<sub>2</sub> and [Cu<sub>2</sub>(μ-TEA)<sub>2</sub>(SAC)<sub>2</sub>]·2(CH<sub>3</sub>OH), **Journal of Coordination Chemistry**, 55, 7, 805–815, (2002).
- [32] Karadağ, A., Keskin Gözüaçık, A., Yılmaz, V.T., Yerli, Y. ve Şahin, E., Coordination versatility of 2,2'-(ethylenedioxy)bis(ethylamine) in new mono- and polynuclear metal(II) complexes of saccharinate: Synthesis, characterization and crystal structures, **Polyhedron**, 78, 24–30, (2014).
- [33] Mendiguchia, B.S., Pucci, D., Mastropietro, T.F., Ghedinia, M. ve Crispini, A., Non-classical anticancer agents: on the way to water soluble zinc(II) heteroleptic complexes, **Dalton Transactions**, 42, 6768-6774, (2013).
- [34] Güney, E., Yılmaz, V.T., Şengül, A. ve Büyükgüngör, O., Platinum(II) and palladium(II) saccharinato complexes with 2,2':6',2''-terpyridine: Synthesis, characterization, crystal structures, photoluminescence and thermal studies, **Inorganica Chimica Acta**, 363, 2, 438–448, (2010).
- [35] Yılmaz, V.T., Ertem, A., Güney, E. ve Büyükgüngör, O., Palladium(II) and platinum(II) saccharinate complexes with 2-aminomethylpyridine and 2-aminoethylpyridine: Synthesis, characterization, crystal structures, and thermal properties, **Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie**, 636, 610–615, (2010).
- [36] Güney, E., Yılmaz, V.T., Şengül, A. ve Büyükgüngör, O., Syntheses, spectroscopic, structural, fluorescent and thermal properties of bis(saccharinato)copper(II) complexes with two bis(pyridylamine) ligands, **Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie**, 637, 246–250, (2011).
- [37] Raad, A.T., Boghaei D.M. ve Khavasi, H.R., Saccharin complexes of zinc(II) with phenanthroline and 2,9-dimethyl-1,10-phenanthroline: synthesis and characterization, **Journal of Coordination Chemistry**, 63, 2, 273–283, (2010).
- [38] Naumova, P., Jovanovski, G., Ristova, M., Razak, I.A., Çalır S., Chantrapromma, S., Fun, H. ve Weng Ng, S., Coordination of deprotonated saccharin in copper(II) complexes. Structural role of the saccharinate directed by

- the ancillary N-heterocyclic ligands, **Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie**, 628, 2930–2939, (2002).
- [39] Herena, Z., Paşaoğlu, H., Kaştaş, G. ve Akdağ, K., Synthesis, spectrothermal and structural characterization of saccharinatobis(tris-hydroxymethyl aminomethane)zinc(II) saccharinate complex,  $[Zn(sac)(tham)_2](sac)$ , **Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie**, 634, 1933-1936, (2008).
- [40] Jovanovski, G. ve Kamenar, B., 2 ionic saccharinates. 1A. Sodium saccharinate 2/3 hydrate,  $C_7H_4NO_3SNa.2/3H_2O$ . 1B. magnesium disaccharinate heptahydrate,  $(C_7H_4NO_3S)_2Mg.7H_2O$ , **Crystal Structure Communications**, 11, 1, 247-255, (1982).
- [41] Demir, İ. ve Pekacar, A.İ., Synthesis and characterization of some nickel(II), cobalt(II) and zinc(II) complexes with Schiff bases derived from the reaction of isontroso-p-chlorophenone and 1,2-diaminoethane with 1,4-diaminobutane, **Synthesis and Reactivity in Inorganic and Metal-Organic Chemistry**, 35, 825-828, (2005).
- [42] Deveci, M.A. ve İrez, G., The synthesis of some imino-oxime derivatives and investigation of their Ni(II), Co(II), Co(III) and Cu(II) complexes, **Synthesis and Reactivity in Inorganic and Metal-Organic Chemistry**, 26, 5, 871-881, (1996).
- [43] Kitiphaisalnont, P., Thohinung, S., Hanmungtum, P., Chaichit, N., Patarakorn, S. ve Siripaisarnpipat, S., Effect of metal ions and length of alkylenebridge on the strength of hydrogen bonds in diiminedioxime cobalt(III) and nickel(II) complexes, **Polyhedron**, 25, 2710-2716, (2006).
- [44] Ramadan, E.A.M., El-Mehasseb, I.M. ve Issa, R.M., Synthesis, characterization and superoxide dismutase mimetic activity of ruthenium(III) oxime complexes, **Transition Metal Chemistry**, 22, 529-534, (1997).

# Radioluminescence and optic characterization of CdSe quantum dot added polymer nanocomposites

İlker Çetin KESKİN<sup>1,\*</sup>, Murat TÜREMİŞ<sup>1</sup>, Mehmet İsmail KATI<sup>2</sup>, Yasemin TUNCER ARSLANLAR<sup>1</sup>, Rana KİBAR<sup>1</sup>, Ahmet ÇETİN<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Department of Physics, Faculty of Art and Science, Celal Bayar University, Manisa

<sup>2</sup>Experimental Science Applications and Research Center, Celal Bayar University, Manisa

Geliş Tarihi (Received Date): 08.08.2017

Kabul Tarihi (Accepted Date): 23.11.2017

## Abstract

*In this study, CdSe quantum dots which is highly luminescent were synthesized by two phase method using oleic acid (OA) as a surfactant. New nanocomposites have been obtained by mixing CdSe quantum dots with low-density polyethylene (LDPE) in different ratios. The structural (FT-IR), morphological (TEM, SEM), thermal (TG-DTA) and absorption (UV-VIS) properties of these nanocomposites were investigated as well as their radioluminescence (RL) properties. Radioluminescence peaks at 335 nm, 510 nm and 655 nm for the oleic acid-capped CdSe nanocrystal were observed. As a consequence of the nanocomposites being doped with powder CdSe quantum dot, a significant blue shift was observed in the absorption bands. The optical band gap for CdSe was calculated as 1.82 eV. The nanocomposites blended with CdSe QD, this value increased to 3.23 eV.*

**Keywords:** Quantum dots, Radioluminescence (RL), Low Density Polyethylene (LDPE), optical absorption, structural characterization, thermal analysis.

## CdSe kuantum nokta katkılı polimer nanokompozitlerin radyolüminesans ve optik karakterizasyonu

\* İlker Çetin KESKİN, ilkerceetinkeskin@hotmail.com, <https://orcid.org/0000-0003-2743-766X>

Murat TÜREMİŞ, muratturemis@hotmail.com, <https://orcid.org/0000-0001-8849-4364>

Mehmet İsmail KATI, mehmetismailkati@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0002-9225-730X>

Yasemin TUNCER ARSLANLAR, tunceryasemin@hotmail.com, <https://orcid.org/0000-0002-9284-7561>

Rana KİBAR, rkibar@yahoo.com, <https://orcid.org/0000-0002-4183-9406>

Ahmet ÇETİN, acetin@cbu.edu.tr, <https://orcid.org/0000-0003-4453-1906>

## Özet

*Bu çalışmada, yüksek parıldar madde olan CdSe kuantum noktalar, yüzey aktif madde olarak oleik asit (OA) kullanılarak çift fazlı yöntemle sentezlenmiştir. CdSe kuantum noktalarının alçak yoğunluklu polietilen (AYPE) ile farklı oranlarda karıştırılmasıyla yeni nanokompozitler elde edildi. Bu nanokompozitlerin yapısal (FT-IR), morfolojik (TEM, SEM), termal (TG-DTA) ve soğurma (UV-VIS) özelliklerinin yanı sıra radyolüminesans (RL) özellikleri araştırıldı. Oleik asit kaplı CdSe nanokristali için 335 nm, 510 nm ve 655 nm'de radyolüminesans pikleri gözlemlendi. Nanokompozitlerin toz haldeki CdSe kuantum nokta ile katkılanması sonucu, soğurma bantlarında önemli derecede mavi bölgeye kayma gözlemlendi. CdSe için optik bant aralığı 1.82 eV olarak hesaplandı. CdSe QD ile katkılanmış nanokompozitler için bu değer 3,23 eV'ye yükselmiştir.*

**Anahtar kelimeler:** *Kuantum nokta, Radyolüminesans (RL), Alçak Yoğunluklu Polietilen (AYPE), optik soğurma, yapısal karakterizasyon, termal analiz.*

## 1. Introduction

Quantum dots have become an important focal point of science thanks to their electronic and optical properties, which have been used in many different applications today. These are often preferred in semiconductor technology due to their controllable nano size, strong emission characteristics and high absorption values [1–3]. Especially due to its controllable dimensions, from medicine and biotechnological applications according to their emission behavior, to imaging and hybrid solar batteries, has become widely used in many fields [4]. Another interesting material that has recently been widely used is nanocomposites. The small volume of nano-sized additive materials means that they have a very large surface area. Thus, the superficial properties of the nanocomposite material directly influence the physical and chemical properties of the matrix [5]. Therefore, nanocomposites have attracted considerable interest in the industrial and technological field owing to their remarkable morphological, mechanical, thermal, optical and other remarkable changes [6].

The nanocomposites prepared by incorporating the quantum dots into low-density polyethylene at a very low rate have been found to have the same luminescence characteristics as the powder quantum dot. It has been observed that these nanocomposites with quantum dot additive have significant advantages in experimental studies in terms of being easy to shape, being flexible, being able to prepare in desired quantity and size and having more suitable storage conditions. [7].

The CdSe quantum dot prepared by the synthesis method in the two-phase method was doped into low density polyethylene (LDPE) and polymer nanocomposites were prepared by solution blending method.

In this study, the optical absorption spectra of composites which are consisted of three polymer nanocomposites prepared with CdSe adding and a pure LDPE composite were obtained, and the band gap energy values of samples were calculated from these spectra. Unlike other quantum dot studies, the RL system was used in obtaining emission spectra. It is possible that these RL spectra can be obtained for solid, colloidal or powder samples. This is a significant advantage in terms of ease of analysis. However,

in the fluorescence system, which is frequently used in the quantitative analysis of quantum dots, the material can only be examined in the colloid structure. If the sample is solid, it should be dissolved in certain molarities with solvent. The photoluminescence and fluorescence spectroscopy, which are used to determine the emission characteristics of quantum dots, are usually induced by low energy sources. The RL system, in which high-energy X-rays is used as excitation source enables the detection of sputtered electrons by inducing electrons in deep traps in semiconductor nanocrystals. This is a significant advantage of the RL system [8, 9].

## **2. Materials and method**

### ***2.1 Synthesis of CdSe nanocrystal***

CdSe nanocrystals were synthesized by the two phase method [10, 11]. 0.4 g of cadmium myristate as a cadmium source, 2 g of oleic acid as a surfactant is dissolved in 80 ml of toluene at a temperature of 80°C and kept for later use in the process. In a further step, 80 ml of distilled water is heated to 100 °C under nitrogen and 1 ml of NaHSe is injected into the reaction flask. The temperature was kept constant at 100 °C. Nitrogen saturation was provided, and the toluene phase solution was added to the water phase with the aid of a stirrer. CdSe quantum nanocrystals begin to form at the interface in about 30 minutes. During the process, growth and optical properties of nanocrystal were controlled by UV-Vis, taking samples at different intervals. The reaction is stopped when the desired size is obtained according to the absorption spectra. The biphasic mixture in the reaction flask is separated using a separatory funnel.

### ***2.2 Preparation of QD added polymer nanocomposites***

In the heater with the temperature stabilized at 130 °C, the weighed low-density polyethylene granules were heated to the required softness in the borosilicate glass beaker. The weighed powder quantum dots were completely dissolved by stirring in 20 ml of toluene. This solution is incorporated into the molten polyethylene. Toluene is a good solvent in polyethylene material too. 20 ml of toluene in the solution provides even better dissolution of the polyethylene [12]. The mixture was stirred at 130 °C. for 10 minutes to remove toluene from it. Then, the mixture was to cool down to room temperature and allowed to stand for at least 48 hours. The toluene residues that may be present at this point have been removed from the acceptable level. 0.30 g of the dried mixture was weighed and again softened by heating at 110 °C for 15 minutes at the melting point of polyethylene. Thus, more homogeneous and smoother composites are obtained by pressing. The sample is cooled to room temperature under a pressure of 10 MPa. The nanocomposites with a smooth surface of 1.5 mm thickness and 16 mm diameter were obtained.

For the radioluminescence (RL) measurements of the CdSe QD and nanocomposites, excitation was made with a Machlett OEG-50A X-ray tube operated at a maximum experimental level of 30 kV and 15 mA. Luminescence detection system is conducted with a Yobin Yvon spectrometer, coupled to a liquid nitrogen cooled CCD detector. The fluorescence spectra of CdSe QD were recorded by Agilent Technologies Cary Eclipse Spectrophotometer at 290 nm excitation wavelength. Optical absorption spectra of QD and nanocomposites were recorded at room temperature in the wavelength region of 200–2000 nm using Perkin-Elmer Lambda 950 spectrophotometer. TEM images were obtained using a FEI Tecnai G2 -Biotw Spirit High Contrast Transmission

Electron Microscopy and operated with Lanthanum hexaboride ( $\text{LaB}_6$ ) electron gun, under accelerating voltage in the range of 20-120 kV. The FTIR spectra were recorded in the region  $4000\text{--}650\text{cm}^{-1}$  using an Agilent Technologies Cary 660 Spectrometer with room temperature. The thermal analysis (TG-DTA) of samples was performed Hitachi SII Exstar 7300 thermal analyzer. The thermal behavior of nanocomposites was studied in the temperature range of  $25\text{--}575\text{ }^\circ\text{C}$  at a heating rate of  $10^\circ\text{min}^{-1}$  in air atmosphere. Scanning electron microscopy (SEM) was used to examine the morphology of nanocomposites by using a Philips XL-30S FEG e SEM.

### 3. Results and discussion

#### 3.1 Optical properties

The radioluminescence measurements of CdSe quantum dot and the prepared nanocomposites were taken with the RL system created by Jobin Yvon monochromator integrated X-ray unit. Figure 1 shows that the powder CdSe and RL spectra of quantum dot added polymer nanocomposites.

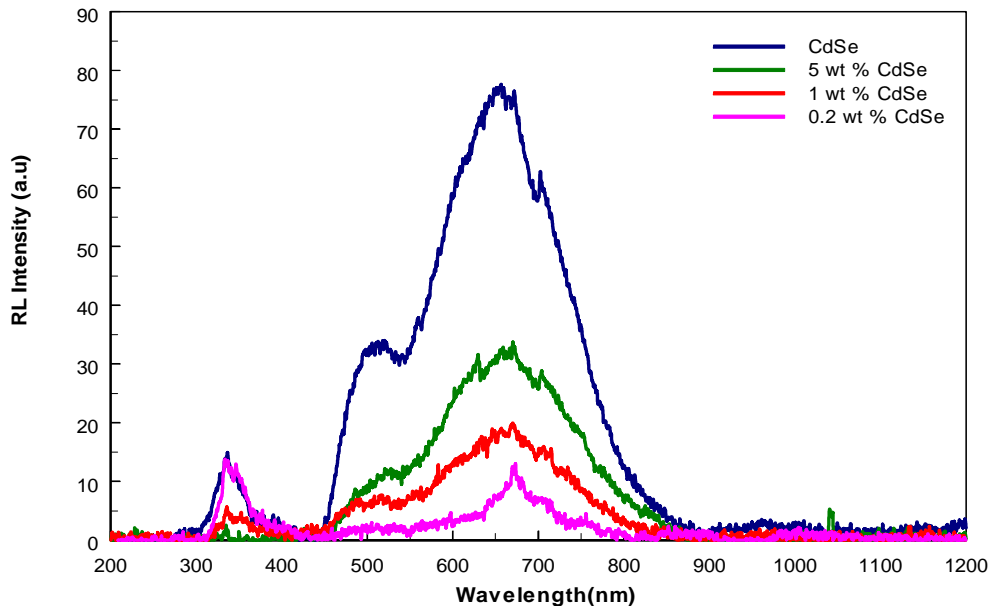


Figure 1. RL spectra of nanocomposites in different ratios (0.2, 1, 5wt%.CdSe) and CdSe QD.

The main radioluminescence peak of CdSe QD is located at 655 nm and there are weak peaks at 335 nm and 510 nm. The peaks at RL spectrum could originate from VSe (Se vacancy), VCd (Cd gap), Se (Se cracks), Cd (Cd cracks). The surfactant (OA), synthesis time and concentration rate are important effect on shifting the peaks red or blue region in RL spectrum.

The decrease in RL intensity upon addition of CdSe QD could be attributed to the charge transfer from polymer to the nanocrystals. This charge transfer results from the formation of separated electron-hole pair that recombines non-radiatively which leads to quenching of emission intensity of nanocomposites. The nanocomposites showed same glow curves with the quantum dot, and the LDPE appears to reduce the RL intensity of the quantum dot.

In figure 2, the low intensity of the emission peak of CdSe, which has a broad fluorescence spectrum, is thought to be caused by surface defects that may occur during the synthesis process. CdSe, which emits around 610 nm (as can be seen in Figure 3 from UV-light images of nanocomposites), has a yellow-orange color in the electromagnetic spectrum.

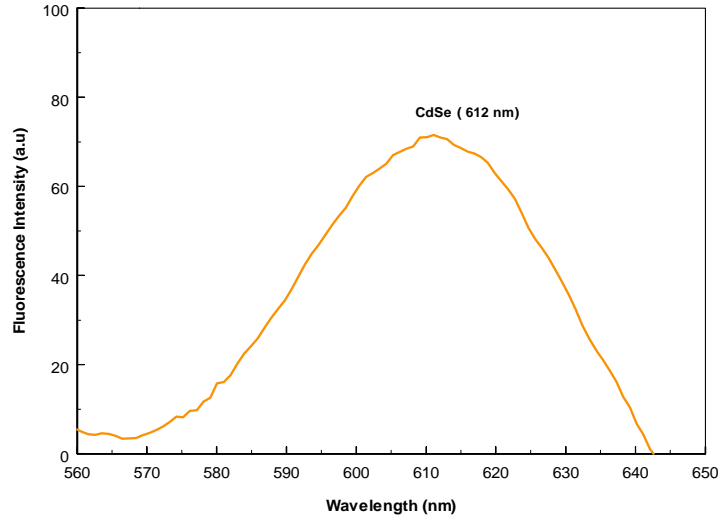


Figure 2. The fluorescence spectrum of OA capped CdSe QD.

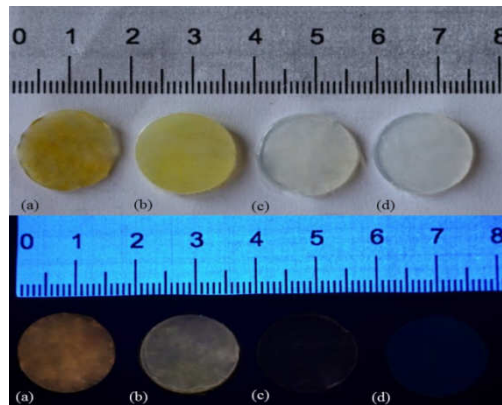


Figure 3. The images of the nanocomposites under UV lamp ( $\lambda_{ex}=365\text{ nm}$ ) (a) 5 wt% , (b) 1 wt%, and (c) 0.2 wt% CdSe, and (d) pure LDPE respectively.

In Figure 3, the yellow-orange color, which is apparent in the 5% QD added sample (a), is diminished on the 1% sample (b). At 0.2% QD added sample, it became uncertain that it could only be seen at the edges.

From the figure 4, the optical band gap for CdSe was calculated as 1.82 eV [13]. The absorption spectrum of LDPE showed a significant shift to the red region with the CdSe quantum dot contribution. By increasing the contribution rate, it is seen that forbidden energy band values can be reduced from 3.71 eV to 2.50 eV (Table 1).

As can be seen in Figure 4 when the QD nanoparticles added in LDPE matrix, the absorption band of nanocomposites broadened towards the large wavelengths. The intensity of main absorption bands of the QD added samples increased remarkably. Presumably, this is caused by the radiation-induced rise of quantum dots concentration in polyethylene.

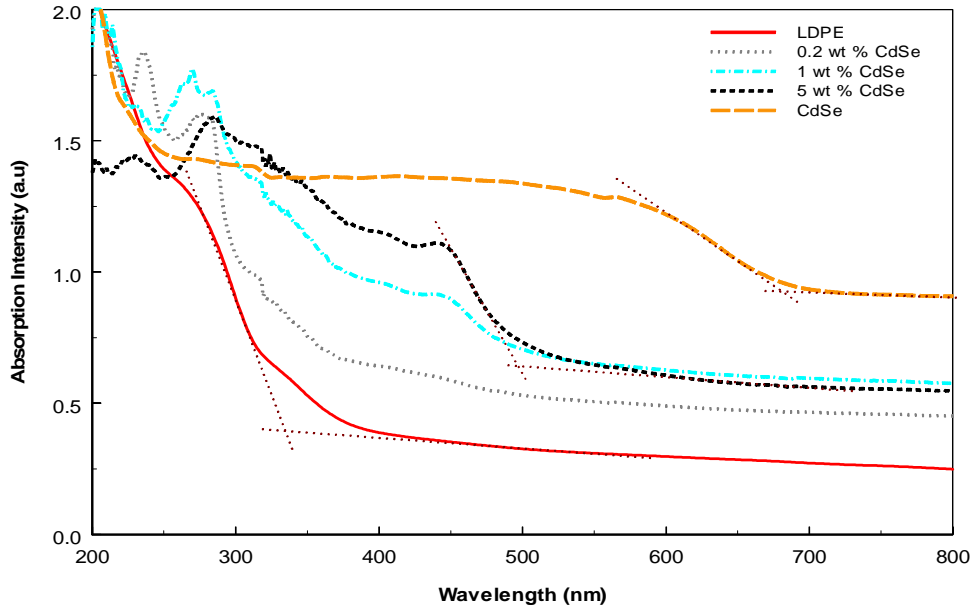


Figure 4. The optical spectra of OA capped CdSe QD and CdSe QD added polymer nanocomposites.

The optical band gap values obtained by using the  $E_g = hc/\lambda_{onset}$  equation, where  $\lambda$  is the onset wavelength which can be determined by intersection of two tangents on the absorption edges. Also,  $\lambda_{onset}$  represents the electronic transition start wavelength [14].

Table 1. The calculated optical band gap ( $E_g$ ) and onset wavelength values of CdSe QD, LDPE and, CdSe added nanocomposites.

	LDPE	0.2 wt %	1 wt %	5 wt %	CdSe QD
Wavelength (nm)	334	384	492	496	681
Band Gap (eV)	3.71	3.23	2.52	2.50	1.82

### 3.2 Size determination of CdSe QD

The TEM image and the histogram of the particle size distribution of the OA capped CdSe QD is shown in Fig 5 and Fig 6. The distribution of particle size for CdSe QDs are nearly monodispersed and spherical in shape.

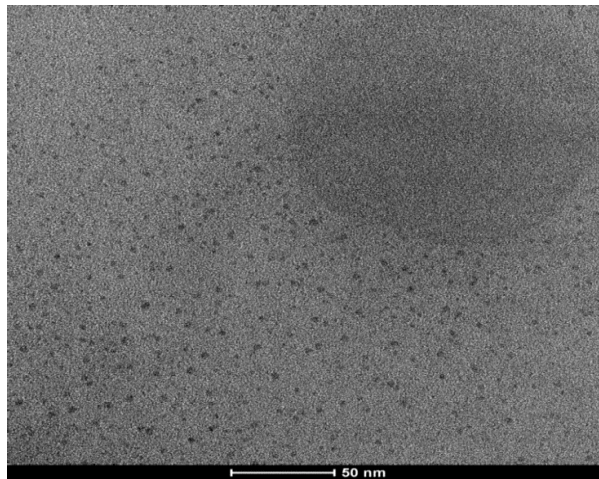


Figure 5. The TEM image of OA capped CdSe QD.



The TEM image of CdSe QD revealed a distinct spherical shape pattern of the particle distribution and also showed that the particles were highly monodispersed and homogenous. The average size distribution of the CdSe QD measured was 2.8 nm.

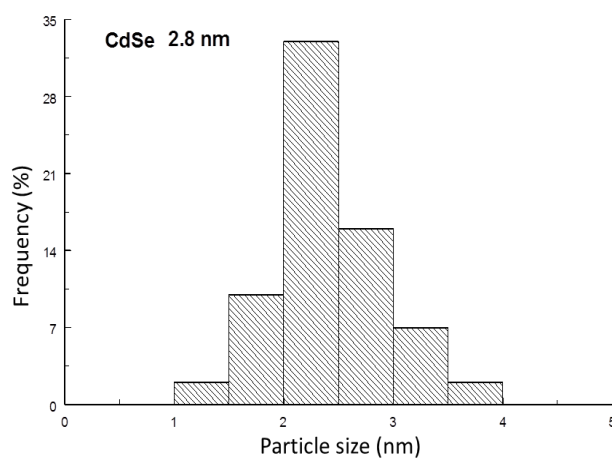


Figure 6. The particle size histogram of CdSe QD.

### 3.3 FT-IR spectra of QD and nanocomposites

Figure 7 shows the FTIR spectra of CdSe quantum dots and doped nanocomposites. In the spectrum of nanocomposites, it was determined that the absorbance intensity of pure polyethylene showed a decrease with the contribution in the inset spectra at 2800-3000  $\text{cm}^{-1}$ . However, it is observed that especially the 0.2% added sample gives a characteristic spectrum by increasing the intensity at values between 700  $\text{cm}^{-1}$  and 1300  $\text{cm}^{-1}$ . In Fig. 7, the FTIR spectrum of OA capped CdSe QD, there are main peaks at 2850  $\text{cm}^{-1}$  and 2920  $\text{cm}^{-1}$  which are due to the  $-\text{CH}_2$  symmetric and asymmetric stretching. The peak at 1420  $\text{cm}^{-1}$  is attributed to the OH bending from OA.

In spectra of nanocomposites, apart from the main peaks, there are medium strong peaks refer to the  $-\text{CH}_2/-\text{CH}_3$  bending vibrations at 1460  $\text{cm}^{-1}$  and rocking at 720  $\text{cm}^{-1}$ . The absorbance intensity decrease shows that CdSe QD which have inorganic structure have been successfully doped inside LDPE which has an organic structure [15, 16].

### 3.4 Thermal analysis of nanocomposites

The nanocomposites and LDPE show almost the same TG characteristics. [17]. In the TG analysis, the effect of the nanocrystals added in LDPE on the melting rate of nanocomposites was observed.

As can be seen in Table 2, at low addition ratios (0.2% and 1%), nanocomposites show close thermal stability to LDPE. However, the sample with 5% CdSe addition showed faster degradation than the others[18, 19].

Table 2. Thermal degradation values of nanocomposites.

Sample	Degradation Step ( $^{\circ}\text{C}$ )			Residue Weight Percentage		
	$T_{\text{start}}$	$T_{\text{max}}$	$T_{\text{end}}$	430 $^{\circ}\text{C}$	460 $^{\circ}\text{C}$	490 $^{\circ}\text{C}$
LDPE	184	475	496	16.7	24.41	89.39
0.2 wt %	172	475	499	6.71	23.44	87.19
1 wt %	108	474	494	5.84	23.67	91.85
5 wt %	106	473	496	10.37	26.92	90.84

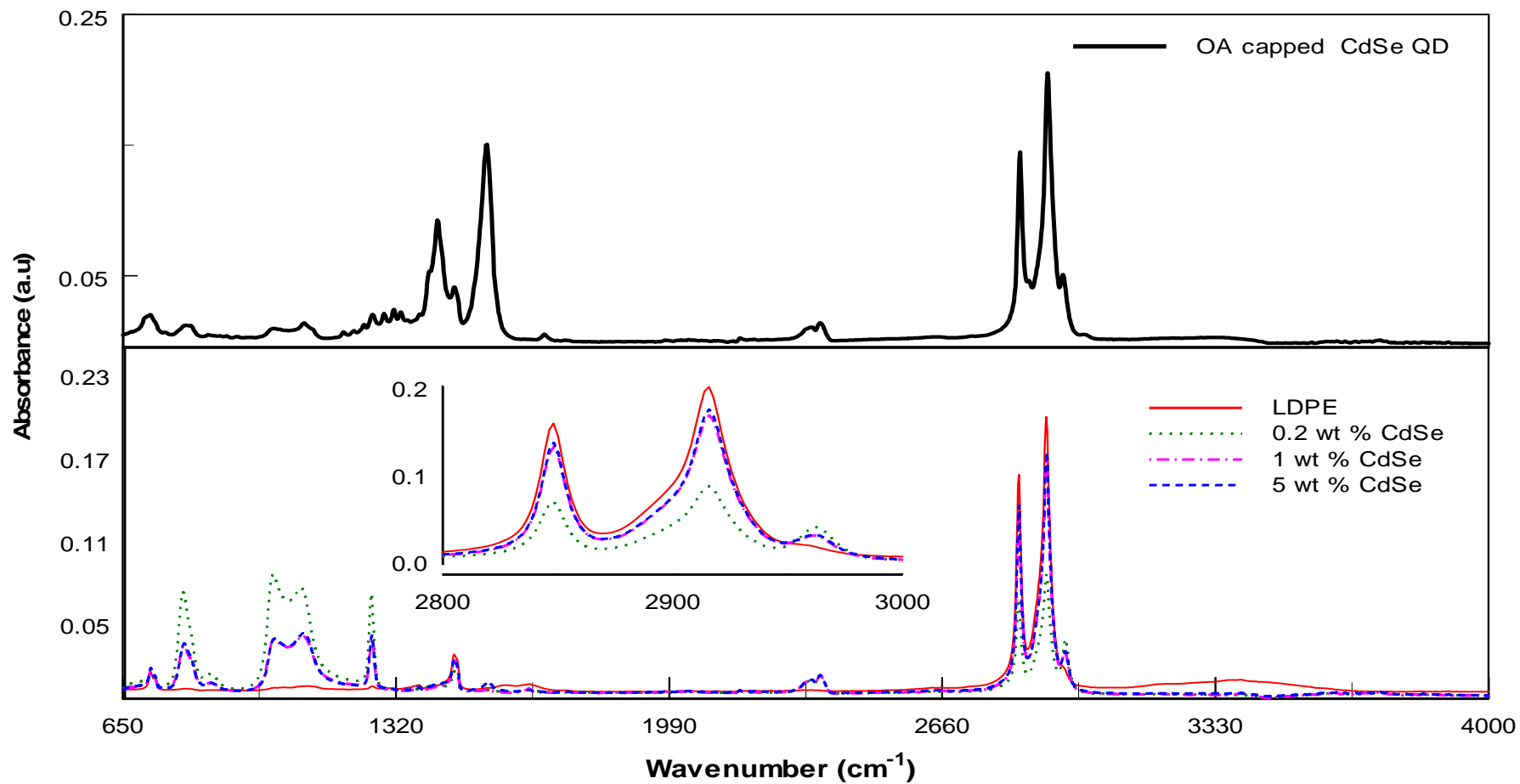


Figure 7. FTIR spectrum of OA capped CdSe quantum dot and FTIR spectra of CdSe doped polymer nanocomposites

The thermal stability of LDPE and CdSe QD added nanocomposites have been investigated. Thermogravimetric curves are given in Fig 8.

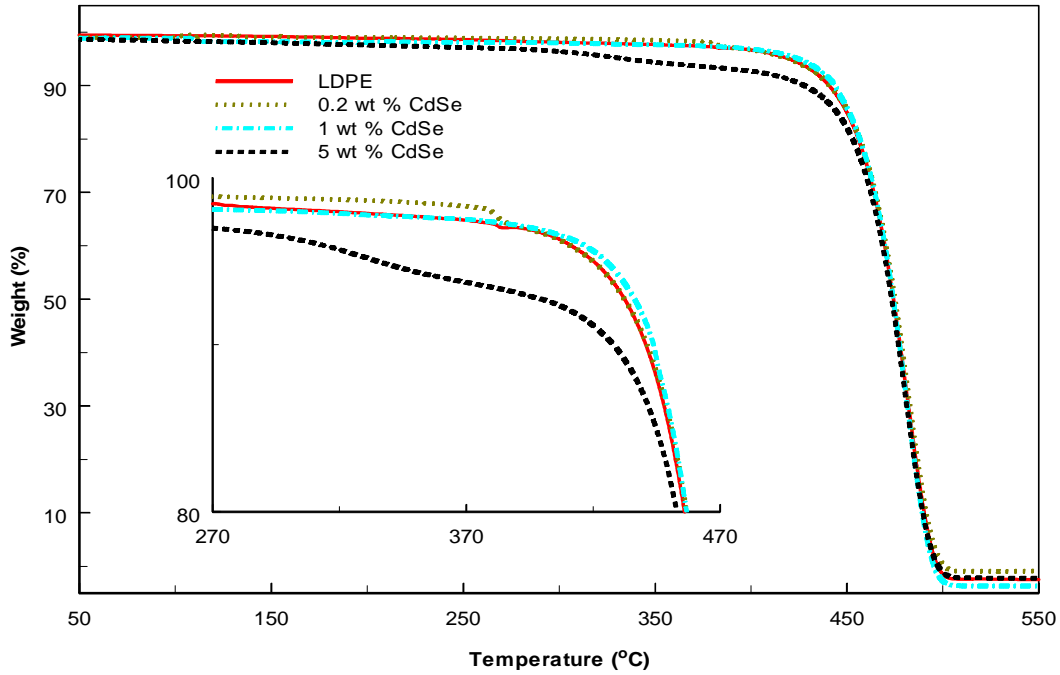


Figure 8. TG curves of CdSe doped polymer nanocomposites.

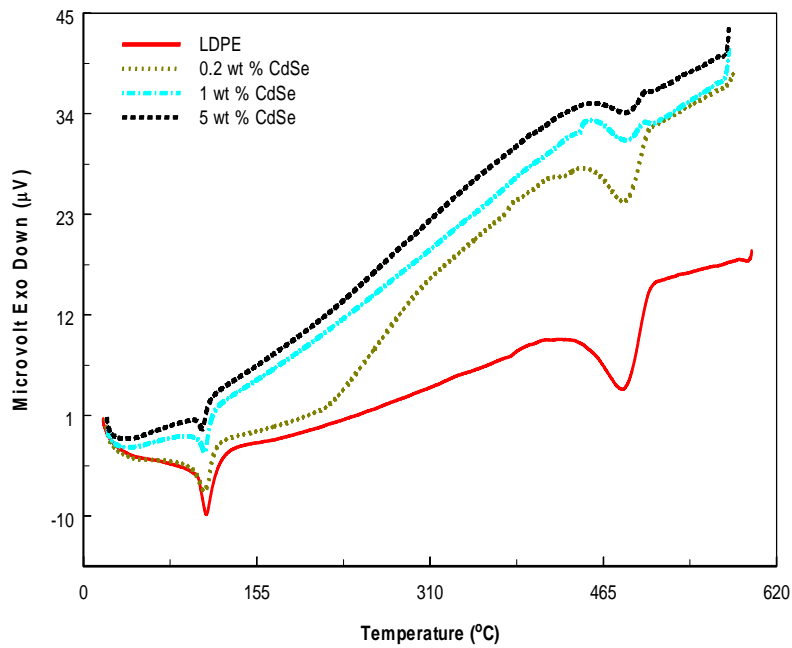


Figure 9. DTA curves of the nanocomposites.

Figure 9, CdSe QD also contributed to the thermal conductivity of the polymer matrix, with the most active being dominant in the 5% CdSe doped sample. the melting point of LDPE was 110 °C [20, 21], the melting point of the pure polyethylene decreased to 106 °C due to the quantum dot additive (Figure 10).

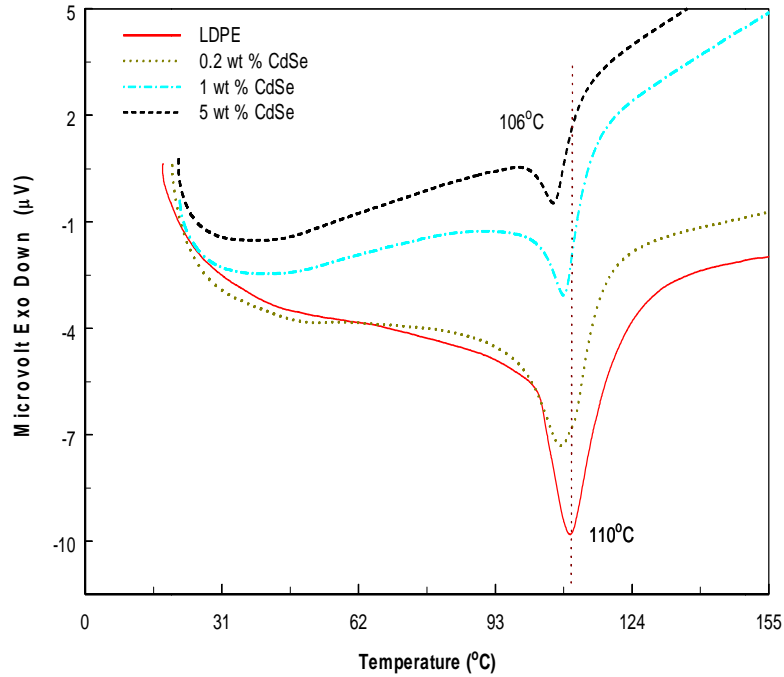


Figure 10. The changing in the melting point of LDPE with quantum dot additive.

### 3.5 SEM images

Figure 11 also shows irregularly pieced structure in the SEM image. During preparation of the nanocomposites, the powder sample is redissolved in toluene to provide a homogeneous state for QD solution as additive material. Thus, said pieced structure is not a problem in terms of QD homogeneity.

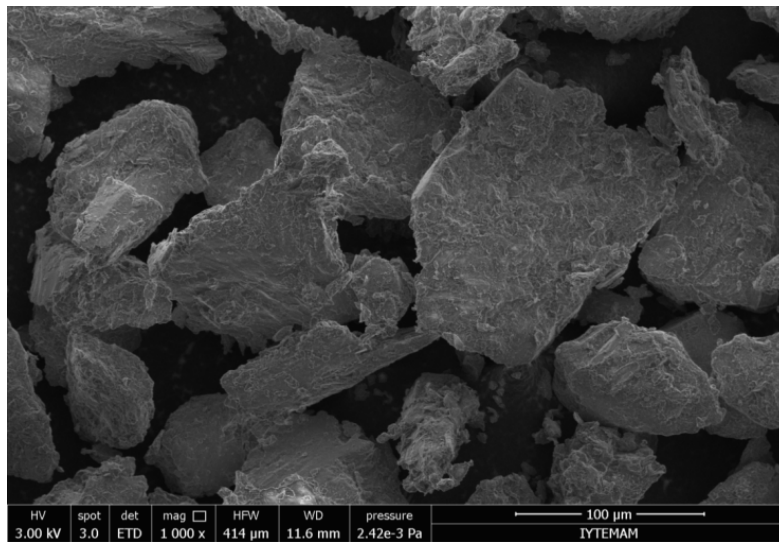


Figure 11. The SEM image taken for oleic acid capped CdSe QD powder.

As shown in Fig. 12, the 100 µm image of 5% QD-doped sample does not have enough zoom to detect quantum dot structures. However, it appears that the surface of the nanocomposite is very smooth. The presence of quantum dots is more pronounced in 5 µm and 10 µm images. The QDs are concentrated in bright circular structures on the surface of the LDPE matrix nanocomposite.

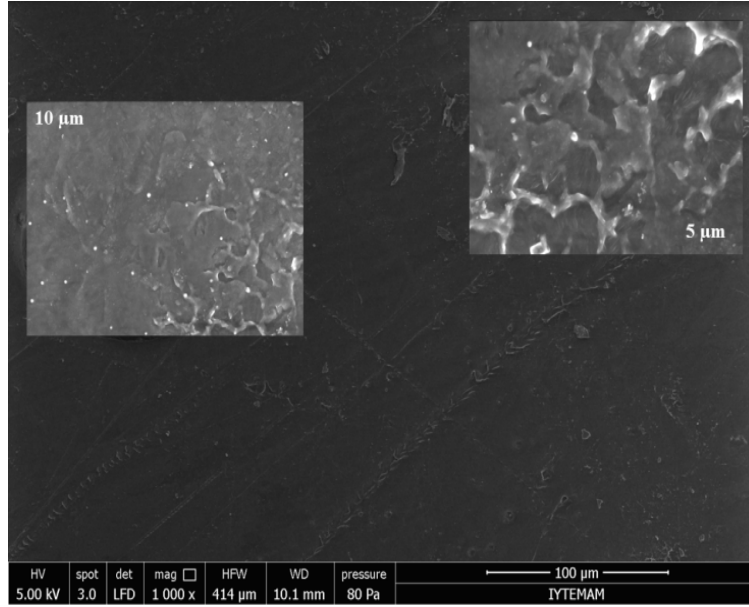


Figure 12. The SEM images of 5 wt% CdSe nanocomposite.

#### 4. Conclusions

The polymer nanocomposites have been prepared with CdSe quantum dots by considering that quantum dots may be an ideal nanocomposite additive due to their high quantum yield and the fact that forbidden energy band spacing and dimensions can be controlled. The optical, structural and thermal properties of LDPE matrix nanocomposites doped with quantum dots at different ratios have been investigated.

It is aimed to determine the advantages of these materials and investigate their suitability for new application areas.

The CdSe QD show a broad fluorescence emission band located at 610 nm under UV excitation ( $\lambda=290$  nm). RL spectra show that the emission of quantum dots in the polymer matrix have the same wavelength as the powder states. The band gap of OA capped CdSe QD is determined to be 1.82 eV. It was observed that the bandgap of CdSe added nanocomposites increase with the adding ratio of the LDPE. The radioluminescence properties were investigated. In the RL spectrum, three different peaks were obtained at 335 nm, 510 nm and, 655 nm. Also, OA as a surfactant is a significant factor for emission and RL intensity. For the nanocomposites in different ratios (0.2, 1, 5 wt%.CdSe), the decrease in RL intensity upon addition of CdSe nanocrystals could be referred to the charge transfer from polymer to the nanocrystals.

#### Acknowledgements

We would like to thank Prof. Dr. Mahmut KUŞ and Sümeyra BÜYÜKÇELEBI for synthesis of quantum dots.

## References

- [1] Mansur, H.S., Quantum dots and nanocomposites. Wiley Interdisciplinary Reviews: **Nanomedicine and Nanobiotechnology**, 2(2), 113–129, (2010).
- [2] Mansur, H.S., Vasconcelos, W.L., Grieser, F. and Caruso, F., Photoelectrochemical behaviour of CdS “Q-state” semiconductor particles in 10,12-nonacosadiynoic acid polymer langmuir-blodgett films, **Journal of Materials Science**, 34, 21, 5285–5291, (1999).
- [3] Carrillo-Carrión, C., Cárdenas, S., Simonet, B.M. and Valcárcel, M., Quantum dots luminescence enhancement due to illumination with UV/Vis light, **Chemical Communications (Cambridge, England)**, 35, 5214–26, (2009).
- [4] Dai, G., Gou, G., Wu, Z., Chen, Y., Li, H., Wan, Q. and Zou, B., Fabrication and micro-photoluminescence property of CdSe/CdS core/shell nanowires, **Applied Physics A**, 119, 1, 343–349, (2015).
- [5] Lei, Y., Fang, C., Xu, J. and He, Y., Enhanced photoelectric properties of CdSe/graphene composites with various contents of graphene, **Ceramics International**, 42, 4, 5326–5330, (2016).
- [6] Hussain, F., Hojjati, M., Okamoto, M. and Gorga, R. E., Polymer-matrix nanocomposites, processing, manufacturing, and application: an overview, **Journal of Composite Materials**, 40, 17, (2006).
- [7] Keskin, İ.Ç., Türemiş, M., Kati, M.İ., Kibar, R., Şirin, K., Çipiloğlu, M.A. and Çetin, A., The radioluminescence and optical behaviour of nanocomposites with CdSeS quantum dot, **Journal of Luminescence**, 185, 48–54. (2017).
- [8] Kati, M.İ., Türemiş, M., Keskin, İ.C., Tastekin, B., Kibar, R., Çetin, A. and Can, N., Luminescence behaviour of beryl (aquamarine variety) from Turkey, **Journal of Luminescence**, 132, 10, (2012).
- [9] Tuncer Arslanlar, Y., Kibar, R., Çetin, A. Canımoğlu, A., Radioluminescence properties of copper- and terbium-implanted strontium titanate radioluminescence properties of copper- and terbium-implanted strontium titanate. **Letters, Spectroscopy**, (July), 364–366, (2013).
- [10] Wang, Q., Pan, D., Jiang, S., Ji, X., An, L. and Jiang, B., A new two-phase route to high-quality CdS nanocrystals, **Chemistry - A European Journal**, 11, 13, 3843–3848, (2005).
- [11] Wang, Q., Pan, D., Jiang, S., Ji, X., An, L. and Jiang, B., Luminescent CdSe and CdSe/CdS core-shell nanocrystals synthesized via a combination of solvothermal and two-phase thermal routes, **Journal of Luminescence**, 118, 1, 91–98, (2006).
- [12] Li, M., Zhang, H., Zhang, J., Wang, C., Han, K. and Yang, B., Easy preparation and characterization of highly fluorescent polymer composite microspheres from aqueous CdTe nanocrystals, **Journal of Colloid and Interface Science**, 300, 2, 564–568, (2006).
- [13] Kaur, J. and Tripathi, S.K., Thermally and optical-induced effect on optical and electrical parameters of Ag-doped CdSe thin films, **Acta Metallurgica Sinica (English Letters)**, 28(5), 591–599, (2015).
- [14] Townsend, P.D. and Kelly, J.C., **Colour Centres and Imperfections in Insulators and Semiconductors**, Chatto and Windus for Sussex University Press, London, (1973).
- [15] Yu, W.W., Qu, L., Guo, W. and Peng, X., Experimental determination of the extinction coefficient of CdTe, CdSe, and CdS nanocrystals experimental determination of the extinction coefficient of CdTe, CdSe, and CdS

- nanocrystals, **Chemistry of Materials**, 15, 14, 2854–2860, (2003).
- [16] Mohan, S. and Oluwafemi, O. S., Simple synthesis of orange fluorescent CdSe-polycaprolactone nanofiber via a completely non-phosphine based route, **Materials Letters**, 174, 157–161, (2016).
- [17] Liu, B., Lü, X., Wang, C., Tong, C., He, Y. and Lü, C., White light emission transparent polymer nanocomposites with novel poly(p-phenylene vinylene) derivatives and surface functionalized CdSe/ZnS NCs. **Dyes and Pigments**, 99, 1, 192–200, (2013).
- [18] Ma, Y., Zhang, B., Gu, M., Huang, S., Liu, X., Liu, B. and Ni, C., Bulk synthesis of homogeneous and transparent bulk core / multishell quantum dots/ PMMA nanocomposites with bright luminescence, **Advanced Materials**, 1548–1553, (2013).
- [19] Li, Z., Wan, S., Xu, W., Wang, Y., Shah, B. R., Jin, W. and Li, B., Highly luminescent film functionalized with CdTe quantum dots by layer-by-layer assembly, **Journal of Applied Polymer Science**, 41893, 4–9, (2015).
- [20] Şirin, K., Doğan, F., Balcan, M. and Kaya, İ., Effect of CaCO<sub>3</sub> filler component on solid state decomposition kinetic of PP/LDPE/CaCO<sub>3</sub> composites. **Journal of Macromolecular Science, Part A: Pure and Applied Chemistry**, 46, 949–958, (2009).
- [21] Suthan, T., Rajesh, N. P., Mahadevan, C. K., Sajan, D. and Bhagavannarayana, G., Growth and characterization of organic material 2-hydroxypyridine single crystal by modified vertical Bridgman technique, **Materials Chemistry and Physics**, 130, 3, 915–920, (2011).

# Novel 1,3,4-thiadiazole compounds derived from 4-phenylbutyric acid: Synthesis, characterization and DFT studies

Nesrin ŞENER<sup>1,\*</sup>, Mahmut GÜR<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Kastamonu University, Faculty of Science and Arts, Department of Chemistry, Kastamonu,

<sup>2</sup>Kastamonu University, Faculty of Forestry, Department of Industrial Engineering, Kastamonu

Geliş Tarihi (Recived Date): 17.08.2017

Kabul Tarihi (Accepted Date): 12.10.2017

## Abstract

*In this study; new 1,3,4-thiadiazole compounds were synthesized and their structural characterization were carried out by using FT-IR, <sup>1</sup>H-NMR, <sup>13</sup>C-NMR spectroscopic methods, and elemental analysis. Furthermore, the absorption properties of the synthesized compounds were also studied with UV-Vis. spectrophotometer. In addition, molecular conformation, electronic properties and UV-vis analysis of synthesized 1,3,4-thiadiazole compounds were theoretically investigated by using density functional theory (DFT), and how F, Cl and methoxy isomers affected the molecular configuration was analyzed.*

**Keywords:** 1,3,4-thiadiazole, butyric acid, absorption, DFT.

## Yeni 4-fenilbütrik asit türevi 1,3,4-tiyadiazol bileşikleri: Sentezi, karakterizasyonu ve DFT çalışmaları

## Özet

*Bu çalışmada; literatürde daha önce sentezlenmemiş 1,3,4-tiyadiazol bileşikleri sentezlendi. Sentezlenen bu bileşiklerin FT-IR, <sup>1</sup>H-NMR, <sup>13</sup>C-NMR spektroskopik yöntemleri ve elementel analiz kullanılarak yapı tayini gerçekleştirildi. Daha sonra UV-vis. spektrofotometre cihazı kullanılarak elde edilen bileşiklerin absorpsiyon özellikleri de incelendi. Ayrıca, yoğunluk fonksiyonel teorisi (DFT) kullanılarak, sentezlenen 1,3,4-tiyadiazol bileşiklerinin moleküler konformasyonu, elektronik konfigürasyonu ve*

\* Nesrin ŞENER, nsener@kastamonu.edu.tr, <http://orcid.org/0000-0001-5370-6048>

Mahmut GÜR, mahmutgur@kastamonu.edu.tr, <http://orcid.org/0000-0001-9942-6324>



*UV-vis analizleri teorik olarak yapılmış, F, Cl ve metoksi izomerlerinin moleküler konfigürasyonu nasıl etkilediği analiz edildi.*

**Anahtar Kelime:** 1,3,4-tiyadiazol, butirik asit, absorpsiyon, DFT.

## 1. Introduction

The importance of heterocyclic compounds is increasing day by day as it is related to many fields such as organic chemistry, biochemistry and pharmaceutical chemistry. While researches initially focused on their synthesis, after the finding of therapeutic properties of these compounds their synthesis and application studies have been carried out intensively. 1,3,4-thiadiazole compounds, one of the most important compound in this field, are five membered heterocyclic compounds containing two nitrogen and one sulfur atom. 1,3,4-thiadiazole was first synthesized by Fisher in 1882, but its real structure was first enlightened by Goerdeler et al. in 1956. [1]. 1,3,4-thiadiazole and their derivatives have been attracted scientist's more than the attention by the other isomers of thiadiazole. Their different derivatives are used for therapeutic purposes such as antimicrobials [2], antifungal [3], antibacterial [4], antileishmanial [5], analgesic, anti-inflammatory [6], antidepressant [7], antipsychotic [8] and anticonvulsant [8,9]. There are also studies about 1,3,4-thiadiazole derivatives exhibit interesting in vitro [10-12] and in vivo [13-16] antitumor activities.

In addition, substituted thiadiazoles can easily be metabolized by routine biochemical reactions and are increased lipid solubility due to their hydrophilic action. Moreover, some researchers have also shown that this substitute thiadiazole has other interesting activities such as antimicrobial, analgesic, anti-tuberculosis, anticonvulsant and anti-hepatitis B viral activities [17]. Density Functional Theory (DFT) is a quantum-mechanical method used to calculate the electronic structure of atoms, molecules, and solids in chemistry and physics. It is widely used to investigate the properties of materials ranging from molecular structures to ionization energies, from the calculation of electrical and magnetic properties to the analysis of reaction steps. It is especially preferred by researchers because of their accuracy and low computational costs. In the literature we see that DFT is successfully used for the analysis of various thiadiazoles and their derivatives [18-25].

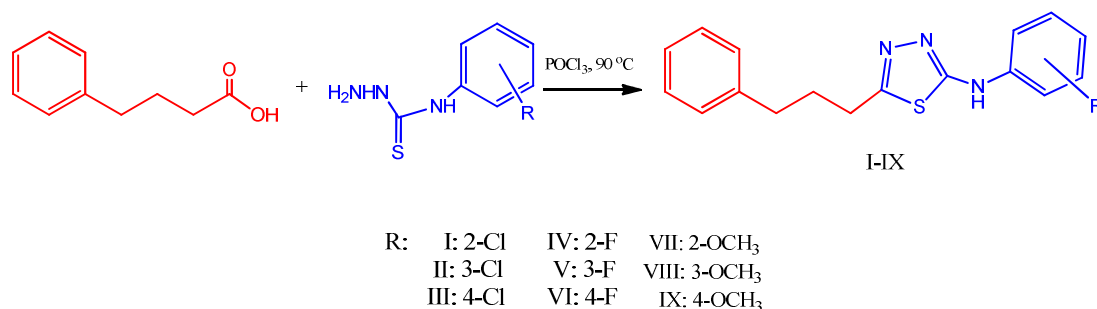
As a result of the mentioned features of this class, we synthesized some new 5-substituted-1,3,4-thiadiazole derivatives, and characterized their structures by using FT-IR, <sup>1</sup>H-NMR and <sup>13</sup>C-NMR spectroscopic methods. Additionally, we also studied the absorption properties of the compounds by using UV-Vis spectrophotometer. In the last part of the study, the absorption properties of the compounds were analyzed by using the WB97XD and B3LYP methods and the 6-311++G (d, p) and 6-311++G (2d, 2p) basis sets, respectively. The results were compared with experimental data, and interpreted in detail.

## 2. Materials and methods

### 2.1. Synthesis of compound 5-(3-phenylpropyl)-N-(2-chlorophenyl)-1,3,4-thiadiazole-2-amine (I):

The general synthesis method for 1,3,4-thiadiazole compounds is as follows: 4-phenyl butyric acid (1 mol) and N-phenylthiosemicarbazide are taken into a 250 ml double necked flask. The POCl<sub>3</sub> (3 mol) is then slowly added to the mixture, and the resulting final mixture is heated up to 90 °C under reflux for 3 hours. The desired product is precipitated by adjusting to pH 8-9 with ammonia solution. The precipitate is filtered off and is washed with water and recrystallized from DMSO/water mixture (2:1). C<sub>17</sub>H<sub>16</sub>ClN<sub>3</sub>S, MW: 329.85 g/mol yield: 72 %, mp: 113 °C; FT-IR (cm<sup>-1</sup>) ν<sub>max</sub>: 3158.38- 1492.23 (-NH ), 3058.04-2981.99 (aromatic C-H), 2949.92-2854.06 (aliphatic C-H), 1588.42 (C=N thiadiazole), 700.55 (C-S-C), <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>, 25 °C) δ (ppm): 2.62 (m, 2H -CH<sub>2</sub>), 2.73 (t, 2H -CH<sub>2</sub>), 2.95 (t, 2H -CH<sub>2</sub>), 7.05-7.80 (9H, aromatic), 9,83 (b, -NH). Anal. Cald. for C<sub>17</sub>H<sub>16</sub>ClN<sub>3</sub>S: C, 61.90 %; H, 4.89 %; N, 12.74 %; Found: C, 60.98 %; H, 4.21 %; N, 12.16 %.

General reaction route and molecular structures are shown in **Scheme 1**.



Scheme 1. Main reaction route.

### 2.2. Synthesis of compound 5-(3-phenylpropyl)-N-(3-chlorophenyl)-1,3,4-thiadiazole-2-amine (II):

C<sub>17</sub>H<sub>16</sub>ClN<sub>3</sub>S, MW: 329.85 g/mol yield: 69 %, mp: 119 °C FT-IR (cm<sup>-1</sup>) ν<sub>max</sub>: 3260.64-1493.62 (-NH ), 3063.39-3021.26 (aromatic C-H), 2925.05-2818.56 (aliphatic C-H), 1598.14 (C=N thiadiazole), 696.00 (C-S-C), <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>, 25 °C) δ (ppm): 2.13 (m, 2H -CH<sub>2</sub>), 2.78 (t, 2H -CH<sub>2</sub>), 3.10 (t, 2H -CH<sub>2</sub>), 7.04-7.50 (9H, aromatic), 10.13 (g, -NH). Anal. Cald. for C<sub>17</sub>H<sub>16</sub>ClN<sub>3</sub>S: C, 61.90 %; H, 4.89 %; N, 12.74 %; Found: C, 61.25 %; H, 5.02 %; N, 12.58 %.

### 2.3. Synthesis of compound 5-(3-phenylpropyl)-N-(4-chlorophenyl)-1,3,4-thiadiazole-2-amine (III):

C<sub>17</sub>H<sub>16</sub>ClN<sub>3</sub>S, MW: 329.85 g/mol yield: 74 %, mp: 147 °C FT-IR (cm<sup>-1</sup>) ν<sub>max</sub>: 3248.28-1493.20 (-NH ), 3026.92 (aromatic C-H), 2980.95-2936.04 (aliphatic C-H), 1595.87 (C=N thiadiazole), 696.47 (C-S-C), <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>, 25 °C) δ (ppm): 2.15 (m, 2H -CH<sub>2</sub>), 2.78 (t, 2H -CH<sub>2</sub>), 3.04 (t, 2H -CH<sub>2</sub>), 7.04-7.42 (9H, aromatic). Anal. Cald. for C<sub>17</sub>H<sub>16</sub>ClN<sub>3</sub>S: C, 61.90 %; H, 4.89 %; N, 12.74 %; Found: C, 61.57 %; H, 4.80 %; N, 12.42 %.

**2.4. Synthesis of compound 5-(3-phenylpropyl)-N-(2-fluorophenyl)-1,3,4-thiadiazole-2-amine (IV):**

$C_{17}H_{16}FN_3S$ , MW: 313.39 g/mol yield: 65 %, MP: 114 °C; FT-IR ( $cm^{-1}$ )  $\nu_{max}$ : 3197.94-1495.22 (-NH), 3052.78 (aromatic C-H), 2981.73-2953.46 (aliphatic C-H), 1562.55 (C=N thiadiazole), 697.58 (C-S-C),  $^1H$ -NMR (400 MHz, DMSO- $d_6$ , 25 °C)  $\delta$  (ppm): 2.14 (m, 2H -CH<sub>2</sub>), 2.76 (t, 2H -CH<sub>2</sub>), 3.03 (t, 2H -CH<sub>2</sub>), 7.01-8.02 (9H, aromatic). Anal. Cald. for  $C_{17}H_{16}FN_3S$ : C, 65.15 %; H, 5.15 %; N, 13.41 %; Found: C, 64.35 %; H, 4.80 %; N, 12.85 %.

**2.5. Synthesis of compound 5(3-phenylpropyl)-N-(3-fluorophenyl)-1,3,4-thiadiazole-2-amine (V):**

$C_{17}H_{16}FN_3S$ , MW: 313.39 g/mol yield: 68 %, mp: 134 °C; FT-IR ( $cm^{-1}$ )  $\nu_{max}$ : 3264.77-1493.05 (-NH), 3062.08 (aromatic C-H), 2981.56-2855.76 (aliphatic C-H), 1567.48 (C=N thiadiazole), 696.14 (C-S-C),  $^1H$ -NMR (400 MHz, DMSO- $d_6$ , 25 °C)  $\delta$  (ppm): 2.16 (m, 2H -CH<sub>2</sub>), 2.77 (t, 2H -CH<sub>2</sub>), 3.05 (t, 2H -CH<sub>2</sub>), 6.72-7.36 (9H, aromatic). Anal. Cald. for  $C_{17}H_{16}FN_3S$ : C, 65.15 %; H, 5.15 %; N, 13.41 %; Found: C, 64.95 %; H, 4.84 %; N, 12.83 %.

**2.6. Synthesis of compound 5-(3-phenylpropyl)-N-(4-fluorophenyl)-1,3,4-thiadiazole-2-amine (VI):**

$C_{17}H_{16}FN_3S$ , MW: 313.39 g/mol yield: 73 %, mp: 101 °C; FT-IR ( $cm^{-1}$ )  $\nu_{max}$ : 3186.96-1504.28 (-NH), 3023.93 (aromatic C-H), 2981.89-2889.37 (aliphatic C-H), 1569.42 (C=N thiadiazole), 693.42 (C-S-C),  $^1H$ -NMR (400 MHz, DMSO- $d_6$ , 25 °C)  $\delta$  (ppm): 2.05 (m, 2H -CH<sub>2</sub>), 2.71 (t, 2H -CH<sub>2</sub>), 2.90 (t, 2H -CH<sub>2</sub>), 7.03-7.44 (9H, aromatic), 10.82 (g, -NH). Anal. Cald. for  $C_{17}H_{16}FN_3S$ : C, 65.15 %; H, 5.15 %; N, 13.41 %; Found: C, 65.00 %; H, 5.00 %; N, 12.95 %.

**2.7. Synthesis of compound 5-(3-phenylpropyl)-N-(2-methoxyphenyl)-1,3,4-thiadiazole-2-amine (VII):**

$C_{18}H_{19}N_3OS$ , MW: 325.43 g/mol yield: 71 %, mp: 93 °C; FT-IR ( $cm^{-1}$ )  $\nu_{max}$ : 3164.58-1495.01 (-NH), 3007.19 (aromatic C-H), 2937.11-2872.61 (aliphatic C-H), 1598.79 (C=N thiadiazole), 693.42 (C-S-C), 1098.86 (C-O);  $^1H$ -NMR (400 MHz, DMSO- $d_6$ , 25 °C)  $\delta$  (ppm): 2.04 (m, 2H -CH<sub>2</sub>), 2.30 (t, 2H -CH<sub>2</sub>), 3.20 (t, 2H -CH<sub>2</sub>), 3.91 (s, 3H *o*-OCH<sub>3</sub>), 6.89-7.87 (9H, aromatic). Anal. Cald. for  $C_{18}H_{19}N_3OS$ : C, 66.43 %; H, 5.88 %; N, 12.91 %; Found: C, 65.58 %; H, 5.70 %; N, 12.58 %.

**2.8. Synthesis of compound 5-(3-phenylpropyl)-N-(3-methoxyphenyl)-1,3,4-thiadiazole-2-amine (VIII):**

$C_{18}H_{19}N_3OS$ , MW: 325.43 g/mol yield: 75 %, mp: 130 °C FT-IR ( $cm^{-1}$ )  $\nu_{max}$ : 3255.59-1494.22 (-NH), 3057.96 (aromatic C-H), 2901.57-2867.38 (aliphatic C-H), 1573.26 (C=N thiadiazole), 699.96 (C-S-C), 1095.37 (C-O);  $^1H$ -NMR (400 MHz, DMSO- $d_6$ , 25 °C)  $\delta$  (ppm): 2.16 (m, 2H -CH<sub>2</sub>), 2.77 (t, 2H -CH<sub>2</sub>), 3.03 (t, 2H -CH<sub>2</sub>), 3.87 (s, 3H *m*-OCH<sub>3</sub>), 6.59-7.36 (9H, aromatic). Anal. Cald. for  $C_{18}H_{19}N_3OS$ : C, 66.43 %; H, 5.88 %; N, 12.91 %; Found: C, 66.96 %; H, 6.07 %; N, 12.64 %.

**2.9. Synthesis of compound 5-(3-phenylpropyl)-N-(4-methoxyphenyl)-1,3,4-thiadiazole-2-amine (IX):**

$C_{18}H_{19}N_3OS$ , MA: 325.43 g/mol yield: 68 %, mp: 106 °C; FT-IR ( $cm^{-1}$ )  $\nu_{max}$ : 3246.43-1490.11 (-NH), 3046.09 (aromatic C-H), 2936.39-2936.41 (aliphatic C-H), 1555.85 (C=N thiadiazole), 695.37 (C-S-C), 1077.05 (C-O);  $^1H$ -NMR (400 MHz,

DMSO-d<sub>6</sub>, 25 °C)  $\delta$  (ppm): 2.10 (m, 2H -CH<sub>2</sub>), 2.76 (t, 2H -CH<sub>2</sub>), 2.98 (t, 2H -CH<sub>2</sub>), 3.82 (s, 3H *p*-OCH<sub>3</sub>), 6.90-7.38 (9H, aromatic). Anal. Cald. for C<sub>18</sub>H<sub>19</sub>N<sub>3</sub>OS: C, 66.43 %; H, 5.88 %; N, 12.91 %; Found: C, 65.70 %; H, 5.33 %; N, 12.61 %.

### 3. Results and discussion

#### 3.1. FT-IR, <sup>1</sup>H-NMR and <sup>13</sup>C-NMR Studies

The FT-IR absorptions of the compounds are summarized in **Table 1**. The absorptions in the IR regions were interpreted for clarifying structures of the obtained compounds. In the IR spectra of the compounds, the N-H stretching vibrations, N-H bending vibrations, the aromatic C-H stretching vibrations, -C=N stretching vibrations, C-S-C vibrations and the aliphatic C-H stretching vibrations were determined at the range of 3264.77-3158.38 cm<sup>-1</sup>, 1504.28-1490.11 cm<sup>-1</sup>, 3063.39-3007.19 cm<sup>-1</sup>, 1598.79-1555.85 cm<sup>-1</sup>, 700.55-690.86 cm<sup>-1</sup> and 2981.89-2818.56 cm<sup>-1</sup>, respectively. Additionally, in the compounds VII-IX, the C-O vibration was determined at 1098.86-1077.05. In addition to these observations, the disappearance of the characteristic carbonyl peak of the starting materials has been demonstrated to occur 1,3,4-thiadiazole derivatives via the cyclization reaction

Table 1. FT-IR absorptions of the synthesized compounds.

COMPOUND	$\nu$ N-H	$\nu$ C-H <sub>Ar</sub>	$\nu$ C-H <sub>Aliph</sub>	$\nu$ C=N <sub>thiadiazole</sub>	$\nu$ C-S-C	$\nu$ C-O
<b>I</b>	3158.38	3063.39	2980.95	1588.42	700.55	-
	1492.23	3021.26	2936.04			
<b>II</b>	3260.64	3058.04	2949.92	1598.14	696.00	-
	1493.62		2854.06			
<b>III</b>	3248.28	3026.92	2925.05	1595.87	696.47	-
	1493.20		2818.56			
<b>IV</b>	3197.94	3052.78	2981.73	1562.55	697.58	-
	1495.22		2953.46			
<b>V</b>	3264.77	3062.08	2981.56	1567.48	696.14	-
	1493.05		2855.76			
<b>VI</b>	3186.96	3023.93	2981.89	1569.42	693.42	-
	1504.28		2889.37			
<b>VII</b>	3164.58	3007.19	2937.11	1598.79	690.86	1098.86
	1495.01		2872.61			
<b>VIII</b>	3255.59	3057.96	2901.57	1573.26	699.96	1095.37
	1494.22		2867.38			
<b>IX</b>	3246.43	3046.09	2936.39	1555.85	695.37	1077.05
	1490.11		2936.41			

The <sup>1</sup>H-NMR data of the compounds (I-IX) are collected in Table 2a. The aromatic, aliphatic and secondary amine protons in the synthesized compounds were investigated for characterization of the structure. There are nine aromatic protons in all compounds. These aromatic protons were observed over the range of 6.59-8.02 ppm. The secondary amine proton was observed at the range of 9.83-10.82 ppm, but was not observed in the compounds III, IV, V, VII, VIII and IX. The three -CH<sub>2</sub> protons (between the 1,3,4-thiadiazole ring and the phenyl ring) were identified as two triplets and a multiplied due

to adjacent proton splits. The triplet peaks were determined at the range of 2.30-3.20 ppm and the multiplied peaks were determined at the range of 2.04-2.62 ppm. And also, the protons of -OCH<sub>3</sub> group (compounds VII-IX) were observed at the range of 3.82-3.91 ppm as singlet.

Table 2a. <sup>1</sup>H-NMR data of the synthesized compounds (δ, ppm, DMSO-d<sub>6</sub>).

COMPOUND	δ Aliphatic-H	δ Aromatic-H	δ N-H
<b>I</b>	2.95 (t, 2H -CH <sub>2</sub> )	7.05-7.80 (9H, aromatic)	9.83 (g, -NH)
	2.73 (t, 2H -CH <sub>2</sub> )		
	2.62 (m, 2H -CH <sub>2</sub> )		
<b>II</b>	3.10 (t, 2H -CH <sub>2</sub> )	7.04-7.50 (9H, aromatic)	10.13 (g, -NH)
	2.78 (t, 2H -CH <sub>2</sub> )		
	2.13 (m, 2H -CH <sub>2</sub> )		
<b>III</b>	3.04 (t, 2H -CH <sub>2</sub> )	7.04-7.42 (9H, aromatic)	-
	2.78 (t, 2H -CH <sub>2</sub> )		
	2.15 (m, 2H -CH <sub>2</sub> )		
<b>IV</b>	3.03 (t, 2H -CH <sub>2</sub> )	7.01-8.02 (9H, aromatic)	-
	2.76 (t, 2H -CH <sub>2</sub> )		
	2.14 (m, 2H -CH <sub>2</sub> )		
<b>V</b>	3.05 (t, 2H -CH <sub>2</sub> )	6.72-7.36 (9H, aromatic)	-
	2.77 (t, 2H -CH <sub>2</sub> )		
	2.16 (m, 2H -CH <sub>2</sub> )		
<b>VI</b>	2.90 (t, 2H -CH <sub>2</sub> )	7.03-7.44 (9H, aromatic)	10.82 (g, -NH)
	2.71 (t, 2H -CH <sub>2</sub> )		
	2.05 (m, 2H -CH <sub>2</sub> )		
<b>VII</b>	3.91 (s, 3H <i>o</i> -OCH <sub>3</sub> )	6.89-7.87 (9H, aromatic)	-
	3.20 (t, 2H -CH <sub>2</sub> )		
	2.30 (t, 2H -CH <sub>2</sub> )		
	2.04 (m, 2H -CH <sub>2</sub> )		
<b>VIII</b>	3.87 (s, 3H <i>m</i> -OCH <sub>3</sub> )	6.59-7.36 (9H, aromatic)	-
	3.03 (t, 2H -CH <sub>2</sub> )		
	2.77 (t, 2H -CH <sub>2</sub> )		
	2.16 (m, 2H -CH <sub>2</sub> )		
<b>IX</b>	3.82 (s, 3H <i>p</i> -OCH <sub>3</sub> )	6.90-7.38 (9H, aromatic)	-
	2.98 (t, 2H -CH <sub>2</sub> )		
	2.76 (t, 2H -CH <sub>2</sub> )		
	2.10 (m, 2H -CH <sub>2</sub> )		

<sup>13</sup>C-NMR data of the compounds (I-IX) are given in Table 2b. There are two types of aromatic C atoms in the compounds: at the benzene ring (C1-C6 and C12-C17) and at the thiadiazole ring (C10 and C11). While the C10 and C11 were determined at the range of 154.20-167.05 ppm and 143.20-160.34 ppm, the C12-C17 and C1-C6 carbons were determined over the range of 109.79-166.31 ppm and 119.05-141.78 ppm, respectively. Aliphatic C7, C8 and C9 carbon atoms were observed at the range of 29.21-40.40 ppm. The C atom of OCH<sub>3</sub> group (compounds VII-IX) was determined at the range of 55.39-56.15 ppm.

Table 2b.  $^{13}\text{C}$ -NMR data of the synthesized compounds ( $\delta$ , ppm, DMSO- $d_6$ ).

	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX
$\text{C}_1$	140.63	141.78	141.78	141.08	131.08	141.75	144.26	141.15	141.22
$\text{C}_2$	128.43	128.50	128.80	128.48	128.80	126.36	121.03	128.48	128.45
$\text{C}_3$	128.50	128.54	128.86	128.51	128.86	128.80	122.76	128.52	128.51
$\text{C}_4$	128.32	126.13	126.36	123.57	126.36	125.45	119.05	126.11	126.06
$\text{C}_5$	128.50	128.54	128.86	128.51	128.86	128.80	122.76	128.52	128.51
$\text{C}_6$	128.43	128.50	128.80	128.48	128.80	126.36	121.03	128.48	128.45
$\text{C}_7$	34.83	34.99	34.73	34.97	34.72	34.70	39.57	34.99	35.01
$\text{C}_8$	29.60	29.63	29.26	29.64	29.24	29.21	40.40	29.65	29.70
$\text{C}_9$	30.59	31.07	31.30	31.10	31.25	31.20	39.35	31.11	31.20
$\text{C}_{10}$	167.05	163.20	164.12	161.05	154.52	160.24	160.05	160.75	163.39
$\text{C}_{11}$	159.81	160.05	160.34	154.46	143.20	158.45	158.78	159.09	156.39
$\text{C}_{12}$	136.03	141.09	140.15	126.11	141.78	128.84	129.96	141.89	134.32
$\text{C}_{13}$	126.41	117.64	119.17	162.05	113.52	116.16	159.52	109.05	121.30
$\text{C}_{14}$	130.27	135.26	129.31	115.41	160.57	119.71	111.36	166.31	114.82
$\text{C}_{15}$	121.35	123.07	123.43	124.85	164.08	164.70	113.63	103.79	158.70
$\text{C}_{16}$	128.56	130.56	129.31	123.50	130.98	119.71	114.90	130.32	114.82
$\text{C}_{17}$	125.66	115.94	119.17	124.81	119.65	116.16	112.05	109.79	121.30
$\text{C}_{18}$ (-OCH <sub>3</sub> )							56.15	55.39	55.57

### 3.2. Absorption study:

The UV-Visible absorption spectra of the compounds were recorded over the range of 200-700 nm, by using chloroform as solvent in concentration  $10^{-4}$  M and results are summarized in Table 4. According to these results; all compounds apart from the compound VII were observed the single absorption peak at the range of 275.5-291.5 nm while the compound VII had two absorption peaks such as 275.5 and 302 nm.

In the compounds I, II and III, there is a decreasing effect of electron density in the structure due to the electron attracting property of the Cl group, which is bound to the *-o*, *-m* and *-p* corners of the phenyl group, respectively, while there is not much change in the maximum absorption points due to the mutual derivation of the structures. Decrease in electron density in the structure causes the hypochromic shift of the maximum absorption point. The maximum absorption point of the Cl atom in the *-para* position is observed bathochromic shift, when compared with the maximum absorption point of the Cl atom in the *-ortho* position. In addition, the maximum absorption point of compounds VII, VIII and IX to which electron-donating group -OCH<sub>3</sub> group is attached have bathochromic shift than others.

### 3.3. Theoretical study:

Structural optimization of the compounds was performed by using the DFT method with appropriate basis sets without any restriction on the geometry. The Kohn-Sham density functional theory (DFT) was used to calculate the ground state geometries and excitation energy levels of the compounds. The basic molecular structure optimizations of the compounds were performed using the WB97XD method and the Becke3-Lee-Yang-Parr hybrid functional B3LYP method with the 6-311 ++ G (d, p) and the 6-311 ++ G (2d, 2p) basis set, respectively.

Optimized geometries of the compounds were used for UV-Vis calculations. The calculations were performed in the chloroform phase (nstate=60) using the method and basis sets previously mentioned. In the UV calculations, the Self-Consistent Reaction Field (SCRF) method and the Conductor-Polarizable Continuum Model (CPCM) were used in which the solvent-soluble interactions were accounted. The highest occupied molecular orbital (HOMO) and lowest unoccupied molecular orbital (LUMO) energies, called frontier molecular orbitals (FMOs), were calculated using the same method and basis sets, and molecular electrostatic potential (MEP) surfaces were also obtained. FMO energy eigenvalues were used for calculations of the chemical hardness ( $\eta$ ) and energy gap ( $\Delta E$ ). All calculations were performed by using the GAUSSIAN 09 software package program [25].

Table 3. Electronic data of the compounds calculated with B3lyp/6-311++g(2d,2p).

COMPOUND	$E$ (au)	$E_{\text{HOMO}}$ (eV)	$E_{\text{LUMO}}$ (eV)	$\Delta E$	$\eta$ (eV)	$m$ (Debye)
<b>I</b>	-1680.381	-6.133	-1.324	4.810	2.405	5.640
<b>II</b>	-1680.382	-6.148	-1.315	4.833	2.416	4.329
<b>III</b>	-1680.382	-6.037	-1.292	4.745	2.373	2.288
<b>IV</b>	-1320.027	-6.093	-1.277	4.816	2.408	5.555
<b>V</b>	-1320.029	-6.132	-1.287	4.844	2.422	4.250
<b>VI</b>	-1320.028	-6.028	-1.179	4.850	2.425	2.666
<b>VII</b>	-1335.320	-5.759	-1.111	4.648	2.324	4.896
<b>VIII</b>	-1335.320	-5.929	-1.159	4.770	2.385	3.223
<b>IX</b>	-1335.319	-5.757	-1.005	4.752	2.376	6.005

$E$ : Energy;  $\Delta E$ :  $E_{\text{LUMO}} - E_{\text{HOMO}}$ ;  $\eta$ : Chemical hardness ;  $\chi$ : Electronegativity;  $m$ : Dipole moment

As a result of the optimizations, the minimum molecular energies of the compounds were calculated to be around -1680 au for the Cl substitute group, -1320 au for the F substitute group and -1335 au for the methoxy substitute group. Also, as a result of calculations, it has been observed that the minimum molecular energy levels of the compounds are not too much affected by the *o*-, *m*- and *p*-positions of Cl, F or methoxy substituents. However, the positions of the substituents affected the HOMO-LUMO energies, which caused the change of  $\Delta E$  energy range ( $\Delta E$ :  $E_{\text{LUMO}} - E_{\text{HOMO}}$ ) (Table 3). In the *o*-position of the F atom with the largest electronegativity among the substituents, while the HOMO-LUMO energy gap of F isomer structures had the lowest value, it had the highest value at the *p*-position. This situation was not observed in Cl and methoxy substituents. While the energy gap  $\Delta E$  took the highest value at *m*-position of Cl and methoxy, it was the lowest value at *p*-position. Therefore, this change in electronic levels also affected the chemical hardness of the compounds. It was seen that, the electronegativity values of the Cl, F and methoxy directly affected the chemical hardness (or chemical softness) of the compounds. While the chemical hardness of isomer structures substituted with F having the highest electronegativity were highest, the chemical hardness of the isomeric group substituted with methoxy having the lowest electronegativity was calculated as the lowest. In addition, the dipole moments of the isomer compounds substituted with the Cl and F were calculated as the largest at *o*-position and the smallest at *p*-position. As a different case, the dipole moment in the methoxy isomer structures had the lowest value in the *m*- position and the largest value in the *p*-position.

Table 4. Experimental and theoretical UV-Vis data (nm).

COMPOUND	Experimental	Theoretical	
		wB97XD	B3LYP
I	284.5	266.73	297.18
II	285.0	265.22	294.04
III	291.5	266.63	299.86
IV	290.0	264.49	295.29
V	288.0	264.6	293.15
VI	277.0	258.34	289.97
VII	276/303	273.23	305.42
VIII	365.0	261.81	298.59
IX	288.5	250.2	393.41

The experimental data of UV absorption of the compounds and the results of the theoretical calculations are compatible with each other (Table 4). It is evident in both the experimental and theoretical calculations that, in the Cl and F isomeric compounds, the positions of the Cl and F substituents have little effect on UV absorption peaks. Besides, both in the theoretical and experimental results, the change of the F substituent from the *o*-position to the *p*-position in the F-isomeric structures caused an absorption that varied from long wavelength to short wavelength. Furthermore, the isomeric structures with F and Cl substituents are examined, it is seen that there is an inverse relationship between  $\Delta E$  energy range and absorption wave length; That is, as  $\Delta E$  decreases, the absorption shifts towards the longer wavelength.

#### 4. Conclusions

The new nine substituted 1,3,4-thiadiazole compounds were synthesized and their structures were illuminated by using FT-IR,  $^1\text{H-NMR}$  and  $^{13}\text{C-NMR}$ . We also studied the absorption properties of the obtained compounds by using UV-Vis spectrophotometer. Furthermore, the electronic and chemical parameters were calculated to show how isomeric 1,3,4-thiadiazole compounds were affected by electronegativities of the F, Cl and methoxy substituents. Experimental UV-Vis data were supported by theoretical calculations and an attempt was made to establish a relationship between the HOMO-LUMO energy gap  $\Delta E$ , chemical hardness and UV absorption wavelengths.

#### References

- [1] Goerdeler, J., Ohm, J., and Tegtmeier, O., Darstellung und Eigenschaften des 1,2,4-und des 1,3,4-Thiodiazols. **Chemische Berichte**, 89, 1534-1543, (1956).
- [2] Foroumadi, A., Soltani, F., Moshafi, M.H., and Ashraf-Askari, R., Synthesis and in vitro antibacterial activity of some N-(5-aryl-1,3,4-thiadiazole-2-yl)piperazinyl quinolone derivatives. **II Farmaco**, 58, 10, 1023-1028 (2003).
- [3] Chen, C.J., Song, B.A., Yang, S., Xu, G.F., Bhadury, P.S., Jin, L.H., Hu, D.Y., Li, Q.Z., Liu, F., Xue, W., Lu, P., and Chen Z., Synthesis and antifungal activities of 5-(3,4,5-trimethoxyphenyl)-2-sulfonyl-1,3,4-thiadiazole and 5-(3,4,5-trimethoxyphenyl)-2-sulfonyl-1,3,4-oxadiazole derivatives. **Bioorganic and Medicinal Chemistry**, 15, 3981-3989 (2007).



- [4] Kolavi, G., Hegde, V., Khazi, I.A., and Gadad P., Synthesis and evaluation of antitubercular activity of imidazo[2,1-b][1,3,4]thiadiazole derivatives. **Bioorganic and Medicinal Chemistry**, 14, 3069-3080 (2006).
- [5] Poorrajab, F., Ardestani, S.K., Emani, S., Behrouzi- Fardmoghadam, M., Shafiee, A., and Foroumadi, A., Nitroimidazolyl-1,3,4-thiadiazole-based anti-leishmanial agents: Synthesis and in vitro biological evaluation. **European Journal of Medicinal Chemistry**, 44, 1758-1762 (2009).
- [6] Hafez, H.N., Hegab, M.I., Ahmed-Farag, I.S., and El-Gazzar A.B.A., A facile regioselective synthesis of novel spiro-thioxanthene and spiro-xanthene-9',2-[1,3,4]thiadiazole derivatives as potential analgesic and anti-inflammatory agents. **Bioorganic and Medicinal Chemistry**, 18, 4538-4543 (2008).
- [7] Yusuf, M., Khan, R.A., and Ahmed, B., Syntheses and anti-depressant activity of 5-amino-1, 3, 4-thiadiazole-2-thiol imines and thiobenzyl derivatives. **Bioorganic and Medicinal Chemistry**, 16, 8029-8034 (2008).
- [8] Kaur H., Kumar S., Vishwakarma P., Sharma M., Saxena K.K. and Kumar A., Synthesis and antipsychotic and anticonvulsant activity of some new substituted oxa/thiadiazolylazetidinyll/thiazolidinonylcarbazoles. **European Journal of Medicinal Chemistry**, 45, 2777-2783 (2010).
- [9] Jatav, V., Mishra, P., Kashaw, S., and Stables J.P., CNS depressant and anticonvulsant activities of some novel 3-[5-substituted 1,3,4-thiadiazole-2-yl]-2-styryl quinazoline-4(3H)-ones. **European Journal of Medicinal Chemistry**. 43,1945-1954 (2008).
- [10] Gadad, A.K., Karki, S.S., Rajurkar, V. ., and Bhongade, B. ., Synthesis and Biological Evaluation of 5-Formyl-6-arylimidazo(2,1-b)-1,3,4-thiadiazole-2-N-(dimethylaminomethino)sulfonamides as Antitumor Agents. **Arzneimittelforschung / Drug Research**, 49, 858-863 (1999).
- [11] Senff-Ribeiro, A., Echevarria, A., Silva, E.F., Franco, C.R.C., Veiga, S.S., and Oliveira M.B.M., Cytotoxic effect of a new 1,3,4-thiadiazolium mesoionic compound (MI-D) on cell lines of human melanoma. **British Journal of Cancer**, 91, 297-304 (2004).
- [12] Kumar, D., Kumar, N. .M., Chang, K.H., and Shah, K., Synthesis and anticancer activity of 5-(3-indolyl)-1,3,4-thiadiazoles. **European Journal of Medicinal Chemistry**., 45, 4664-4668 (2010).
- [13] Asbury, R.F., Kramar, A.M.S., and Haller, D.G.M.D., Aminothiadiazoole (NSC #4728) in Patients with Advanced Colon Cancer A Phase II Study of the Eastern Cooperative Oncology Group. **American Journal of Clinical Oncology**, 10, 380-382 (1987).
- [14] Elson, P.J., Kvols, L.K., Vogel, S.E., Glover, D.J., Hahn, R.G., Trump, D.L., Carbone, P. P., Earle, J.D., and Davis, T.E., Phase II trials of 5-day vinblastine infusion (NSC 49842), L-alanosine (NSC 153353), acivicin (NSC 163501), and aminothiadiazoole (NSC 4728) in patients with recurrent or metastatic renal cell carcinoma. **Investigation New Drugs**, 6, 97-103 (1988).
- [15] Locker, G.Y., Kilton, L., Khandekar, J.D., Lad, T.E., Knop, R.H., Albain, K., Blough, R., French, S., and Benson, A.B., High-dose aminothiadiazoole in advanced colorectal cancer. **Investigational New Drugs**, 12, 299-301 (1994).
- [16] Asbury, R.M.D, Blessing, J.A., Smith, D.M.M.D., and Carson, L.F.M.D., Aminothiadiazoole in the Treatment of Advanced Leiomyosarcoma of the Uterine Corpus: A Gynecologic Oncology Group Study. **American Journal of Clinical Oncology** 18, 397-399 (1995).

- [17] Balaji, K., Bhatt, P., Mallika, D., and Jha, A., Design, synthesis and antimicrobial evaluation of some mannich base derivative of 2(2-substituted)-5-amino-thiadiazoles. **International Journal of Pharmacy and Pharmaceutical Sciences**, 7, 145-149 (2015).
- [18] Mohamed, T.A., Hassan, A.E., Shaaban, I. A., Abuelela, A.M., and Zoghaib, W.M., Conformational stability, spectral analysis (infrared, Raman and NMR) and DFT calculations of 2-Amino-5-(ethylthio)-1,3,4-thiadiazole. **Journal of Molecular Structure**, 1130, 434-441 (2017).
- [19] Sánchez-Bojorge, N.A., Rodríguez-Valdez, L.M., García-Cruz, I., and Flores-Holguín, N., Unexpected electron acceptor behavior of the 1,3,4-thiadiazole oligomer, a DFT study. **Computational and Theoretical Chemistry**, 1068, 109-116 (2015).
- [20] Emamian, S., Generation of a substituted 1,2,4-thiadiazole ring via the [3+2] cycloaddition reaction of benzonitrile sulfide toward trichloroacetonitrile. A DFT study of the regioselectivity and of the molecular mechanism. **Comptes Rendus Chimie**, 18, 1277-1283 (2015).
- [21] Dani, R.K., Bharty, M.K., Kushawaha, S.K., Paswan, S., Prakash, O., Singh, R. K., and Singh, N.K., Syntheses, spectral, X-ray and DFT studies of 5-benzyl-N-phenyl-1,3,4-thiadiazol-2-amine, 2-(5-phenyl-1,3,4-thiadiazol-2-yl) pyridine and 2-(5-methyl-1,3,4-thiadiazole-2-ylthio)-5-methyl-1,3,4-thiadiazole obtained by Mn(II) catalyzed reactions. **Journal of Molecular Structure**, 1054–1055, 251-261 (2013).
- [22] Romano, E., Ladetto, M.F., and Brandán, S.A., Structural and vibrational studies of the potential anticancer agent, 5-difluoromethyl-1,3,4-thiadiazole-2-amino by DFT calculations. **Computational and Theoretical Chemistry**, 1011, 57-64 (2013).
- [23] Prouillac, C., Vicendo, P., Garrigues, J.C., Poteau, R., and Rima, G., Evaluation of new thiadiazoles and benzothiazoles as potential radioprotectors: Free radical scavenging activity in vitro and theoretical studies (QSAR, DFT). **Free Radical Biology and Medicine**, 46, 1139-1148 (2009).
- [24] Gür, M., Şener, N., Muğlu, H., Çavuş, M. S., Özkan, O.E., Kandemirli, F., and Şener, İ., New 1,3,4-thiadiazole compounds including pyrazine moiety: Synthesis, structural properties and antimicrobial features. **Journal of Molecular Structure**, 1139,111-118 (2017).
- [25] Gaussian 09, Revision B.01, Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B., Scuseria G.E., Robb M.A., Cheeseman J.R., Scalmani G., Barone V., Mennucci B., Petersson G.A., Nakatsuji H., Caricato M., Li X., Hratchian H.P., Izmaylov A.F., Bloino J., Zheng G., Sonnenberg J.L., Hada M., Ehara M., Toyota K., Fukuda R., Hasegawa J., Ishida M., Nakajima T., Honda Y., Kitao O., Nakai H., Vreven T., Montgomery J.A., Jr., Peralta J.E., Ogliaro F., Bearpark M., Heyd J.J., Brothers E., Kudin K.N., Staroverov V.N., Keith T., Kobayashi R., Normand J., Raghavachari K., Rendell A., Burant J.C., Iyengar S.S., Tomasi J., Cossi M., Rega N., Millam J.M., Klene M., Knox J.E., Cross J.B., Bakken V., Adamo C., Jaramillo J., Gomperts R., Stratmann R.E., Yazyev O., Austin A.J., Cammi R., Pomelli C., Ochterski J.W., Martin R.L., Morokuma K., Zakrzewski V.G., Voth G.A., Salvador P., Dannenberg J.J., Dapprich S., Daniels A. D., Farkas O., Foresman J.B., Ortiz J.V., Cioslowski J., Fox D. J., Gaussian, Inc., Wallingford CT (2010).

# Teknoloji destekli öğretim materyalleri WebQuestlerin yeterliklerini yordayan değişkenler

Mevhibe KOBAK-DEMİR\*, Hülya GÜR

Balıkesir Üniversitesi Necatibey Eğitim Fakültesi, Matematik ve Fen Bilimleri Eğitimi, Balıkesir.

Geliş Tarihi (Received Date): 27.04.2017

Kabul Tarihi (Accepted Date): 13.10.2017

## Özet

Bu çalışma öğretmen adaylarının tasarladıkları WebQuest etkinliklerinin yeterliklerini yordayan değişkenlerin belirlenmesini amaçlayan korelasyonel bir araştırmadır. Modele dahil edilen değişkenlerden WebQuest etkinliklerinin yeterlikleri yordanan (bağımlı) değişken; öğretimde WebQuest kullanmaya yönelik algı, akademik başarı ve bilgi ve iletişim teknolojileri kullanımı seviyesi, yordayan (bağımsız) değişkenler olarak ele alınmıştır. Araştırma bir devlet üniversitesinin ortaöğretim matematik öğretmenliği bölümünde öğrenim gören 74 öğretmen adayı ile yürütülmüştür. Çalışmanın amacı doğrultusunda öğretmen adaylarının matematik öğretim programında yer alan kazanımlara uygun olarak hazırladıkları WebQuestler, "WebQuest Değerlendirme Tablosu (Rubric)" ile değerlendirilmiştir. Veriler fakülte kayıtları, Matematik Öğretiminde WebQuest Kullanmaya Yönelik Algı Ölçeği" ve "Bilgi ve İletişim Teknolojileri Kullanım Seviyeleri Ölçeği" ile toplanmıştır. Verilerinin analizinde regresyon analizi tekniği kullanılmıştır. Araştırma sonunda, öğretmen adaylarının tasarladıkları WebQuest etkinliklerinin yeterliklerinin %53.5'ini bilgi ve iletişim teknolojileri kullanımı seviyeleri ile açıklandığı sonucuna ulaşılmıştır.

**Anahtar kelimeler:** WebQuest, materyal geliştirme, regresyon analizi, matematik eğitimi

\* Mevhibe KOBAK-DEMİR, mevhibekobak@balikesir.edu.tr, <http://orcid.org/0000-0001-6614-4101>  
Hülya GÜR, hgur@balikesir.edu.tr, <http://orcid.org/0000-0001-8479-8811>

## The predictor variables of qualification for technologic-supported instructional materials WebQuests

### Abstract

*This study aims to determine the variables predicting the WebQuest activities prepared by the pre-service teachers, is a correlational research model. The variables included in the model are considered the adequacy of WebQuest activities as a predicted (dependent) variable; the perception of using WebQuests in teaching, academic achievement and the knowledge related Web based mathematics teaching as predictor (independent) variables. The study has been conducted by 74 pre-service mathematics teachers studying at the State University, Secondary Science and Mathematics Education–Mathematics Education Department. For this study's purpose, WebQuestler, prepared according to the achievements in the mathematics curriculum, is assessed by the "WebQuest Evaluation Table (Rubric)". Data were collected by faculty registers, the WebQuest Perceptions Scale in Mathematics Teaching, and the Information and Communication Technology Usage Levels Scale. In the data analysis, regression analysis has been used. At the end of the research, 53.5% of the qualifications of the WebQuest activities designed by the prospective teachers were reached with information and communication technology utilization levels.*

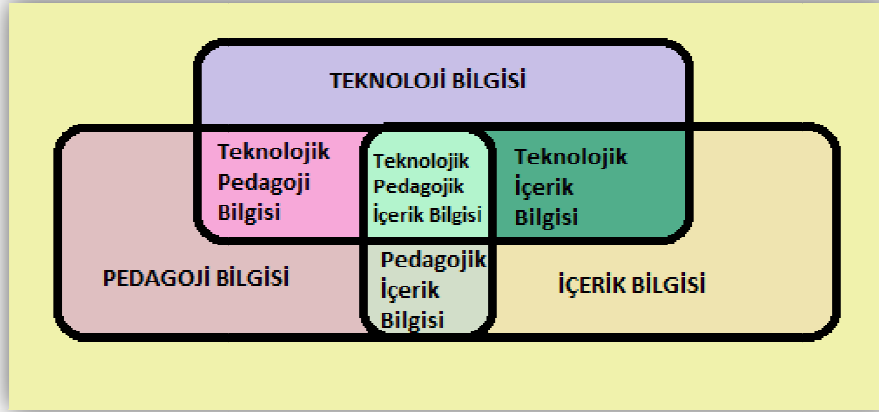
**Keywords:** *WebQuests, developing material, regression analysis, mathematics education*

### 1. Giriş

Teknolojinin hızla yayılmasıyla birlikte öğretim ortamında etkin kullanılmasıyla ilgili beklentiler de her geçen gün artış göstermektedir [1]. Teknoloji, eğitimde ilerlemeyi sağlamak için önemli bir role sahiptir. Eğitimcilerin de bu kapsamda teknolojiyi kendi çalışma alanlarıyla birleştirmeleri yani eğitime bu teknolojileri entegre etmeleri gerekmektedir [2]. Ancak etkili bir entegrasyon süreci çok boyutlu ve dinamik bir süreçtir. Bu süreç beraberinde eğitim politikaları, öğretim programı, öğretmen yeterlikleri, öğrenci öğrenmesi gibi hem sistem hem de bireye özgü pek çok değişkeni kapsar. Bu durum sürecin modellenme çalışmalarına da yansımış durumdadır [3]. Öğrenme öğretme sürecine teknolojinin entegrasyonu konusunda süreci açıklamaya yönelik "teknolojik pedagojik alan bilgisi" (TPACK) [4] en fazla yararlanılan modeldir [5]. Literatürde bu kavram teknolojik pedagojik içerik bilgisi olarak da adlandırılmaktadır.

Mishra ve Kohler (2006) [4] tarafından ilk defa tanımlanan Teknolojik Pedagojik İçerik Bilgisi (TPİB) Shulman (1986) [6] tarafından öne sürülen Pedagojik İçerik Bilgisi (PİB) kavramına teknoloji boyutunun eklenmesi sonucu ortaya çıkmıştır. TPİB öğretmenin teknolojiyi pedagojik açıdan nasıl kullanacağını tanımlayan bir kavramdır [7]. Bu modelde içerik bilgisi pedagoji bilgisi ve teknoloji bilgisi olmak üzere 3 temel bileşen ile bu temel bileşenlerin birleştirilmesiyle oluşan pedagojik içerik bilgisi, teknolojik içerik bilgisi, teknolojik pedagoji bilgisi ve teknolojik pedagojik içerik bilgisi şeklinde 7 unsurdan oluşmaktadır. Modelin yapısı aşağıdaki şekilde verilmiştir [8]:

Gelişen teknolojiyle birlikte web tabanlı öğretim teknolojilerinin de yaygınlaşması; teknolojik pedagojik içerik bilgisinin de yeniden yapılandırılmasını gerektirmiştir. Lee ve Tsai (2010) [9] teknolojik pedagojik içerik bilgisine Web’le öğretim kısmını ekleyerek Web-destekli teknolojik pedagojik içerik bilgisi (Web-TPİB) modelini oluşturmuşlardır. Bu model içerik, pedagojik ve web bilgisi olmak üzere üç temel bileşen üzerine kurulmuştur. Ayrıca model bu temel bileşenlerin bir araya gelmesi ile oluşan Pedagojik İçerik Bilgisi, Web İçerik Bilgisi, Web Pedagoji Bilgisi ve Web Pedagojik İçerik Bilgisi unsurlardan oluşmaktadır:



Şekil 1. TPİB modeli çerçevesi ve bilgi bileşenleri.

**Pedagojik içerik bilgisi:** Pedagojik içerik bilgisi, ilgili alanda öğrenme ve öğretme aktivitelerinin daha verimli olabilmesi için içerik bilgisinin yapısına göre geliştirilen pedagojik yaklaşımdır [13].

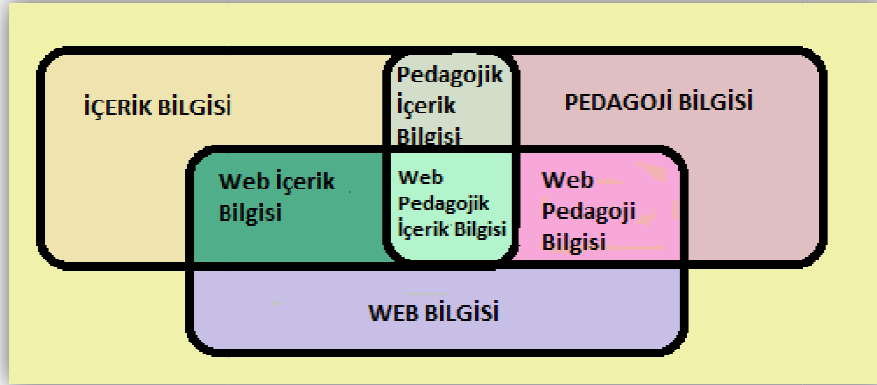
**Web içerik bilgisi:** Konu alanıyla ilgili Web’in sahip olduğu avantajlar ve özelliklerin anlaşılmasını içeren bilgidir. Web içerik bilgisinde öğretmen/öğretmen adayları sadece içeriği bilmekle kalmaz, web uygulamalarına içeriğin entegre edilmesinin yollarını da bilir.

**Web pedagoji bilgisi:** Öğretmenlerin eğitim ortamlarında kullandıkları Web’in olanakları ve bileşenlerinin bilgisini içerir.

**Web pedagojik içerik bilgisi:** Web ile öğretim bilgisidir.

Bireylerin iletişim kurmalarının yanı sıra bilgiye ulaşma ve paylaşımlarında kullanılan kaynakların başında internet gelmektedir. Ancak internette değerli bilgi siteleri mevcut olmasına rağmen, öğrenenlerin kavram karmaşası yaşamasına, bilgileri organize etmede ve doğru bilgiye ulaşmakta zorluklar yaşanmasına neden olan birçok eksik, yanlış ve faydasız bilgiler içeren web siteleri bulunmaktadır [11]. Örneğin çoğu zaman hatalı bilgiler içeren, doğruluğu kontrol edilmeden isteyen herkesin içerik ekleyebildiği vikipedi gibi. Bu siteler arama yaparken öğretim hedefine uygun olmayan seçeneklerden uygun olanlarını bulmak konuya odaklanmayı engellemekte ve zaman kaybına neden olmaktadır [12]. Tüm bu olumsuzlukları ortadan kaldırmak için internetin eğitim öğretim faaliyetlerinde kullanılması yönünde çeşitli yaklaşımlar geliştirilmiştir. Bunlardan biri de WebQuestlerdir. İngilizce Web (ağ) ve Quest (sorgulama) kelimelerinden türetilen WebQuest Türkçede ağ araştırması [15], Web macerası [16, 17], ağ soruşturması [18] gibi isimlerle anılmaktadır.

Şekil 2'de Web-TPİB modelinin yapısı ve bileşenleri yer almaktadır [10]:



Şekil 2. Web-TPİB modeli çerçevesi ve bilgi bileşenleri.

WebQuest “öğrencilerin birbiriyle etkileşim halinde çalıştıkları, bilgilerin tamamının veya büyük bir kısmının internet kaynaklarından edinildiği, öğrencinin zamanı en iyi şekilde kullanımı için tasarlanmış olan araştırma odaklı veya araştırmaya dayalı öğrenme aktivitesidir” [14]. Bu çalışmada ise WebQuest ifadesi kullanılacaktır.

Bir WebQuest; giriş (introduction), işlem/görev (task), süreç (process), bilgi kaynakları (information sources), değerlendirme (evaluation) ve sonuç (conclusion) olmak üzere en az 6 bölümden oluşmaktadır. Giriş bölümünde çalışma ve etkinlik çekici veya ilginç bir senaryo/hikaye ile sunulur ve öğrencilere neler yapılacağı hakkında bilgi verilir [11]. Görev, WebQuestin en önemli bölümüdür. Çünkü bu bölümde öğretim programındaki kazanımlar somut olarak ifade edilir [35]. Bölümde öğrenciye verilmek istenen veya öğrencinin kazanması gereken bilgi çocuk için anlamlı, yapılabilir, ilginç ve eğlenceli bir görevle sunulur. Süreç öğrencinin hedefe ulaşabilmesi için gerekli bilgi ve yönergelerin yer aldığı bölümdür [19]. Bu kısımda grup üyelerinin etkinlikteki rolü araştırmayı nasıl organize edecekleri, yapılması gerekenler ve öğrencilerin görevi tamamlamak için geçecekleri basamaklar detaylı bir şekilde açıklanır [12]. Öğrencinin görevi tamamlayabilmesi için öğretmen tarafından hazırlanmış/seçilmiş kaynakların listesi kaynaklar bölümünde yer alır [19]. Kaynaklar ayrı bir bölüm olabileceği gibi süreç bölümü içerisinde de verilebilir [20]. Değerlendirme, öğrencinin yapmış olduğu çalışma, kazandığı bilgi veya ulaştığı noktanın nasıl değerlendirileceğinin açıklandığı bölümdür. Sonuç bölümünde öğrencinin ne öğrendiği/öğrenmesi gerektiği hatırlatılır, öğrencinin deneyim kazanması, bilgilerini geliştirme ve uygulaması için yardım edilir [19].

Türkçe WebQuestlerin sınırlı sayıda olması ve var olan WebQuestlerde ise sitelerin güvenilir olmaması, öğrencinin bilişsel seviyesine ve kazanımlara uygun olmaması WebQuest etkinliklerinin öğretimde kullanımını zorlaştırmaktadır [21]. Bu nedenle öğretmenlerin bu teknolojileri öğretimlerine entegre etmesinin yanı sıra nitelikli materyaller geliştirmesinin önem taşıdığı söylenebilir. Teknolojinin öğrenme öğretme sürecine uyarlanmasında teknolojik alt yapı, kurumsal destek ve kültürel ve sosyal etki (toplumsal değer, kültürel faktörler, sosyal sistem) gibi kurumsal faktörlerin yanı sıra bireylerin bilgisayar yeterlikleri ve teknolojinin yararına ilişkin algıları gibi bireysel faktörler etkili olmaktadır [22-28]. Diğer bir deyişle kurumların teknolojiyle ilgili alt yapısının sağlanması, onun öğretmenler tarafından benimseneceği ve öğrenme ortamına uyarlanacağı anlamına gelmemektedir [22]. Eğitim öğretime ve yeni teknolojilerin

yaygınlaşmasına yön verecek olan öğretmenlerin kullanılacak teknolojilere ilişkin algılarını belirlemek etkili bir teknoloji entegrasyonu sağlamak açısından faydalı olacaktır. Ayrıca öğretimi etkili hale getirmek için gerekli öğretmen niteliklerinin başında materyal üretme ve kullanma gelmektedir [29]. Öğretmenlerin, bir materyali öğretimlerinde kullanmaya yönelik algıları, geliştirdikleri materyallerin yeterliklerini nitelikli olmasını etkileyecektir.

Eğitim fakültelerinin lisans programlarının ilk yıllarında öğrencilere bilgisayar okuryazarlığı sağlanmakta ve birbirinden bağımsız bir şekilde genel kültür, konu alanı ve öğretmenlik meslek bilgilerini verilmekte, son sınıfa geldiklerinde ise bu bilgilerini bütünleştirmeleri ve edindikleri bilgilerle öğretim teknolojilerini kullanmaları ve materyal geliştirmeyi öğrenmeleri sağlanmaktadır [32,33]. Alınan hizmet içi eğitimler öğretmen adaylarının öğretmenlik becerileriyle teknolojiyi birleştirmelerinde önemli bir rol oynamaktadır [34]. Yapılan çalışmalar, öğretmen adaylarının teknolojik pedagojik içerik bilgilerinin artırılmasında eğitim fakültelerinde verilen eğitimin önemini ortaya koymaktadır. Kundu ve Brain (2006) WebQuest tasarlama etkinliklerinin, gelecekteki öğretim yöntemlerine teknolojiyi entegre etmeleri için öğretmen adaylarını hazırlamaları gerektiğini ifade etmektedir [36].

Teknolojinin hızlı gelişimi, teknoloji ile büyüyen günümüz kuşağı, eğitimin teknolojik materyallerle entegre bir şekilde ilerlemesini gerekli kılmaktadır. Öğretmenlerin teknolojiyi öğretimlerine entegre etmelerinin yanı sıra teknolojik materyalleri geliştirme konusunda yeterli hale gelmeleri de kaçınılmaz olmuştur. Araştırma sonuçları, materyal geliştirmede bilgi ve iletişim teknolojileri kullanımı seviyesinin önemli olduğunu göstermektedir. Bireylerin bilgi ve iletişim teknolojileri kullanımı seviyesinin ve buna bağlı olarak materyal geliştirme yeterliklerinin geliştirilmesinde hizmet öncesi ve hizmet öncesi eğitimlerin önemli rolü vardır. Verilen hizmet içi ve öncesi eğitimlerin bu konudaki yeterliklerinin incelenmesi alanyazına katkı sağlayacaktır.

Mevcut programlarda, öğretmen adaylarının, bu konudaki farkındalıklarını arttırmak için Öğretim Teknolojisi ve Materyal Tasarımı gibi meslek dersleri sunulmaktadır [44]. Öğretim Teknolojisi ve Materyal Tasarımı dersinin kapsamında öğretmen adaylarına öğrenme-öğretme süreçlerinde teknolojiyi kullanabilme, öğretim teknolojilerini kullanarak öğretim materyali geliştirme; var olan öğretim materyallerini değerlendirme becerileri kazandırılmaya çalışılmaktadır [45]. Ancak yapılan çalışmalar öğretmenlerin öğretim teknolojisi ve materyal kullanımı konusunda zorluk çektiğini göstermektedir [44, 46]. Özellikle öğretmen adayları öğretim amaçlı basit materyalleri hazırlama konusunda kendilerini yeterli görürken karmaşık ve çok amaçlı öğretim cihazlarını hazırlamada sıkıntı çekmektedirler [47].

Bu nedenle araştırmada gelecek nesilleri yetiştirecek olan öğretmen adaylarının matematik öğretiminde WebQuest kullanmaya yönelik algıları, akademik başarıları ve bilgi ve iletişim teknolojileri kullanım seviyelerinin, tasarladıkları WebQuest etkinliklerinin hangi faktörlerden etkilendiklerini araştırma bir ihtiyaç olarak görülmüştür. Araştırmada öğretmen adaylarının tasarladıkları WebQuestlerin yeterliliklerine odaklanılmış, uygulama becerileri ölçülmemiştir. Bu amaç doğrultusunda aşağıdaki sorulara cevap aranmıştır:

Öğretmen adaylarının matematik öğretiminde WebQuest kullanmaya yönelik algıları, akademik başarıları ve bilgi ve iletişim teknolojileri kullanım seviyeleri değişkenleri a)

ayrı ayrı b) birlikte tasarlanan WebQuest etkinliklerinin yeterliklerinin ne kadarını yordamaktadır?

## **2. Yöntem**

Bu çalışma öğretmen adaylarının tasarladıkları WebQuest etkinliklerinin yeterliklerini yordayan değişkenlerin belirlenmesini amaçlayan korelasyonel bir araştırmadır. Korelasyonel araştırmalar iki yada daha çok değişken arasındaki ilişkinin, herhangi bir şekilde bu değişkenlere müdahale edilmeden incelendiği araştırmalardır. Bu araştırmalar, değişkenler arasındaki ilişkilerin açığa çıkarılmasında, bu ilişkilerin düzeylerinin belirlenmesinde etkili ve bu ilişkilerle ilgili daha üst düzey araştırmaların yapılması için gerekli ipuçlarını sağlar [37]. Modele dahil edilen değişkenlerden WebQuest yeterlikleri yordanan (bağımlı) değişken; öğretimde WebQuest kullanmaya yönelik algı, akademik başarı ve bilgi ve iletişim teknolojileri kullanım seviyelerine ilişkin bilgileri yordayan (bağımsız) değişkenler olarak ele alınmıştır.

Araştırma Marmara Bölgesindeki bir devlet üniversitesinin matematik öğretmenliği bölümü son sınıfında öğrenim gören 74 öğretmen adayı ile yürütülmüştür. Katılımcıların 47'si kadın, 27'si erkektir. Öğretmen adayları lisans eğitimi süresince teknoloji kullanımına yönelik; Algoritmalar ve Programlama (3+0), OFFICE Uygulamaları (2+0), FLASH Uygulamaları (2+0), C Programlama Dili (2+0), Öğretim Teknolojileri ve Materyal Tasarımı (2+2), Matematik Eğitiminde İnternet Uygulamaları (4+0) derslerini almışlardır. Öğretmen adaylarından her biri Ortaöğretim Matematik Dersi (9,10,11 ve 12. Sınıflar) öğretim programında yer alan kazanımlara uygun olarak WebQuest tasarlamış, bu WebQuestlerin yeterlikleri Bellofatto, Bahl, Casey, Krill ve Dodge (2001) [38] tarafından hazırlanan ve Asker (2005) [39] tarafından Türkçeye uyarlanan “WebQuest Değerlendirme Tablosu (Rubric)” ile değerlendirilmiştir.

Öğretmen adaylarının akademik başarıları fakülte kayıtlarından elde edilmiştir. Bilgi ve İletişim teknolojileri kullanım seviyelerinin belirlenmesinde Kutluca, Arslan ve Özpınar (2010) [40] tarafından geliştirilen 30 maddelik ölçek kullanılmıştır. Öğretmen adaylarının matematik öğretiminde WebQuest kullanmaya yönelik algılarına ilişkin verileri toplamak amacıyla 38 maddeden oluşan Kobak-Demir ve Gür (2016) [41] tarafından geliştirilen ölçekten yararlanılmıştır. Araştırma verileri, regresyon analizi tekniği kullanılarak analiz edilmiştir.

## **3. Bulgular ve yorum**

Bu bölümde öğretmen adaylarının WebQuest tasarlama etkinliklerinin yeterliliklerinin yordayıcısı olarak ele alınan değişkenlere ilişkin veriler üzerinde yapılan regresyon analizi sonuçları tablolar halinde verilmiştir. Araştırma verileri analiz edilmeden önce yordanan değişkene ilişkin histogram ve normal dağılım eğrisi oluşturulmuş verilerin dağılımının normale yakın olduğu gözlenmiştir.

Öğretmen adaylarının hazırladıkları WebQuest etkinlikleri, “WebQuest Değerlendirme Tablosu (Rubric)” ile incelenmiştir. Bu değerlendirme tablosunda Genel çekicilik (8 puan), Giriş (4 puan), Görev (10 puan), Süreç (14 puan), Kaynaklar (8 puan) ve değerlendirme (6 puan) ayrı başlıklar altında değerlendirilmiştir. Her bir başlık altında



hazırlanan WebQuestin yeterliliği yeni başlayan, gelişen ve başarılı olarak 3 farklı ölçüt baz alınarak incelenmiştir. Örneğin, Giriş bölümü, motivasyonel etkililiği ve bilişsel etkililiği açısından değerlendirilmektedir. Eğer bir WebQuestte giriş bölümü, okuyucuyu sonraki bölümlere hazırlamıyor, yada öğrenenin hali hazırda bildiği konular üzerine kurulmuş ise incelenen WebQuestin bilişsel etkililiği 0 puan (yeni başlayan)'dır. Eğer giriş bölümü öğrenenin önceki bilgilerine gönderme yapıyor ve belirli ölçüde dersin ne hakkında olduğu konusunda onlara fikir veriyor ise 1 puan (Gelişen), öğrencilerin ön bilgilerinin üzerine ilave edilerek kurulmuş ve onları dersin ne hakkında olduğu konusunda bir izlenim edinmelerini sağlayarak derse hazırlıyorsa WebQuestin giriş bölümünün bilişsel etkililiğinden alabileceği puan 2 puan (başarılı)'dır. Ek 1 'de örnek WebQuest yer almaktadır. Öğretmen adaylarının hazırladıkları WebQuest etkinlikleri 50 puan üzerinden değerlendirilmiş, alınan puanlara ilişkin betimsel istatistikler tablo 1'de sunulmuştur:

Tablo 1. Öğretmen adaylarının WebQuest etkinliklerinden aldıkları puanlara ilişkin betimsel istatistikler.

	N	Minimum	Maksimum	$\bar{X}$	ss
Alınan Puanlar	74	33.00	47.00	43.07	3.71

Tablo 1 incelendiğinde araştırmaya katılan 74 öğretmen adayının WebQuest etkinliklerinden aldıkları puanların ortalamasının 43.07, standart sapmasının 3.71 olduğu söylenebilir. Öğretmen adaylarının aldıkları en düşük puan 33, en yüksek puan ise 47'dir.

Öğretmen adaylarının matematik öğretiminde WebQuest kullanmaya yönelik algıları, akademik başarıları ve bilgi ve iletişim teknolojileri kullanım seviyelerine ilişkin her bir değişkenin tasarlanan WebQuest etkinliklerinin yeterliklerini yordama gücünü tespit etmek amacıyla basit doğrusal regresyon analizi yapılmış, sonuçlar Tablo 2'de sunulmuştur.

Tablo 2 incelendiğinde bilgi ve iletişim teknolojilerini kullanım seviyelerine ilişkin varyans seviyesinin ( $F_{bt\ kul.seviye}=76.159$ )  $p<0.05$  anlamlılık seviyesinde anlamlı olduğu, WebQuest kullanımına yönelik algı ve akademik başarının ise anlamlı olmadığı görülmektedir. Varyans analizi sonuçlarının anlamlı olması, bağımsız değişkenin bağımlı değişkeni pozitif yönde ( $R=7.17$ ) ve anlamlı yordadığını göstermektedir. Değişkenler tek başına incelendiğinde tasarlanan WebQuestlerin yeterliliklerini %51.4'ünün bilgi ve iletişim teknolojileri kullanım seviyesi tarafından yordandığını göstermektedir ( $R=0.717$ ).

Araştırmanın ikinci alt probleminde bağımsız değişkenlerin birlikte WebQuest etkinliklerini yordama gücü araştırılmıştır. Bu probleme yanıt aramak için WebQuest kullanmaya yönelik algıları, akademik başarıları ve bilgi ve iletişim teknolojileri kullanım seviyelerinin WebQuest etkinliklerinin yeterliklerini yordama derecesine ilişkin çoklu regresyon analizi yapılmış ve sonuçlar Tablo 3'de sunulmuştur:

Tablo 2. Bağımsız değişkenlerin her birinin tek başına WebQuest etkinliklerinin yeterliklerini yordama gücüne ilişkin basit doğrusal regresyon analizi sonuçları.

Yordanan Değişken	Yordayıcı Değişkenler	Regresyon Katsayısı ( $\beta$ )	St. Hata <sub>B</sub>	R	R <sup>2</sup>	Standardize edilmiş $\beta$	t	F
WQ etkinliklerinin Yeterlikleri	WQ kul.algı	-0.166	1.399	0.014	0.00	-0.014	-0.119	0.014
	Akademik başarı	1.029	0.860	1.40	0.019	0.140	1.196	1.430
	BT Kul. Seviyeleri	7.371	0.845	0.717	0.514	0.717	8.727	76.159*

N=74; \*p&lt;0.05.

Tablo 3. Bağımsız değişkenlerin birlikte WebQuest etkinliklerinin yeterliklerini yordama gücüne ilişkin çoklu regresyon analizi sonuçları.

Yordanan Değişken	Yordayıcı Değişkenler	Regresyon Katsayısı ( $\beta$ )	St. Hata <sub>B</sub>	Standardize edilmiş $\beta$	t
WQ etkinliklerinin Yeterlikleri	Sabit	15.507	5.604		2.767*
	WQ kul.algı	-1.647	0.982	-0.139	-1.677
	Akademik başarı	0.319	0.607	0.043	0.525
	BT Kul. Seviyeleri	7.551	0.858	0.734	8.798*
		R=0.731	R <sup>2</sup> =0.535	F=26.792*	

N=74; \*p&lt;0.05.

Tablo 3'de görülen varyans analizi sonucunun p<0.05 düzeyinde anlamlı olması, değişkenlerin WebQuest etkinliklerinin yeterliliklerine ilişkin açıkladığı varyansın istatistiksel olarak anlamlı olduğunu göstermektedir. Analiz sonucuna göre WebQuest kullanımına yönelik algı, akademik başarı ve bilgi ve iletişim teknolojileri kullanım seviyeleri birlikte ele alındığında değişkenlerin birlikte öğretmen adaylarının hazırladıkları WebQuest etkinliklerinin yeterlikleri ile anlamlı bir ilişki (R=0.731, R<sup>2</sup>=0.535) sergilemektedir (F=26.792, p<0.05). Değişkenler birlikte, WebQuestlerin yeterlik puanlarındaki değişimin %53.5'ini açıklamaktadır. Çoklu regresyon modelindeki parametreler incelendiğinde standardize edilmiş regresyon katsayıları ( $\beta$ ) yordayıcı değişkenlerin öğretmen adaylarının hazırladıkları WebQuest yeterlikleri üzerindeki önem sırasının, bilgi ve iletişim teknolojileri kullanım seviyesi ( $\beta$ =0.734, t=8.798, p<0.05); WebQuest kullanımına yönelik algı ( $\beta$ =-0.139, t=-1.677, p>0.05) ve akademik başarı ( $\beta$ =0.734, t=8.798, p>0.05) olduğunu göstermektedir. Değişkenlerin birlikte ele alındığında, bilgi ve iletişim teknolojileri kullanım seviyesinin WebQuest etkinliklerinin yeterliklerinin anlamlı bir yordayıcısı, akademik başarı ve WebQuest kullanımına yönelik algının anlamlı bir yordayıcısı olmadığı sonucuna ulaşılmıştır. Regresyon analizi sonuçlarına göre, öğretmen adaylarının WebQuest etkinliklerinin

yeterliklerinin yordanmasına ilişkin regresyon eşitliği (matematiksel model) diğer bir deyişle WebQuest etkinliklerinin yeterliklerini yordayan regresyon denklemi şu şekildedir:

$$\text{WQ Etkinliklerinin Yeterliliği} = (7.551 * \text{BT kullanım seviyesi}) + (0.319 * \text{Akademik başarı}) + (-1.647 * \text{WebQuest kullanımına yönelik algı}) + (15.507)$$

Modelde yordayıcıların anlamlılığı göz önüne alınırsa regresyon eşitliği aşağıdaki gibi ifade edilebilir:

$$\text{WQ Etkinliklerinin Yeterliliği} = (7.551 * \text{BT kullanım seviyesi}) + (15.507)$$

#### 4. Tartışma ve sonuç

Son yıllarda bilişim teknolojileri alanındaki hızlı gelişmeler eğitim ortamlarında öğrenme öğretme sürecine teknoloji desteğini zorunlu hale getirmiş ve bilişim teknolojileri ile öğrenme ortamları bütünleşmeye başlamıştır [42]. Öğretmenler için bu teknoloji yumağının içerisinde yer alan öğrencilerle aynı dili konuşmak, gelişen teknolojiye ayak uydurmak ve bu teknolojiden öğretimde yararlanmak son derece önemli bir hal almıştır. Bu noktada akla ilk olarak öğretmen yetiştirme programlarında tedbir almak gelmektedir [43].

Bu araştırma öncelikle öğretmen adaylarının tasarladıkları WebQuestler incelenmiştir. Araştırmaya katılan 74 öğretmen adayının WebQuest etkinliklerinden aldıkları puanların ortalamasının 43.07, en düşük puan 33, en yüksek puan ise 47 olduğu sonucuna ulaşılmıştır. Tabanlı (2008), bir WebQuestin puanlanması sonucu 40 puan elde edilmesi durumunda WebQuestin yeterli (uygulanabilir) olacağını ifade etmiştir [48]. Araştırmanın verilerine dayanarak öğretmen adaylarının tasarladıkları WebQuestlerin yeterli olduğu söylenebilir. Ulaşılan sonuçlar literatürdeki [21, 30, 31] çalışmalarının sonuçlarına benzerlik göstermektedir. Arhar, Koontz ve Hill (2002) öğretmen adaylarının tasarladıkları WebQuestlerin incelenmesi, bu WebQuestlerin uygulanması ve yaptığı görüşmeler sonucunda öğretmen adaylarının WebQuest etkinliklerini hazırlamada yeterli olduğu sonucuna ulaşımlardır [30]. Dobson (2003) çalışması da yeterli teknik destek sağlandığında öğretmen adaylarının içerik bilgilerini ve pedagojik becerilerini entegre ederek etkili bir WebQuest hazırlayabildiklerini göstermektedir [31]. Kobak (2013)'e ait çalışmada da öğretmen adaylarının grup olarak öğretim programındaki kazanımlara uygun hazırladıkları WebQuest etkinliklerinin uygulanabilir düzeyde olduğunu göstermektedir [21].

Öğretmen adaylarının bilgi ve iletişim teknolojileri kullanım seviyesinin WebQuest etkinliklerinin yeterliklerinin anlamlı bir yordayıcısı olduğu sonucuna ulaşılmıştır. Elde edilen sonuç, bireylerin geliştirecekleri teknoloji destekli materyallerin yeterliklerinde onların bilgi ve iletişim teknolojileri kullanımı seviyesinin önemli olduğunu göstermektedir. Bu durum sadece WebQuestlerle sınırlı değildir. Usta (2015) [50] çalışması, bilgisayar kullanım seviyesindeki yetersizliklerin öğretmen adaylarının öğretim materyali tasarlama ve geliştirme aşamalarında güçlük yaşamalarına neden olduğunu göstermektedir. Sevim (2014) [51] çalışması da kendilerini teknoloji kullanımı konusunda yeterli görmeyen öğretmen adaylarının teknoloji destekli öğretim materyalleri yerine, genellikle klasik olarak tanımlanabilecek materyaller geliştirmeyi

tercih ettiklerini göstermektedir. Çalışma, teknoloji destekli öğretim materyali geliştirme konusunda yaşanan sıkıntıların disiplinlerarası materyal geliştirme süreci ile aşılabileceğini göstermektedir. Bu süreç, öğretim teknolojilerinin farklı derslerde etkili bir şekilde kullanılabilmesi ve hazırlanmasında her bir ders öğretmenin bilişim teknolojileri uzmanlarıyla iş birlikli çalışmalar yapmasıyla ilgilidir. Bu açıdan bilgi ve iletişim teknolojileri konusunda yetersiz bireylerin teknoloji destekli materyaller hazırlanmasında disiplinlerarası bir materyal geliştirme süreci izlenebilir. Bilgi ve iletişim teknolojilerinin kullanım seviyesi sadece hazırlanan WebQuest etkinliklerinin yeterliklerini etkilememekte aynı zamanda Manning ve Carpenter (2008)'e göre bilgisayar kullanım düzeyinin yeterli olmaması öğrenme ortamlarında WebQuest kullanımının önünde bir engel teşkil etmektedir [49].

Ayrıca bu çalışmada ele alınan değişkenler WebQuest etkinliklerinin yeterliklerinin % 53.5'inin açıklamaktadır. Bu çalışmada ön görülemeyen diğer değişkenlerin araştırılması, öğretmenlerin teknolojik materyalleri geliştirme konusunda yeterli hale getirilmesi ve buna bağlı teknoloji entegrasyonu önündeki engellerin aşılması açısından önem taşımaktadır.

Araştırmanın sonuçları doğrultusunda araştırmacılara aşağıdaki öneriler getirilmiştir:

- Eğitim fakültelerindeki materyal geliştirme derslerinde sadece ders araç gereçlerinin tasarımı değil aynı zamanda teknoloji destekli öğretim materyallerinin geliştirilmesine yer verilmelidir. Bu tür etkinlikler teknolojinin giderek yaygın bir hal aldığı günümüzde eğitime teknolojinin entegrasyonu kolaylaştıracak, öğrenme ortamlarının önemli bir parçası olan öğretmenler tarafından kazanımlar doğrultusunda nitelikli WebQuestler geliştirilmesine imkan tanıyacaktır.
- Öğretmenlerin bilgi teknolojileri kullanım seviyelerinin artırılması hazırlayacakları teknoloji destekli öğretim materyallerinin yeterliklerini doğrudan etkilemektedir. Bu nedenle hizmet öncesi ve hizmet içi eğitimde öğretmenlere yeni bilgi ve iletişim teknolojileri konusunda eğitimler verilmeli, Milli Eğitim Bakanlığı tarafından bu teknolojileri derslerine entegre etmeleri teşvik edilmelidir. Ayrıca lisans öğretim programları, yeni teknolojilerin kullanımı ve öğrenme ortamlarına entegrasyonu konusunda öğretmen adaylarının yeterliliğini artıracak şekilde gözden geçirilmelidir.
- Bir öğretim materyalinin geliştirilmesindeki önemli unsurlardan biri de öğretmenlerin bu materyali kullanmaya yönelik pozitif bakış açılarıdır. Bu nedenle öğretim materyalini öğretimlerinde kullanmaya yönelik öğretmenlerin bakış açılarının belirlenmesi, negatif bakışların nedenlerinin detaylı olarak incelenmesi ve negatif algıları ortadan kaldırılması için çalışmalar yapılması, teknolojinin öğrenme ortamlarına entegre edilmesini kolaylaştıracaktır.
- Bu çalışmada öğretmen adaylarının geliştirdiği WebQuest yeterliklerini yordayan değişkenler ortaya koyulmaya çalışılmış, sadece katılımcıların bilgi ve iletişim teknolojileri kullanım seviyelerinin anlamlı bir yordayıcı olduğu sonucuna ulaşılmıştır. WebQuest hazırlama yeterliklerini yordayan diğer değişkenlerin belirlenmesi amaçlı yapılacak bir başka araştırma alanyazına katkı sağlayacaktır.

## Kaynaklar

- [1] Kağızmanlı B.T., Tatar E. ve Zengin Y., Öğretmen adaylarının matematik öğretiminde teknoloji kullanımına ilişkin algılarının incelenmesi, **Ahi Evran Üniversitesi Kırşehir Eğitim Fakültesi Dergisi**, 14, 2, 349-370, (2014).
- [2] Akkoyunlu, B., Educational technology in turkey: past, present and future, **Educational Media International**, 39, 2, 165-174, (2002).
- [3] Koçak Usluel Y., Özmen B. ve Çelen F. K., BİT'in öğrenme öğretme sürecine entegrasyonu ve teknolojik pedagojik içerik bilgisi modeline eleştirel bir bakış, **Eğitim Teknolojisi Kuram ve Uygulama**, 5, 1, 34-54, (2015).
- [4] Mishra, P. ve Koehler, M.J., Technological pedagogical content knowledge: A framework for teacher knowledge, **Teachers College Record**, 108, 6, 1017-1054, (2006).
- [5] Özmen, B., Usluel, Y., ve Çelen, F.K., Araştırmalarda bilgi ve iletişim teknolojilerinin öğrenme-öğretme sürecine entegrasyonu konusunda var olan durum ve yönelimler, **2<sup>nd</sup> International Instructional Technologies and Teacher Education Symposium**, Afyonkarahisar, Türkiye, (2014).
- [6] Shulman, L.S., Those who understand: knowledge growth in teaching. **Educational Researcher**, 15, 4-14, (1986).
- [7] Koh J.H.L., Chai C.S. ve Tsai C.-C., Examining the technological pedagogical content knowledge of Singapore pre-service teachers with a large-scale survey, **Journal of Computer Assisted Learning**, 26, 563-573, (2010).
- [8] Koehler, M. J. ve Mishra, P., What is technological pedagogical content knowledge? **Contemporary Issues in Technology and Teacher Education**, 9, 1, 60-70, (2009).
- [9] Lee, M.H. ve Tsai, C.C., Exploring teachers' perceived self efficacy and technological pedagogical content knowledge with respect to educational use of the world wide web. **Instructional Science: An International Journal of the Learning Sciences**, 38, 1, 1-21, (2010).
- [10] Horzum M., Web pedagojik içerik bilgisi ölçeği'nin türkçeye uyarlaması, **İlköğretim Online**, 10, 1, 257-272, (2011).
- [11] Halat E., Matematik öğretiminde webquestin kullanımına ilişkin öğretmen adaylarının görüşleri, **İlköğretim Online**, 6, 2, 264-283, (2007).
- [12] Faichney, G., WebQuest: A strategy for teaching soso online, **ETHOS**, 6, 10, 145-168, (2002).
- [13] Pamuk, S., Ülken A. ve Dilek N.Ş., Öğretmen adaylarının öğretimde teknoloji kullanım yeterliliklerinin teknolojik pedagojik içerik bilgisi kuramsal perspektifinden incelenmesi, **Mustafa Kemal Üniversitesi Sosyal Bilimler Enstitüsü Dergisi**, 9, 17, 415-438, (2012).
- [14] Dodge B., Some thoughts about webquests [online], (1997). [http://webquest.sdsu.edu/about\\_webquests.html](http://webquest.sdsu.edu/about_webquests.html) (02 Mart 2012).
- [15] Zencirci, İ. ve Asker, E. Ağ araştırması (webquest) tasarlayıcılarının bu etkinliklerin hazırlanması sürecine ve Türkiye'de uygulanabilirliklerine ilişkin görüşleri. **Necatibey Eğitim Fakültesi Elektronik Fen ve Matematik Eğitimi Dergisi**, 3, 2, 124-148, (2009).
- [16] Akçay, A. ve Şahin, A., Bir öğretim stratejisi olarak web macerası (WebQuest), **Bilişim Teknolojileri Dergisi**, 6, 1, 17-22, (2013).
- [17] Gülbahar, Y., Kalelioğlu, F. ve Madran, O., Öğretim ve değerlendirme yöntemi olarak web macerasının kullanışlılık açısından değerlendirilmesi, **Ankara Üniversitesi Eğitim Bilimleri Fakültesi Dergisi**, 41, 2, 209-236, (2008).

- [18] Ateşkan, A., Online professional development program for science teachers : a case study. Ph.D Thesis, The Middle East Technical University, Ankara, (2008).
- [19] Halat, E. ve Peker, M., The impacts of mathematical representations developed through webquest and spreadsheet activities on the motivation of pre-service elementary school teachers, **The Turkish Online Journal of Educational Technology**, 10, 2, 259-267, (2011).
- [20] Chatel, R.G. ve Nodell, J., WebQuests: teachers and students as global literacy explorers [online], (2002). <http://www.eric.ed.gov/PDFS/ED471843.pdf> (12 Mayıs 2008).
- [21] Kobak, M., Matematik öğretmen adaylarının webquest etkinliklerinde ilişkilendirmelere yer verme düzeyleri ve sürece ilişkin görüşleri, Yüksek Lisans Tezi, Balıkesir Üniversitesi, Fen bilimleri Enstitüsü, Balıkesir, (2013).
- [22] Balkı, E. ve Saban, A., Öğretmenlerin bilişim teknolojilerine ilişkin algıları ve uygulamaları: özel esentepe ilköğretim okulu örneği, **İlköğretim Online**, 8, 3, 771-781, (2009).
- [23] Çağıltay, K., Çakıroğlu, J., Çağıltay, N. ve Çakıroğlu, E., Öğretimde bilgisayar kullanımına ilişkin öğretmen görüşleri, **Hacettepe Üniversitesi Eğitim Fakültesi Dergisi**, 21, 19-28, (2001).
- [24] Hope, W.C., Why technology has not realized its potential in schools: A perspective. **American Secondary Education**, 25, 4, 2-7, (1997).
- [25] Mazman, S.G. ve Usluel, Y.K., Bilgi ve iletişim teknolojilerinin öğrenme-öğretme süreçlerine entegrasyonu: modeller ve göstergeler, **Eğitim teknolojisi Kuram ve Uygulama**, 1, 1, 62-79, (2011).
- [26] Usta, E., ve Korkmaz, Ö., Öğretmen adaylarının bilgisayar yeterlikleri ve teknoloji kullanımına ilişkin algıları ile öğretmenlik mesleğine yönelik tutumları, **Uluslararası İnsan Bilimleri Dergisi**, 7, 1, 1335-1349, (2010).
- [27] Yılmaz, M., Üredi, L. ve Akbaşı, S., Sınıf öğretmeni adaylarının bilgisayar yeterlilik düzeylerinin ve eğitimde teknoloji kullanımına yönelik algılarının belirlenmesi, **International Journal of Humanities and Education**, 1, 1, 105-121, (2015).
- [28] Zhao, Y. ve Cziko, G.A., Teacher adoption of technology: A perceptual control theory perspective, **Journal of Technology and Teacher Education**, 9, 1, 5-30, (2001).
- [29] Uşun, S., **Özel öğretim teknolojileri ve materyal geliştirme**. Ankara: Pegem Akademi, (2000).
- [30] Arhar, J., Koontz, T. ve Hill, J., Linking middle childhood teacher candidates to the authentic use of technology in the classroom, **Journal of Computing in Teacher Education**, 19, 2, 47-53, (2002).
- [31] Dobson, M.C., Preparing teachers to use technology: the webquest in the secondary english language arts methods classroom. Ph.D Thesis, Western Michigan University, Kalamozoo, (2003).
- [32] Gündüz, Ş. ve Odabaşı, F., Bilgi çağında öğretmen adaylarının eğitiminde öğretim teknolojileri ve materyal geliştirme dersinin önemi, **The Turkish Online Journal of Educational Technology**, 3, 1, 43-48, (2004).
- [33] İşman, A., Baytekin, Ç., Kıyıcı, M. ve Horzum, M.B., İnternet destekli materyal geliştirme dersi alan öğrencilerin interneti kullanma durumları, **Uluslararası Katılımlı Açık ve Uzaktan Eğitim Sempozyumu**, Anadolu Üniversitesi, Eskişehir, (2002).

- [34] Hofer, M. ve Grandgenett, N., TPACK development in teacher education: a longitudinal study of preservice teachers in a Secondary M.A. Ed. Program. **Journal of Research on Technology in Education**, 45, 1, 83-106, (2012).
- [35] Dodge, B. WebQuest taskonomy: a taxonomy of tasks [online], (2002), <http://webquest.sdsu.edu/taskonomy.html>, (18 Şubat 2012).
- [36] Kundu, R. ve Brain, C., WebQuests: utilizing technology in a constructivist manner to facilitate meaningful preservice learning, **Art Education**, 59, 2, 6-11, (2006).
- [37] Büyüköztürk, Ş., Kılıç Çakmak E., Akgün, Ö.E., Karadeniz, Ş., ve Demirel, F., **Bilimsel araştırma yöntemleri** (Genişletilmiş 2. Baskı). Ankara: Pegem Akademi, (2008).
- [38] Bellofatto, L., Bohl, N., Casey, M., Krill, M. ve Dodge, B., A rubric for evaluating webquests [online], (2001). <http://webquest.sdsu.edu/webquestrubric.html> (20 Şubat 2012).
- [39] Asker, E., Ağ araştırması değerlendirme tablosu (rubric) [online], (2005). [http://w3.balikesir.edu.tr/~asker/bdfme\\_ders\\_not/webquestrubric.html](http://w3.balikesir.edu.tr/~asker/bdfme_ders_not/webquestrubric.html) (12 Şubat 2012).
- [40] Kutluca T., Arslan, S. ve Özpınar, İ., Developing a Scale to Measure Information and Communication Technology Utilization Levels. **Journal Of Turkish Science Education**, 7, 4, 37-45, (2010).
- [41] Kobak-Demir, M. ve Gür, H., A perception scale on the use of webquests in mathematics teaching: A study of scale development, **Educational Research and Reviews**, 11, 20, 2079-2087, (2016).
- [42] Ekici, E., Taşkın Ekici, F. ve Kara, İ., Öğretmenlere yönelik bilişim teknolojileri öz-yeterlik algısı ölçeğinin geçerlik ve güvenilirlik çalışması, **Pamukkale Üniversitesi Eğitim Fakültesi Dergisi**, 31, 1, 53-65, (2012).
- [43] Başal A., English language teachers and technology education, **Journal of Theory and Practice in Education**, 11, 4, 1496-1511, (2015).
- [44] Aslan, B. ve Görgeç, İ., Orta okul ve lise kademelerinde çalışan branş öğretmenlerin öğretim teknoloji ve materyallerine farkındalık düzeyi. **International Periodical for the Languages, Literature and History of Turkish or Turkic**, 10, 11, 173-186, (2015).
- [45] Gömleksiz, M.N., Kan, A.Ü. ve Serhatlıoğlu B., Öğretim teknolojileri ve materyal geliştirme dersinin materyal hazırlama ilkelerini kazandırmadaki etkililiğine ilişkin öğretmen adaylarının görüşleri, **Elektronik Sosyal Bilimler Dergisi**, 9, 32, 1-16, (2010).
- [46] Doering A., Hughes, J.E. ve Huffman, D., Preservice teachers: are we thinking with technology? **Journal of Research on Technology Education**, 35, 3, 342-361, (2003).
- [47] Erdemir, N., Bakırcı, H. ve Eydurhan, E., Öğretmen adaylarının eğitimde teknolojiyi kullanabilme özgüvenlerinin tespiti, **Türk Fen Eğitimi Dergisi**, 6, 3, 99-108, (2009).
- [48] Tabanlı, S.G., Bilişim teknolojilerinin temelleri dersinin öğretiminde yapılandırmacılık uygulaması: webquest tekniğine ilişkin öğrenci görüşleri, Yüksek Lisans Tezi, Ege Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İzmir, (2008).
- [49] Manning, J.B. ve Carpenter, L.B., Assistive technology webquest: improving learning for preservice teachers, **TechTrends**, 52, 6, 47-52, (2008).
- [50] Usta, E., Öğretmen adaylarının öğretim materyalleri geliştirme süreçlerinin görsel ve mesaj tasarımı ilkeleri açısından incelenmesi, **Gazi Eğitim Bilimleri Dergisi**, 1, 1, 1-14, (2015).

- [51] Sevim, O. Disiplinlerarası materyal geliştirme sürecinin Türkçe öğretmen adaylarının öğretim tasarımı başarılarına ve üst bilişsel farkındalıklarına etkisi, **Turkish Studies-International Periodical For The Languages, Literature and History of Turkish or Turkic**, 9, 9, 897-913, (2014).



## EK 1 Örnek WebQuest Etkinliği

### SERA ETKİSİ: İNGİLTERE SULAR ALTINDA MI KALACAK?

#### GİRİŞ

##### TANRIM! İNGİLTERE SULAR ALTINDA MI KALACAK?

Atmosferdeki gazlar yeryüzünden uzaya yayılan uzun dalga boylu ışığı önce soğurur daha sonra tekrar yayar. Sera gazları Dünya'dan uzaya yayılan ısının (kızılötesi ışığın) bir kısmını geri yansıtarak Dünya'nın ısınmasına neden olur. Bu olaya sera etkisi denir.

Artan sıcaklıklar buzdağlarını ve buzulları etkilerse, Kuzey Kutbu buzul başlığı erime tehlikesiyle karşılaşır mı ve okyanuslar yükselir mi? Bu gerçekleşebilir, ancak hiç kimse bunun ne zaman olacağını bilmiyor.

(<https://vimeo.com/2316052>)

**PEKİ ŞİMDİ NE OLACAK? EĞER BİR ÖNLEM ALINMAZSA İNGİLTERE GÖRÜNMEYECEK Mİ?**

#### GÖREV

Kömür ve yağ gibi yakıtı dönüşen fosillerin yanmasıyla atmosfere karbondioksit yayılır. Bu belki, kısmen biyolojik reaksiyonlarla ortadan kaldırılabilir. Fakat karbondioksitin konsantrasyonu giderek artmaktadır. Bu artış dünyanın ortalama sıcaklığında artışa neden olur.

Eğer dünyanın ortalama sıcaklığı, 1980 yılındaki değerinden 6 ° C daha artarsa, bu buzullarda ve kış sıcaklığında önemli bir etki yapacaktır. Buzullardaki kutuplar eridiğinde çok fazla su sıkıntısı olacak ve bu akıntıyla birçok kara suyun altında kalacaktır. Dağların zirvesi dışında İngiltere görünmeyecektir.

Yukarıdaki problem durumuyla ilgili verileri bul. Bu verilere ilişkin bir model oluştur. Dünyanın sıcaklığı 1860'daki değerlerin 7 ° C üstünde olduğu yılı tahmin etmek için bunu kullanın ve problemi çözmek için 4 kişilik grup halinde çalışınız, projenizi TÜBİTAK'a sununuz.

#### SÜREÇ BASAMAĞI

Bu projenin başarılı bir şekilde işlemesi için projeyi grup olarak yürütmeniz gerekmektedir. Projenin başarılı olabilmesi için size verilen roldeki kimliğin olaya bakış açısını çok iyi anlamanız ve sınıfta bu bakış açısını çok iyi ve tutarlı bir şekilde yansıtmamız beklenmektedir. Projenin başarılı bir şekilde oluşması için aşağıda belirtilen maddelere uyarak projeyi tamamlamanız gerekmektedir.

1- İlk olarak grup üyelerinin başarılı bir proje oluşturabilmek için sorumlu olduğu görevi en iyi şekilde araştırması gerekir. Öyle ki grup üyeleri arasında bile kim en iyisini yapacak diye rekabet ortamı oluşmalıdır. Uzmanların sera etkisi hakkında gerekli olacak ön bilgiye sahip olması gerekli, bu yüzden herkes sorumlu olduğu görev hakkında bilgi edinebilmek için araştırma yapmalı ya da konuyla ilgili diğer uzmanlara sorular sorarak bilgiler edinmelidir.

2- Araştırmalar yapıldıktan sonra başarılı olabilmeleri için hangi alanlarda neler yapabiliriz üzerine tartışıp; "sera etkisi, sera etkisine sebep olan gazlar, sera etkisi nasıl önlenir" sorularına cevaplar arayacaksınız.

3- Her grup üyesi kendi alanlarında yaptıkları araştırmaların sonuçlarını grup arkadaşlarına sunarak fikir alışverişi yapıp, değerlendirmelerde bulunacak. Herkes İngiltere'nin ne zaman sular altında kalacağını bulunmasına ilişkin maksimum katkıyı nasıl yapabilirim düşüncesi içinde olmalı. Aksi takdirde projede sorunlar çıkabilir.

4- Değerlendirmeden sonra herkes sorumlu olduğu görev için yapacakları işlerin son halini grup üyelerine sunacak, projeyi sekteye uğratabilecek durumların hepsini göz önünde bulunduracaksınız. Fikir alışverişi esnasında her grup üyesi, grup arkadaşları tarafından değerlendirilip, projenin son haline ulaşılacaktır.

5- Çıkarımları elde ettikten sonra verilerin hepsi ortak bir paydada toplanacak ve nihayetinde ürün ortaya çıkmış olacak. En sonunda da projeler TÜBİTAK'a anlatılıp rapor halinde sunulacaktır.

#### Çevre Mühendisi:

Senin görevin aşağıdaki soruları cevaplamaktır.

Sera etkisi nedir? Sera gazları nelerdir? Sera etkisi küresel ısınmayı nasıl etkiler? İnsanların hangi

faaliyetleri küresel ısınmayı etkiler? Hava kirliliğini önlemek için alınabilecek önlemler nelerdir? Aşağıdaki kaynaklardan faydalanınız.

[http://cevremuhendisligi.org/index.php?option=com\\_content&view=article&id=20:sera-etkisi-ve-kuresel-isinma&catid=4:bunlari-biliyormusunuz&Itemid=7](http://cevremuhendisligi.org/index.php?option=com_content&view=article&id=20:sera-etkisi-ve-kuresel-isinma&catid=4:bunlari-biliyormusunuz&Itemid=7)  
<http://www.bilimgenc.tubitak.gov.tr/video/sera-etkisi>  
<https://vimeo.com/122154666>  
[https://books.google.com.tr/books?id=P8oYnjpwZR8C&pg=PA155&lpg=PA155&dq=ingiltere%27nin+sular+alt%C4%B1nda+kalmas%C4%B1&source=bl&ots=MRmm2Cfb9m&sig=9NuhZpYMhFFT3ocIJ2kEUcHT\\_k&hl=tr&sa=X&ved=0CFEQ6AEwCWoVChMliu9gvfVyAIVRYgsCh1aDAYr#v=onepage&q=ingiltere'nin%20sular%20alt%C4%B1nda%20kalmas%C4%B1&f=false](https://books.google.com.tr/books?id=P8oYnjpwZR8C&pg=PA155&lpg=PA155&dq=ingiltere%27nin+sular+alt%C4%B1nda+kalmas%C4%B1&source=bl&ots=MRmm2Cfb9m&sig=9NuhZpYMhFFT3ocIJ2kEUcHT_k&hl=tr&sa=X&ved=0CFEQ6AEwCWoVChMliu9gvfVyAIVRYgsCh1aDAYr#v=onepage&q=ingiltere'nin%20sular%20alt%C4%B1nda%20kalmas%C4%B1&f=false)

#### **Meteoroloji Mühendisi:**

Senin görevin aşağıdaki verilere ulaşmaktır.

Yukarıları ilişkin 1880-1980 yılları arasındaki Dünyadaki sıcaklık artışını veren verilere ulaşınız.

[http://www.emo.org.tr/ekler/4e17d99a1e885b3\\_ek.pdf?dergi=486](http://www.emo.org.tr/ekler/4e17d99a1e885b3_ek.pdf?dergi=486)  
<http://www.mgm.gov.tr/cocuklar/kitapmeteoroloji.aspx?s=kureselisinma>  
<http://www.mgm.gov.tr/files/iklim/iklimetkileri.pdf>

#### **İstatistikçi:**

Senin görevin aşağıdaki görevleri yerine getirmektir.

Problem durumu ile ilgili bilgi toplayıp, örnekleme planı hazırlayınız. Toplanan bilgileri sınıflandırınız ve aralarındaki ilişkiyi belirleyip, bilgileri tablolara, grafiklere işleyiniz. Problemin çözümüne ilişkin excel programından faydalanınız.

Aşağıdaki kaynaklardan faydalanınız.

<http://www.mgm.gov.tr/cocuklar/kitapmeteoroloji.aspx?s=kureselisinma>  
<http://www.uzmantv.com/konu/excel-ile-hesaplama>  
<http://www.cerezforum.net/konu/matematikte-tablo-ve-grafik-nedir.53314/>

#### **Matematik Mühendisi:**

Senin görevin aşağıdaki görevleri yerine getirmektir.

Probleme dayalı toplanan veriler ışığında matematiksel modelleri kurunuz, çözünüz ve yorumlayınız.

Problemin çözümü için yöntemler geliştiriniz.

Aşağıdaki kaynaklardan faydalanınız.

<http://bilgiyelpazesi.com/egitim ogretim/konu anlatimli dersler/matematik dersi ile ilgili konu anlatimlar/logaritma cesitleri ozellikleri.asp>  
<http://www.slideserve.com/courtney/matematiksel-modelleme>

#### **KAYNAKLAR:**

<http://www.bilimgenc.tubitak.gov.tr/video/sera-etkisi>  
<https://vimeo.com/2316052>  
<https://vimeo.com/122154666>  
<http://www.mgm.gov.tr/cocuklar/kitapmeteoroloji.aspx?s=kureselisinma>  
[http://cevremuhendisligi.org/index.php?option=com\\_content&view=article&id=20:sera-etkisi-ve-kuresel-isinma&catid=4:bunlari-biliyormusunuz&Itemid=7](http://cevremuhendisligi.org/index.php?option=com_content&view=article&id=20:sera-etkisi-ve-kuresel-isinma&catid=4:bunlari-biliyormusunuz&Itemid=7)  
<http://www.mgm.gov.tr/files/iklim/iklimetkileri.pdf>  
[https://books.google.com.tr/books?id=P8oYnjpwZR8C&pg=PA155&lpg=PA155&dq=ingiltere%27nin+sular+alt%C4%B1nda+kalmas%C4%B1&source=bl&ots=MRmm2Cfb9m&sig=9NuhZpYMhFFT3ocIJ2kEUcHT\\_k&hl=tr&sa=X&ved=0CFEQ6AEwCWoVChMliu9gvfVyAIVRYgsCh1aDAYr#v=onepage&q=ingiltere'nin%20sular%20alt%C4%B1nda%20kalmas%C4%B1&f=false](https://books.google.com.tr/books?id=P8oYnjpwZR8C&pg=PA155&lpg=PA155&dq=ingiltere%27nin+sular+alt%C4%B1nda+kalmas%C4%B1&source=bl&ots=MRmm2Cfb9m&sig=9NuhZpYMhFFT3ocIJ2kEUcHT_k&hl=tr&sa=X&ved=0CFEQ6AEwCWoVChMliu9gvfVyAIVRYgsCh1aDAYr#v=onepage&q=ingiltere'nin%20sular%20alt%C4%B1nda%20kalmas%C4%B1&f=false)  
<http://www.uzmantv.com/konu/excel-ile-hesaplama>  
<http://www.cerezforum.net/konu/matematikte-tablo-ve-grafik-nedir.53314/>  
<http://bilgiyelpazesi.com/egitim ogretim/konu anlatimli dersler/matematik dersi ile ilgili konu anlatimlar/logaritma cesitleri ozellikleri.asp>  
<http://www.slideserve.com/courtney/matematiksel-modelleme>

**SONUÇ**

Günümüzde tüm Dünya’da şehirleşme hareketleri, kırsal kesimden olan göçler ile birlikte hızlanmakta, nüfus yoğunluğunun aşırı bir şekilde artması ve değişen yaşam standartları sonucu da daha çok sanayi üretimine ihtiyaç duyulmaktadır. Bunların sonucunda da artan şehirleşme, özellikle sanayi ve yerleşim bölgelerinden çıkan sera gazları ile çevre ve atmosferin büyük miktarda kirlenmekte ve küresel ölçekte havanın ısınma eğilimi yükselmektedir. Böylece, canlı küreden (biyosferden) yukarı atmosfere (stratosfere) kadar olan kısım başta olmak üzere, günümüzde dünya atmosferinin kirlenmesi giderek artmaktadır. Bütün bunlar, doğayı tahrip ederek kentlerin iklimini değiştirmek ile birlikte su, kara ve havadaki yaşamı tümüyle tehdit eden çevre problemlerini de beraberinde getirmektedir.

Bu proje sonunda günümüz şartlarında, sera gazları, atmosferin sera etkisi, sera etkisini önleme yolları, günümüzde sera etkisine bağlı iklimde gözlenen değişimler, tahmin ve beklentiler gibi konuların önemi vurgulanmıştır. Herkes sorumlu olduğu görev hakkında bilgi edinebilmek için araştırma yapmış ya da konuyla ilgili diğer uzmanlara sorular sorarak bilgiler edinmiş bulunmaktasınız.

Bu verilere ilişkin bir model oluşturdunuz. Dünyanın sıcaklığı 1860’daki değerlerin 7 ° C üstünde olduğu yıl verilere dayanılarak tahmin etmiş bulunmaktasınız.

Gerçekten böyle bir problemin gerçekleşme durumunu ve eğer gerçekleşirse alınabilecek önlemleri grup üyeleri çalışmalarını sonucu görmüştür.

Ortaklarla iş yürütmenin zorluğunu ancak planlı ve düzenli şekilde olayların gitmesiyle işlerin eğlenceli ve başarılı bir şekilde ilerleyeceğini öğrenmiş bulunmaktasınız.

Genellikle fikirler tek başına olunca düzgün işler ancak işin içine farklı kişilerden de düşünceler gelince işler biraz karışır. Diğer taraftan da fikirler paylaşılmazsa, etkilenme olmazsa; yaratıcılık, çekicilik ve inandırıcılık olmaz. Sonuçta herkes aynı fikir üzerinde birleşirse de ortaya çok iyi bir ürün çıkar. Artık siz bunların tamamını biliyorsunuz...

**DEĞERLENDİRME**

Değerlendirme işlemi gerçekleştirilirken hem bireysel hem de grup değerlendirilmesi yapılacaktır.

	<b>Zayıf(1)</b>	<b>Orta(2)</b>	<b>İyi(3)</b>	<b>Puan</b>
<b>Verilen kaynaklardan yararlanma</b>	Verilen kaynaklardan yararlanılmamış.	Verilen kaynaklardan yeterli düzeyde yararlanmamış.	Verilen kaynaklardan yararlanılmış.	
<b>İnternette ve bilgisayar programlarında faydalanma</b>	İnternette ve bilgisayar programlarından hiç faydalanılmamış.	İnternette ve bilgisayar programları kullanılmış ancak yeterli düzeyde değil.	İnternette ve bilgisayar programlarından yeterli düzeyde faydalanılmış.	
<b>Grafik çizme ve tablo oluşturma</b>	Grafik çizilmemiş, tablo oluşturulmamıştır.	Grafik çizimi ve tablo oluşumu yanlış yapılmıştır.	Grafik ve tablolar doğru olarak oluşturulmuştur.	
<b>Matematiksel modelleme oluşturma</b>	Model oluşturulmamış.	Doğru şekilde model oluşturulmamış.	Modellemeler doğru bir şekilde oluşturulmuş.	
<b>İş birlikli çalışma</b>	Grup üyeleri birbirinden bağımsız hareket etmiştir.	İş birlikli çalışma tam anlamıyla yerine getirilmemiştir.	Grup üyeleri arasında tam bir iş birliği gerçekleşmiştir.	
<b>Bireysel sorumlulukları yerine getirme</b>	Bireysel sorumlulukları yerine getirmemiştir.	Bireysel sorumlulukları eksik olarak yerine getirmiştir.	Her birey üzerine düşen sorumlulukları eksiksiz olarak yerine getirmiştir.	
<b>Projenin gerçek hayata yansımaları</b>	Projenin gerçek hayatta olma olasılığı yok gibi.	Projenin gerçek hayata uygulanabilirliği yüksek.	Proje bire bir gerçek hayatla örtüşüyor.	
<b>Sunum</b>	Hazırlanmış ama çalışılmamış	Hazırlanmış, orta seviyede anlatılmış, ses tonu yetersiz, zamanı	İyi hazırlanmış, kurallarına uyulmuş, ses tonu yeterli	

		iyi kullanamamış.	düzeyde, zamanı iyi kullanmış.	
<b>Puan Aralığı</b>	<b>8-13</b>	<b>14-19</b>	<b>20-24</b>	
<b>Başarı Değerlendirmesi</b>	Başarısız	Orta Düzeyde Başarılı	Başarılı	
<b>Öneriler</b>	Çıkılmaz sokak! Yanlış yol! Başa dön! Üzülme ☹	Proje sürecini gözden geçir. Eksiklikleri tamamla. Bu kötü değil, çıkışı olan yoldasın. ;)	Tebrikler ☺ Projeyi başarılı bir şekilde tamamladın! Tam bir proje uzmanı!	

# Farklı koşullardaki hava–su–hava kaynaklı ısı pompasının farklı soğutucu akışkanlarla termodinamik analizi

Erdoğan ŞİMŞEK<sup>1</sup>, İbrahim KARAÇAYLI<sup>2,\*</sup>, İsmail MUTLU<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Çukurova Üniversitesi Adana Meslek Yüksekokulu Elektrik ve Enerji Bölümü, Adana.

<sup>2</sup>Ege Üniversitesi Ege Meslek Yüksekokulu İklimlendirme ve Soğutma Teknolojisi Programı, İzmir.

<sup>3</sup>Balikesir Üniversitesi Edremit Meslek Yüksekokulu Elektrikli Cihaz Teknolojisi Programı, Balıkesir.

Geliş Tarihi (Recived Date): 14.06.2017

Kabul Tarihi (Accepted Date): 14.10.2017

## Özet

Isı pompaları ters Carnot çevrimine dayanır ve bir ortamı ısıtmak veya soğutmak için kullanılabilir. Bu çalışmada hava–su–hava kaynaklı bir ısı pompası kullanılmıştır. Buhar sıkıştırma soğutma çevrimi olarak da bilinen ısı pompası, düşük sıcaklıktaki bir havadan ısı çeker ve bu ısı, sulu yoğuşturucuda soğutma suyuna aktarılır. Sulu yoğuşturucuda ısınan su, fanlı serpantinden geçirilerek havanın ısıtılması sağlanır. Bu çalışmanın amacı havadan suya ve fanlı serpantin ünitesinde sudan tekrar havaya ısı geçişi sağlayan ısı pompasının enerji (termodinamik) analizini yapmaktır. Bu çalışmada çevrimde R134a, R422D (Mod52) ve R417A (Mod29) soğutucu gazlar kullanılmış ve yüksek, orta ve alçak basınç altında farklı soğutma suyu debileri için ölçümler yapılmıştır.

**Anahtar kelimeler:** Buhar sıkıştırma soğutma çevrimi, ısı pompası, enerji analizi.

## Thermodynamic analysis of air–water–air source heat pumps under varied conditions for different refrigerants

### Abstract

Heat pumps are based on the reverse Carnot cycle and can be used to heat or cool an environment. In this study, air–water–air source heat pump is used. Heat pump, also known as vapor compression refrigeration cycle, absorbs heat from low temperature air

\* İbrahim KARAÇAYLI, ibrahim.karacayli@ege.edu.tr, <http://orcid.org/0000-0002-4459-1450>

Erdoğan ŞİMŞEK, esimsek@cu.edu.tr, <http://orcid.org/0000-0001-8330-1842>

İsmail MUTLU, imutlu@balikesir.edu.tr, <http://orcid.org/0000-0002-0220-3974>

*and this heat transferred to cooling water in condenser. Water that heated in condenser is passed through a fan coil to warm up the air. The aim of this study is to perform an energy (thermodynamic) analysis of heat pump that provides heat transfer from air to water and from water to air again in the fan coil unit. In this study, R134a, R422d (Mod52) and R417a (Mod29) are used as refrigerant in the cycle and measurements were made for different cooling water flow rates under high, moderate and low pressures.*

**Keywords:** *Vapor-compression refrigeration system, heat pump, energy analysis.*

## 1. Giriş

Konutların ısıtılması veya soğutulması amacıyla ısı pompalarının tercih edilmesi gün geçtikçe artmaktadır. Isı pompası sisteminin konut ısıtılmasında kullanılması hem ekonomik bir kazanç hem de doğal kaynakların korunması ve çevre kirliliğinin azaltılması bakımından önemlidir [1].

Günümüzde buhar sıkıştırımlı soğutma çevrimleri, en sık kullanılan soğutma aracı haline gelmiştir [2]. Buhar sıkıştırımlı soğutma çevrimi, dört temel elemandan meydana gelir. Bunlar; buharlaştırıcı (evaporatör), kompresör, yoğuşturucu (kondenser) ve genleşme elemanıdır [3]. Çevrimin teorik olarak gerçekleşmesi için bu elemanların tümüne ihtiyaç vardır [4]. Ancak uygulamada sistemin emniyetli çalışması, aksaklıkların önlenmesi için de yardımcı elemanlar kullanılmaktadır [5].

Isı pompası çevrimi, buhar sıkıştırımlı soğutma çevriminin tersi olarak bilinir [3]. Bu çevrimde dolaşan soğutucu akışkan, buharlaştırıcı ünitesinde düşük basınçta bulunup ısı kaynağından ısıyı çekerek buharlaşır. Düşük basınçta buhar fazındaki soğutucu akışkan, kompresörde sıkıştırılarak yüksek basınçta yoğuşturucu ünitesine gönderilir. Burada ısıtılmak istenen ortama ısını bırakarak yoğuşan soğutucu akışkan, genleşme elemanına gider. Akış kontrol elemanı olan genleşme elemanında soğutucu akışkan, buharlaştırıcı basıncına kısılır [2-6].

Berntsson [7], endüstriyel ve konutlardaki ısı pompalarının ısı kaynakları çeşitlerini ve ısı kaynağının seçimi ile ilgili bazı çevresel hususları vurgulamıştır. Ancak çalışmalarında ısı pompası işlevi gösteren klima sistemleri hariç tutulmuş ve ısı pompası tasarımında dikkate alınması gereken parametreleri belirtmiştir. İsveç'teki küçük bir ısı pompası için ısı kaynaklarını dış ortam havası, egzoz havası, göl ya da nehir suyu, toprak, kaya olmak üzere beş farklı grupta ele almıştır. Son olarak da ısı kaynağı sıcaklığının ekonomi üzerindeki etkisini sunmuştur.

Çoşkun [8], sürekli rejimde farklı soğutucu akışkanlar için hava-su kaynaklı mekanik buhar sıkıştırımlı ısı pompası sisteminin performans özelliklerini incelemiştir. Isı pompasının tüm bileşenlerinin basit matematik modellerini oluşturarak sistemin simülasyonunu gerçekleştirmiştir. Oluşturduğu program sayesinde Freon-12, 134a, 22 ve 404a soğutucu akışkanları için sistemin hava, su, debi ve sıcaklıkları gibi değişen özelliklerine karşılık sistemin performansının nasıl değiştiğini gözlemlemiştir.

Özgener ve ark. [9], seralarda kullanılmak üzere güneş enerjisi destekli bir toprak kaynaklı ısı pompasını, ısıtma sisteminin performans özelliklerini araştırmıştır. Bunun

için tasarladıkları sistemde elde ettikleri deneysel verilerin ortalamalarını kullanarak ısı pompasının tüm bileşenlerindeki ekserji transferi ve yıkımını belirlemiştir. Sistem bileşenlerinin bireysel performanslarının değerlendirilmesi ve iş yapabilme potansiyellerinin artırılmasına imkân vermek için ısı pompası bileşenlerinin ekserji verimlerini hesaplamıştır.

Dikici ve ark. [10], Elazığ ili iklim şartlarında konut ısıtmasında kullanılabilirliğini deneysel olarak araştırmak amacıyla boş bir odanın ısıtılması için deney seti kurmuştur. Enerji sistemlerin tasarlanması ve sistemin optimizasyonu için enerji ve ekserji analizi yapılması gerektiğini vurgulamışlardır. 2002 ve 2003 yıllarında ısıtma amacıyla Aralık ayından Şubat ayına kadar yaptıkları deneylerde elde ettikleri değerleri kullanarak sistemin performans katsayısı, enerji analizi, ekserji analizi ve ekonomi analizleri yapmışlardır.

Alkan ve ark. [11], Isparta ili şartlarında mahal ısıtması için toprak kaynaklı bir ısı pompası sistemini, farklı evaporatör ve kondenser sıcaklıkları için R22 ve alternatifleri olan R404A, R410A, R407C, R134a ve R600 gibi soğutucu akışkanlarla karşılaştırarak termodinamik açıdan incelemiştir. Sistemin birinci ve ikinci kanun analizleri yapılarak verim değerleri karşılaştırmalı olarak verilmiş olup sistemin kondenser ve evaporatör sıcaklıklarıyla COP, ekserji verimi ve tersinmezlik gibi performans parametrelerinin değişimlerini belirlemek için parametrik çalışma yapıp sonuçlarını da grafikler halinde vermişlerdir. Elde ettikleri sonuca dayanarak R600 akışkanının diğer alternatifler arasında en iyi performansa sahip olduğu tespit edilmiş ve R600 akışkanını sırasıyla R22 ve R134a'nın takip ettiğini de belirtmişler.

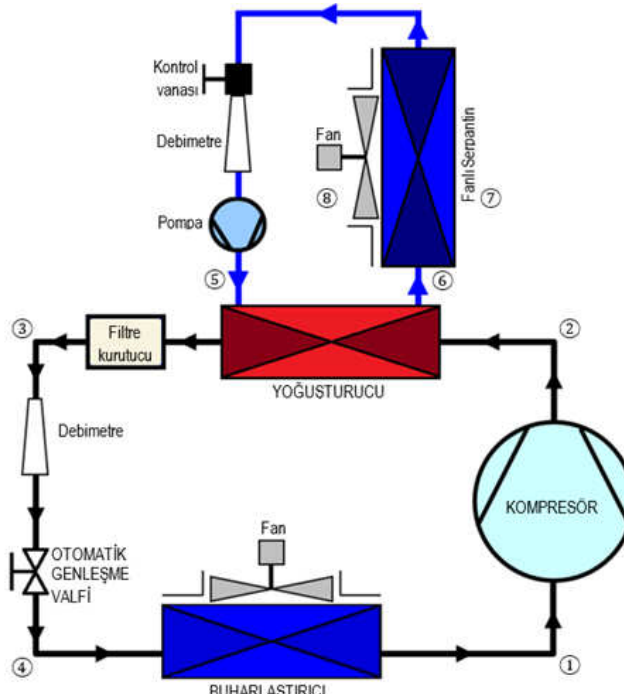
Töre ve ark. [12], küçük bir odaya soğutma durumunda çalışan, içerisinde soğutucu akışkan olarak R134a'nın kullanıldığı ısı pompası monte etmiş ve 25°C ile 30°C arası değişken dış hava sıcaklıklarında deneyleri üç keke tekrar etmişlerdir. Gerekli noktalardaki sıcaklık, basınç değerleri ile kompresörün, iç ünite ve dış ünite fanlarının çektiği elektrik akımlarını ölçmüşlerdir. Geliştirdikleri bir bilgisayar programı yardımıyla kompresörün çektiği enerji miktarını, iç ünitenin soğutma kapasitesini, dış ünitenin çevreye ısı atma kapasitesini, soğutma durumunda çalışan ısı pompasının soğutma tesir katsayısını, kompresör giriş ve çıkış basınçlarının dış hava sıcaklığına göre değişimini incelemiştir. Dış hava sıcaklığının artması ile kompresörün çektiği gücün arttığını ve iç ünitenin kapasitesi ile soğutma tesir katsayısının azaldığını tespit etmişlerdir.

Laboratuvar ortamında R134a soğutucu akışkanla çalışan bir hava – su – hava kaynaklı ısı pompası deney düzeneği kurulmuştur. Bu çalışmada, deney düzeneği yüksek, orta ve alçak basınç değerlerinde 200, 300 ve 400 l/h soğutma su debilerinde çalıştırılmıştır. Ayrıca soğutucu akışkan olarak R422D ve R417A kullanılarak tüm deneyler tekrarlanmıştır. Elde edilen değerler kullanılarak ısı pompasının hem ısıtma hem de soğutma performansının belirlenebilmesi için termodinamiğin birinci yasa (enerji korunumu) analizi yapılmıştır. Isı pompasının tasarımında önemli bir araç olan termodinamiğin birinci yasa analizi, sistemin optimizasyonu için yeterli değildir. Bunun için termodinamiğin ikinci yasa (ekserji) analizinin yapılması zorunludur. Bu nedenle bir sonraki çalışmada su debileri azar azar değiştirilerek daha sık yapılacak olan deneylerden elde edilen verileri kullanarak ekserji analizinin yapılması düşünülmektedir.

## 2. Deneysel çalışmalar

### 2.1. Deney düzeneği

Buhar sıkıştırımlı soğutma çevrimine göre çalışan hava–su–hava kaynaklı ısı pompası Şekil 1’de gösterilmiştir. Isı pompasında düşük basınçtaki soğutucu akışkan, buharlaştırıcıda buharlaşarak düşük sıcaklıktaki bir havadan ısı çeker. Böylece havayı soğutmuş olur. Buharlaştırıcı çıkışında kızgın buhar fazına gelen soğutucu akışkan, kompresörde sıkıştırılarak basıncı ve sıcaklığı artmış bir şekilde yoğusturucuya gönderilir. Sulu yoğusturucuda yüksek basınçtaki soğutucu akışkan, soğutma suyuna ısınıp aktarır ve yoğunlaşır. Sulu yoğusturucuda ısınan su, pompa yardımıyla fanlı serpentine gönderilir. Fanlı serpantinden geçen sıcak su, ısınıp dışarı atarak havanın ısıtılmasını sağlar.



Şekil 1. Hava–su–hava kaynaklı ısı pompasının bileşenleri ve çalışma prensibi.

Deney düzeneğimizde ısı pompasını meydana getiren elemanların özellikleri Tablo 1’de gösterilmiştir.

Tablo 1. Hava–su–hava kaynaklı ısı pompasının bileşenleri ve özellikleri.

Malzemenin adı	Özelliği
Hermetik kompresör	Embraco FF 8.5 HBK
Su soğutmalı yoğusturucu	Koaksiyonel kondenser (1kW)
Buharlaştırıcı fanı	ELCO Ø250 mm
Buharlaştırıcı serpantin	Karyer KTK 250 W, 1.7 m <sup>2</sup>
Davlumbazlı su soğutma aparey	Karyer KTK 186 W
Genleşme valfi	Honeywell AEL-222210 Otomatik genişleme valfi
Filtre kurutucu	GMC SC052S



## 2.2. Ölçme ve kaydetme

Soğutma çevriminde dolaşan soğutucu akışkanın, sulu kondenserde dolaşan suyun ve fanlı serpantinde ısıtılan havanın sıcaklıklarını ölçmek üzere toplam sekiz adet dijital termometre kullanılmıştır. Soğutucu akışkanın sıcaklıklarının ölçülmesi için sıcaklık sensörleri, sırasıyla buharlaştırıcı çıkışına ( $t_1$ ), kompresör çıkışına ( $t_2$ ), sulu kondenser çıkışına ( $t_3$ ) ve buharlaştırıcı girişine ( $t_4$ ) yerleştirilmiştir. Sulu yoğuşturucuda dolaşan suyun da yoğuşturucuya giriş ( $t_5$ ) ve çıkış ( $t_6$ ) sıcaklıkları ile fanlı serpantine giren ( $t_8$ ) ve çıkan ( $t_7$ ) havanın da kuru termometre sıcaklıklarının ölçülmesi için bu sensörler kullanılmıştır.

Isı pompası deney düzeneğinde, ısı alışverişinin gerçekleştiği soğutucu akışkanın kütsel debisi, akış sensörü ile ölçülmüştür. Su soğutmalı kondenserde dolaşan suyun hacimsel debisi, kontrol vanası ile değiştirilebilmiş ve debi değeri, debimetre yardımıyla kaydedilmiştir. Deney düzeneğinde kullanılan ölçüm aletleri ve bunların özellikleri Tablo 2’de gösterilmiştir.

Tablo 2. Hava–su–hava kaynaklı ısı pompasında kullanılan ölçü aletleri ve özellikleri.

Ölçü Aleti	Özelliği
Alçak basınç (vakum) göstergesi	Danfoss (-1/+10 bar)
Yüksek basınç göstergesi	Danfoss (0/+30 bar)
8 noktadan sıcaklık ölçen dijital termometre	Delta DOP-B03s211
Akış sensörü (soğutucu akışkan)	Saginomiya ELK (türbin tipi)
Su debimetresi	Analog rotametre tipi, 40 – 400 l/h

Bu çalışmada hem buharlaştırıcının havayı soğutması, hem de fanlı serpantinin havayı ısıtması amacıyla R134a, R422D (Mod52) ve R417A (Mod29) soğutucu akışkanlarıyla yüksek, orta ve alçak basınç değerlerinde 200, 300 ve 400 l/h soğutma su debileri için deneyler tekrarlanmıştır. Ölçülen veriler kullanılarak termodinamiğin birinci yasası (birinci kanun), soğutma çevrimini oluşturan tüm elemanlara ve tüm sisteme uygulanarak ısı pompasının enerji analizi yapılmıştır.

## 3. Termodinamik analiz

Düşük basınçtaki soğutucu akışkanın buharlaştırıcıda kendisinden daha yüksek sıcaklıkta bulunan çevre ortamdan çektiği ısı miktarı, soğutucu akışkanın kütsel debisi ile entalpi değişiminin çarpımına eşittir [4, 13].

$$\dot{Q}_b = \dot{m}_R (h_1 - h_4) \quad (1)$$

Burada  $\dot{m}_R$  soğutucu akışkanın kütsel debisi, birimi g/s ve  $h_1$  ile  $h_4$  sırasıyla buharlaştırıcı çıkış ve girişindeki soğutucu akışkanın entalpileri olup birimleri kJ/kg’dır. Soğutucu akışkanın entalpileri *Chemours Refrigerant Expert 1.0* yazılımıyla sıcaklık ve basınç değerleri girilerek hesaplanmıştır [14]. Hesaplama sonucunda buharlaştırıcının çevreden çektiği ısı  $\dot{Q}_b$ , W cinsinden bulunur.

Buharlaştırıcıda buharlaşan düşük basınçtaki kızgın buhar fazındaki soğutucu akışkan, kompresör tarafından emilerek yoğuşturucu basıncına sıkıştırılır. Kompresörün teorik

olarak yaptığı sıkıştırma işi de soğutucu akışkanın kütleli debisi ile sıkıştırma esnasındaki entalpi değişiminin çarpımına eşittir [4, 13].

$$\dot{W}_k = \dot{m}_R(h_2 - h_1) \quad (2)$$

Burada  $h_1$  ile  $h_2$  sırasıyla kompresör giriş ve çıkışındaki soğutucu akışkanın entalpileri olup birimleri  $kJ/kg$ 'dır.

Isı pompası düzeneğinde bulunan ampermetre ile voltmetre yardımıyla kompresörün çektiği akım  $I_k$ , ve elektrik şebekesinin potansiyel farkı  $V$ , değerleri kullanılarak kompresörün ısı pompası sisteminde harcadığı elektrik enerjisi değeri, aşağıdaki formül ile hesaplanabilir [13].

$$P_{el} = V \cdot I_k \cdot \cos\phi \quad (3)$$

Burada  $\cos\phi$  kompresör güç katsayısıdır. Embraco FF 8.5 HBK kompresör için güç katsayısı 0.78'dir. Hesaplama sonucunda elektrik güç girdisi  $P_{el}$ ,  $W$  cinsinden bulunur.

Kompresörde basıncı arttırılan yüksek sıcaklıktaki kızgın buhar fazında bulunan soğutucu akışkan, sulu kondenserde ısını suya atar. Yoğuşturucuda ısı atılmasıyla birlikte sabit basınçta soğutucu akışkan, yoğuşacak ve sıcaklığı düşecektir. Buradaki hal değişimi esnasında dışarı atılan ısı, entalpi değişimi ile hesaplanır [4, 13];

$$\dot{Q}_y = \dot{m}_R(h_2 - h_3) \quad (4)$$

Burada  $h_2$  ile  $h_3$  sırasıyla yoğuşturucu giriş ve çıkışındaki soğutucu akışkanın entalpileri olup birimleri  $kJ/kg$ 'dır.

Sıcaklığı değişen suyun yoğunluğu aşağıdaki bağıntıyla hesaplanır.

$$\rho = \frac{1000}{1.0002 + 0.0438(T/100)^{1.92}} \quad (5)$$

Burada  $\rho$  suyun yoğunluğu, birimi  $kg/m^3$  ve  $T$  yoğuşturucudan ısı çeken suyun ortalama sıcaklığı olup birimi  $^{\circ}C$ 'dir. Bu bağıntı su sıcaklığının  $0^{\circ}C$  ile  $100^{\circ}C$  değerleri için geçerlidir [15].

Yoğuşturucudan su tarafından çekilen ısı miktarı, termodinamiğin birinci kanuna göre iş etkileşiminin olmadığı, durgun ve sabit hacimli bir sistem için aşağıdaki formül ile bulunur [4, 13].

$$\dot{Q}_{su} = \dot{m}_{su}\Delta h_{su} = \rho_{su}\dot{V}_{su}c_{p,su}(t_6 - t_5) \quad (6)$$

Burada  $\rho_{su}$ , suyun yoğunluğu, birimi  $kg/m^3$ ;  $\dot{V}_{su}$ , yoğuşturucuda dolaşan suyun hacimsel debisi, birimi  $m^3/s$ ; ve  $t_5$  ile  $t_6$  sırasıyla suyun yoğuşturucuya giriş ve çıkış sıcaklıkları olup, birimleri  $^{\circ}C$ 'dir.  $c_{p,su}$  suyun ortalama özgül ısısıdır ve yapılacak hesaplamalarda  $4187 J/kg^{\circ}C$  olarak sabit kabul edilmiştir. Hesaplama sonucunda suya transfer edilen ısı  $\dot{Q}_{su}$ ,  $W$  cinsinden bulunur.

Sulu kondenserde ısınan su, fanlı serpantine gelerek havayı ısıtır. Havaya atılan ısı miktarı, entalpi değişimiyle bulunur [4, 13].

$$\dot{Q}_{hava} = \dot{m}_{hava}(h_8 - h_7) \quad (7)$$

Burada  $\dot{m}_{hava}$  havanın kütleli debisi, birimi  $kg/m^3$  ve  $h_7$  ile  $h_8$  sırasıyla fanlı serpantin çıkış ve girişindeki havanın entalpileri olup birimleri,  $kJ/kg$ 'dır. Havanın entalpisinin hesaplanması için serpantin giriş ve çıkışındaki havanın kuru termometre sıcaklığı ile izafi (bağıl) nemi ölçülmüştür. Bu değerleri kullanarak havanın birim kuru hava kütlesi için entalpisi [4, 16, 17];

$$h = 1.005 \cdot T + \omega(2501.3 + 1.82 \cdot T) \quad (8)$$

Burada  $T$ , °C cinsinden hava sıcaklığıdır ve  $\omega$  ise özgül nem ve birimi  $kJ/kg$ 'dır.

Özgül nem; birim kuru hava kütlelerinin içinde bulunan su buharı miktarı olup aşağıdaki bağıntı ile hesaplanır [4, 16, 17];

$$\omega = \frac{0.622 \phi P_{doy,T}}{P - \phi P_{doy,T}} \quad (9)$$

Burada  $\phi$  havanın bağıl nemi,  $P$  atmosfer basıncını ve  $P_{doy,T}$  ise  $T$  sıcaklığındaki suyun doyma basıncıdır. Atmosfer basıncı;  $P = 101.325 kPa$  alınmıştır. Suyun doyma basıncı ise aşağıdaki bağıntı yardımıyla bulunur [15].

$$P_{doy,T} = [0.782 + 2.962(T/100) + 6.290(T/100)^{2.325}]^2 \quad (10)$$

Isı pompaları hem ısıtma amaçlı hem de soğutma amaçlı kullanılmaktadır. Isı pompasının ısıl etkinliği ( $COP$ ) hem ısıtma için hem de soğutma için ayrı ayrı hesaplanır. Teorik olarak ısı pompasının teorik ısıtma ( $COP_I$ ) ve soğutma ( $COP_S$ ) etkinlik katsayıları [4, 13];

$$COP_I = \frac{\dot{Q}_y}{\dot{W}_k} = \frac{h_2 - h_3}{h_2 - h_1} \quad (11)$$

ve

$$COP_S = \frac{\dot{Q}_b}{\dot{W}_k} = \frac{h_1 - h_4}{h_2 - h_1} \quad (12)$$

denklemleri ile hesaplanır. Burada  $\dot{Q}_y$ ,  $\dot{Q}_b$  ve  $\dot{W}_k$  değerleri sırasıyla (4), (1) ve (2) numaralı denklemler yardımıyla hesaplanır. Tüm sistemin gerçek etkinlik katsayısı için ise (2) numaralı eşitlikte belirtilen kompresörün net sıkıştırma işi yerine (3) numaralı eşitlikte belirtilen elektriksel güç girdisi kullanılmalıdır.

#### 4. Sonuçlar ve tartışma

Su soğutmalı yoğuşturucuda su debileri 200, 300 ve 400 l/h olarak yüksek (A), orta (B) ve alçak (C) basınç değerleri için ayarlanmış ve R134a, R422D ve R417A soğutucu akışkanları için deneyler tekrarlanmıştır. Yüksek basınç çalışma şartlarında, yoğuşturucu basınçları R134a, R422D ve R417A gazları için sırasıyla 9 bar, 12 bar, 11 bar; orta basınç şartlarında sırasıyla 8 bar, 11 bar, 10 bar ve son olarak alçak basınç çalışma şartlarında ise sırasıyla 7 bar, 10 bar ve 9.2 bar olarak ölçülmüştür. R134a, R422D ve R417A gazlarının buharlaştırıcı basınçları (emme basıncı =  $P_L$ ) ile yoğuşturucu basınçlarının (basma basıncı =  $P_H$ ) yüksek, orta ve alçak basınç çalışma şartlarındaki değerleri Tablo 3'te gösterilmiştir.

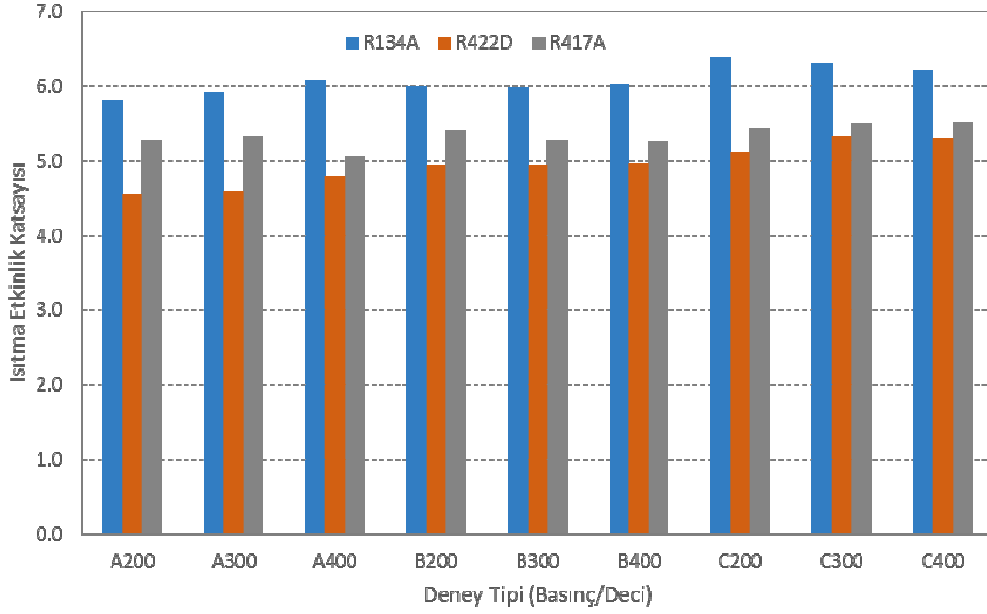
Tablo 3. Soğutucu akışkanların yüksek, orta ve alçak basınç çalışma şartlarındaki emme ve basma basınç değerleri.

Soğutucu Akışkan	Çalışma Basınçları					
	Yüksek Basınç		Orta Basınç		Alçak Basınç	
	$P_L$ (bar)	$P_H$ (bar)	$P_L$ (bar)	$P_H$ (bar)	$P_L$ (bar)	$P_H$ (bar)
R134a	2.5	9	2	8	1	7
R422D	3.2	12	1.8	11	0.9	10
R417A	3	11	2	10	1	9.2

Isı pompası hem ısıtma hem de soğutma amaçlı kullanılabilceği için deneylerden elde edilen sonuçlar hem ısıtma etkinliği için hem de soğutma etkinliği için kullanılabilir. Isı pompasının ısıtma etkinliğini değerlendirmek için fanlı serpantin çıkışındaki havaya aktarılan enerji miktarı dikkate alınmıştır. R134a, R422D ve R417A soğutucu akışkanlarıyla çalışan ısı pompası sistemlerinin her su debisi ve basınç değeri için teorik ısıtma etkinlik katsayılarının değişimi Şekil 2'de verilmiştir.

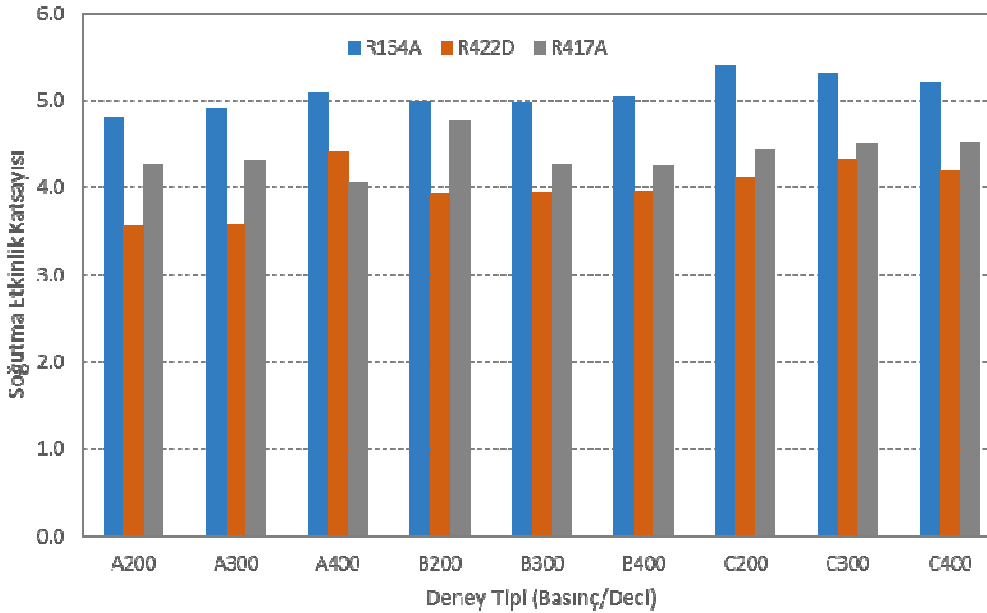
Yapılan hesaplamalarda yüksek basınçta ve 200 l/h su debisiyle çalıştırılan sistemde (A200) soğutucu akışkan olarak R134a kullanıldığında teorik ısıtma etkinlik katsayısı 5.8, R417A kullanıldığında 5.3 ve R422D kullanıldığında ise 4.6 olarak hesaplanmıştır. Su debisi 300 l/h'e çıkarıldığında (A300) teorik ısıtma etkinlik katsayısı R134a ile çalışan ısı pompasında 5.9, R417A ile çalışan ısı pompasında 5.3 ve R422D ile çalışan ısı pompasında ise 4.6 olarak bulunmuştur. Yüksek basınçta çalışan ısı pompasında su debisi 400 l/h iken (A400) teorik ısıtma etkinlik katsayısı R134a için 6.1, R417A için 5.1 ve R422D için ise 4.8 olarak elde edilmiştir.

R134a, R417A ve R422D soğutucu akışkanları orta basınçta 200 l/h su debisiyle (B200) çalıştırıldıklarında teorik ısıtma etkinlik katsayıları sırasıyla 6.0, 5.8 ve 4.9; 300 l/h su debisiyle (B300) çalıştırıldıklarında 6.0, 5.3 ve 4.9; son olarak 400 l/h su debisiyle (B400) çalıştırıldıklarında da 6.0, 5.3 ve 5.0 olarak hesaplanmış. Alçak basınçta çalıştırılan ısı pompasında ise R134a, R417A ve R422D soğutucu akışkanlarının teorik ısıtma etkinlik katsayıları 200 l/h su debisi (C200) için sırasıyla 6.4, 5.4 ve 5.1; 300 l/h su debisi (C300) için sırasıyla 6.3, 5.5 ve 5.3; 400 l/h su debisi (C400) için de sırasıyla 6.2, 5.5 ve 5.2 olarak elde edilmiştir.



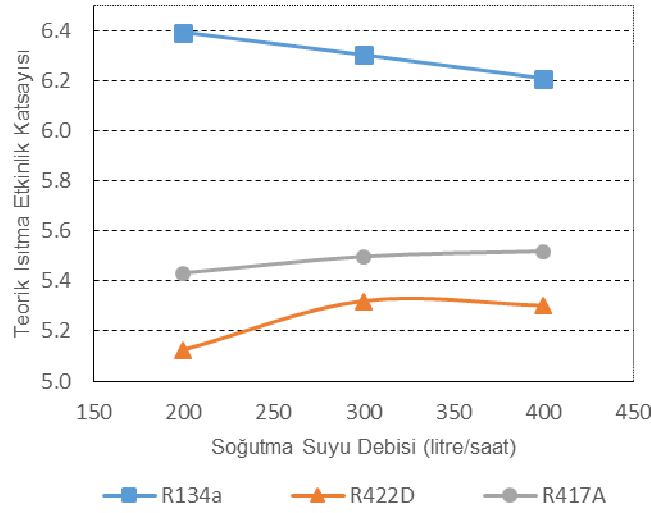
Şekil 2. Farklı soğutucu akışkanlar için değişik su debisi ve basınç değerlerine göre teorik ısıtma etkinlik katsayılarının değişimi.

Isı pompaları, ısıtma için kullanıldığı gibi soğutma amacıyla da kullanılmaktadır. Aynı çevrimin, soğutma maksadıyla çalıştırıldığı düşünülürse buharlaştırıcı ünitesinde havayı soğutma etkisi incelenmelidir. Buna göre R134a, R422D ve R417A soğutucu akışkanlarıyla çalışan ısı pompası sistemlerinin 200, 300 ve 400 l/h su debisi ile alçak, orta ve yüksek basınç değeri için teorik soğutma etkinlik katsayılarının değişimi Şekil 3'te verilmiştir.

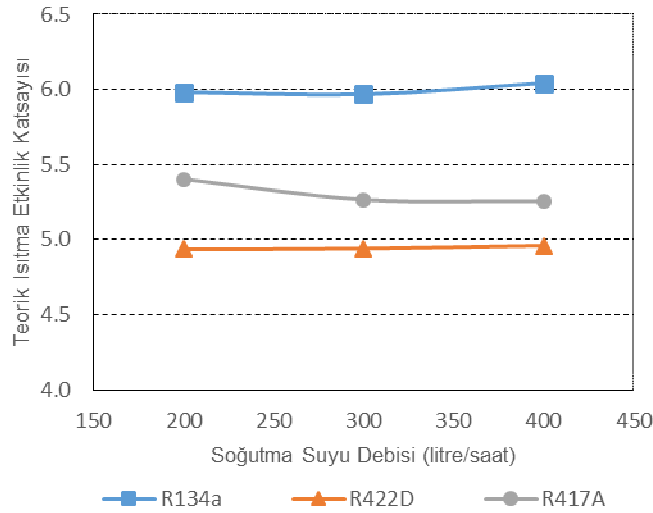


Şekil 3. Farklı soğutucu akışkanlar için değişik su debisi ve basınç değerlerine göre teorik soğutma etkinlik katsayılarının değişimi.

Isıtma etkinlik katsayılarının değişimi ile soğutma etkinlik katsayılarının değişimi benzer olmaktadır. Şekil 4, Şekil 5 ve Şekil 6’da sırasıyla alçak, orta ve yüksek basınç için soğutma su debisinin teorik ısıtma etkinlik katsayısına etkisi gösterilmiştir.

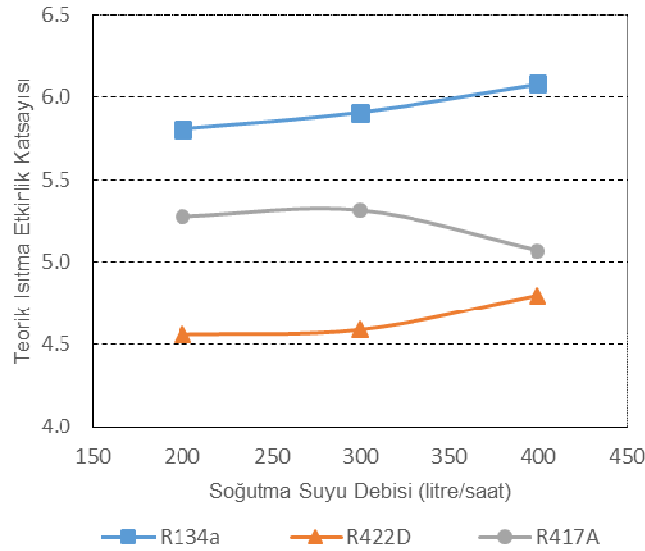


Şekil 4. Alçak basınç altında her soğutucu akışkan için su debisiyle teorik soğutma etkinlik katsayılarının değişimi.

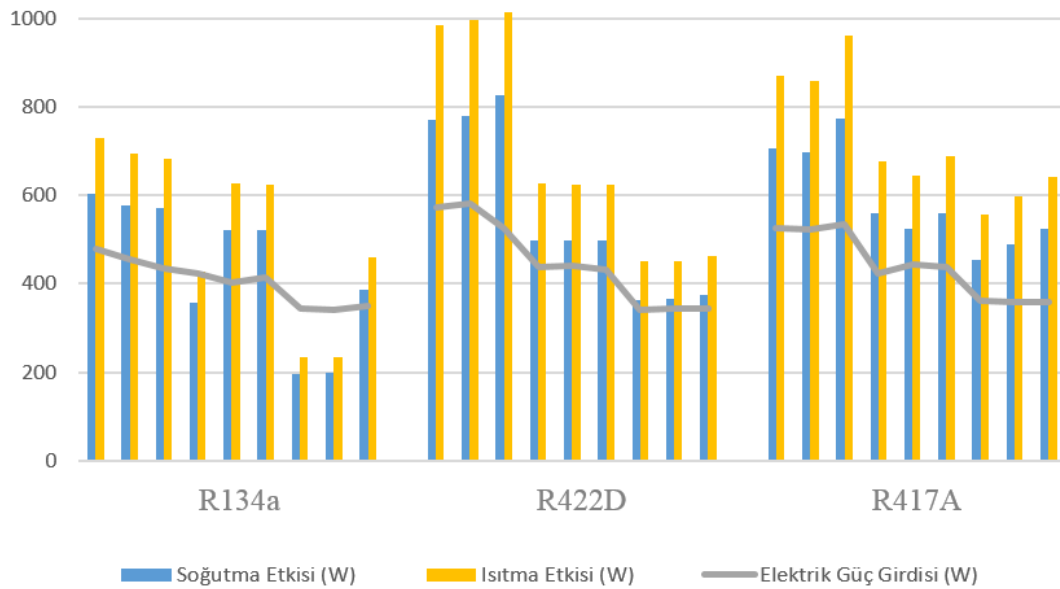


Şekil 5. Orta basınç altında her soğutucu akışkan için su debisiyle teorik soğutma etkinlik katsayılarının değişimi.

Hesaplamalardan elde edilen bulgulara göre, şekillerden de anlaşılabilirdiği gibi, su debisinin artması ile teorik ısıtma ve soğutma etkinlik katsayıları az miktarda artma eğilimi göstermiştir. Örneğin yüksek basınç çalışma şartlarında R134a için 200 l/h (A200), 300 l/h (A300) ve 400 l/h (A400) su debilerindeki teorik ısıtma etkinlik katsayıları sırasıyla 5.8, 5.9 ve 6.1 olmaktadır. Ancak R134a için alçak basınçta soğutma suyunun artması etkinlik katsayısında düşüşe neden olmuştur. Ayrıca basıncın yükselmesiyle etkinlik katsayıları, kompresördeki zorlanmadan ötürü düşmektedir. Örneğin R134a soğutucu akışkan 200 l/h su debisi ile çalıştırıldığında teorik etkinlik katsayıları alçak (C200), orta (B200) ve yüksek basınç (A200) değerleri için sırasıyla 6.4, 6.0 ve 5.8 olarak bulunmuştur.



Şekil 6. Yüksek basınç altında her soğutucu akışkan için su debisiyle teorik soğutma etkinlik katsayılarının değişimi.



Şekil 7. Soğutucu akışkanların farklı basınç ve su debileri için ısıtma ve soğutma miktarları ile buna karşılık çektikleri elektrik enerjilerinin değişimi.

Şekil 4, Şekil 5 ve Şekil 6'da her çalışma basıncı ve her su debisi için R134a'nın ısıtma etkinlik katsayısı en yüksek, R422D'nin ise en düşük değerlerde olduğu tespit edilmiştir. Yoğuşurucu soğutucu su debisi arttıkça kondenser basıncı düşeceğinden soğutma suyu debisinin artmasıyla etkinlik katsayısının artması beklenmektedir, ancak bazı değerlerin azaldığı görülmektedir. Bunun sebebi R134a ile çalışan bir ısı pompası sisteminin diğer gazlarla test edilmesindedir. Çünkü kompresör ve genişleme elemanı R417A ve R422D için uygun değildir. Bunu her soğutucu akışkanın çektiği veya attığı ısı miktarlarına bakarak da söylemek mümkündür. Şekil 7'de ısıtma ve soğutma etkisine karşılık ısı pompasının her soğutucu akışkan için harcadığı elektrik gücü gösterilmektedir. Buna göre aynı soğutma etkisi için en fazla enerjiyi R422D soğutucu akışkanı ve en az enerjiyi ise R134a soğutucu akışkanı harcamıştır.

## Kaynaklar

- [1] Kaya M., Isı pompası ve kombi ısıtma sistemleri maliyet analizleri, **Makine Teknolojileri Elektronik Dergisi**, 6, 2, 39-47, (2009).
- [2] Bulgurcu, H., **Bakım arıza bulma ve servis işlemleri**. 2. baskı, İSKAV Yayınları, 4, 301-347, (2011).
- [3] Yamankaradeniz, R., Horuz, İ., Kaynaklı, Ö., Çoşkun, S. ve Yamankaradeniz, R., **Soğutma tekniği ve ısı pompası uygulamaları**, 2. baskı, Dora Yayıncılık, 13-14, (2009).
- [4] Çengel, Y.A. ve Boles, A.M., **Thermodynamics an engineering approach**, McGraw-Hill, (1989).
- [5] Özkol, N., **Uygulamalı soğutma tekniği**, TMMOB Makina Mühendisleri Odası, Ankara, (2010).
- [6] Şimşek, E., Karaçaylı, İ. ve Ekerer, S.C., Basınç – entalpi diyagramlarının kullanımı ve tasarım sıcaklığındaki değişimin sistem performansı üzerindeki etkileri, **1. Uluslararası Mühendislik Teknolojileri ve Uygulamalı Bilimler Konferansı**, 695-702, (2016).
- [7] Berntsson, T., Heat sources-technology, economy and environment, **International Journal of Refrigeration**, 25, 428-438, (2002).
- [8] Coşkun, S., Sürekli rejimde farklı soğutucu akışkanlar için hava-su kaynaklı mekanik buhar sıkıştırımlı ısı pompasının simülasyonu, **Uludağ Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Dergisi**, 9, 1, 41-51, (2004).
- [9] Ozgener, O. ve Hepbasli, A., Experimental performance analysis of a solar assisted ground-source heat pump greenhouse heating system, **Energy and Buildings**, 37, 101-110, (2005).
- [10] Dikici, A., Akbulut, A., Gülçimen ve F., Akbulut, A., Hava kaynaklı ısı pompası sisteminin performans katsayısı, enerji ve ekserji analizi, **Tesisat Mühendisliği Dergisi**, 87, 33-42, (2005).
- [11] Alkan, R., Kabul, A. ve Kızıllan, Ö., Toprak kaynaklı bir ısı pompasının farklı soğutucu akışkanlar için termodinamik analizi, **Isı Bilimi ve Tekniği Dergisi**, 34, 1, 27-34, (2014).
- [12] Töre, H., Kılıçarslan, A., Dış ortam sıcaklığının soğutma durumunda çalışan ısı pompası performansına etkisinin deneysel olarak incelenmesi, **ESSİAD Soğutma Dünyası Dergisi**, 19, 73, 70-76, (2016).
- [13] Karaçaylı, İ. ve Canlı, Y., **İklimlendirme ve soğutma uygulamaları ve laboratuvarı ders notu ve deney föyleri**, Ege Üniversitesi Derleme Ders Notu, 2-5, (2016).
- [14] Chemours Refrigerant Expert 1.0, [https://www.chemours.com/Refrigerants/en\\_US/products/DUPREX/DUPREX.html](https://www.chemours.com/Refrigerants/en_US/products/DUPREX/DUPREX.html) (14.06.2017).
- [15] Yılmaz, T., **Teorik ve uygulamalı ısı transferi**, Papatya Bilim, 439-442, (1999).
- [16] Yamankaradeniz, R., Horuz, İ., Çoşkun, S. ve Kaynaklı, Ö., **İklimlendirme esasları ve uygulamaları**, Dora Yayıncılık, (2007).
- [17] Doğan, H., **Uygulamalı havalandırma ve iklimlendirme esasları**, 2. baskı, Seçkin Yayıncılık, 87-92, (2012).



# Investigation of critical behavior in $La_{1-x}Ce_xMn_2Si_2$ ( $x=0.35$ and $0.45$ ) by using the dependence of magnetic entropy change

Baris EMRE\*

Department of Physics Engineering, Faculty of Engineering, Ankara University, Ankara.

Geliş Tarihi (Recived Date): 14.09.2017

Kabul Tarihi (Accepted Date): 17.10.2017

## Abstract

The critical exponents of  $La_{1-x}Ce_xMn_2Si_2$  ( $x=0.35$  and  $0.45$ ) compounds are studied in the vicinity of Curie temperature ( $T_C$ ) which is a second order phase transition. The magnetic field dependence of the magnetic entropy change is brought out and implemented to deduce the critical exponents. The critical exponents are estimated by various techniques such as the Modified Arrott plot and critical isotherm technique. The obtained values of critical exponents for both compounds have been satisfied with the scaling theory. The results have showed that the critical values and universal curve depends on the strength of secondary magnetic phase existing in the compound, which is antiferromagnetic phase in our case.

**Keywords:** Intermetallics, magnetic properties, magnetocaloric effect, critical phenomena.

## $La_{1-x}Ce_xMn_2Si_2$ ( $x=0.35$ ve $0.45$ ) kritik davranışının manyetik entropi değişim bağıllığına göre araştırılması

## Özet

$La_{1-x}Ce_xMn_2Si_2$  ( $x=0.35$  ve  $0.45$ ) bileşiklerinin, kritik üstelleri ikinci derece bir faz geçişi olan, Curie sıcaklığı ( $T_C$ ) civarında incelenmiştir. Manyetik entropi değişiminin, manyetik alana bağımlılığı ortaya konulmuş ve kritik üstelleri bulmak için uygulanmıştır. Kritik üsteller, Modifiye Arrott çizimi ve kritik izoterm tekniği gibi çeşitli yöntemlerle tahmin edilmiştir. Elde edilen kritik üsteller, ölçekleme teorisi uygun oldukları belirlenmiştir. Sonuçlar, kritik değer ve evrensel eğrinin; bu çalışmada

\* Baris EMRE, bemre@eng.ankara.edu.tr, <http://orcid.org/0000-0003-3468-7026>

*antiferromanyetik faz olan, bileşikte oluşan ikinci manyetik fazın şiddetine bağlı olduğunu göstermiştir.*

**Anahtar kelimeler:** *Intermetalik, manyetik özellikler, manyetokalorik etki, kritik olay.*

## 1. Introduction

It is a fact that energy consumption and the world energy demand of countries is continuously increasing. Refrigeration is one of area where energy is intensely used, thereby demand of environmental-friendly refrigeration techniques is also increasing. Simultaneously, alternative ways of energy efficient technologies are receiving more attention. As a consequence of this situation, materials displaying large caloric effects such as magnetocaloric, barocaloric, electrocaloric and elastocaloric are also receiving more attention, which are the response of material to external change of magnetic field, pressure, electric field, and force, respectively [1, 2].

Among these caloric effects, the most studied one is the magnetocaloric effect [1-2]. Large MCE reported in various systems, such as  $Gd_5Si_2Ge_2$ ,  $RCO_2$ ,  $MnAs$ ,  $MnAsSb$ ,  $LaFe_{11.4}Si_{1.6}$ ,  $MnFePGe$ , Heusler alloys, and some manganites [2 -15], generally shows first-order ferromagnetic to paramagnetic phase transition. However, these alloys have large thermal and magnetic field hysteresis on variation in magnetization with temperature and magnetic field, respectively. Another category of materials that exhibit substantial magnetocaloric effect (MCE) are those that undergo antiferromagnetic-ferromagnetic (AF-FM) transitions and are found in a variety of intermetallic alloys and compounds [16]. In many cases, these transitions are free of thermal hysteresis—a property that makes such systems particularly attractive as magnetic refrigerants [16].

In addition, it is reported that the knowledge of magnetic field dependence of magnetic entropy change ( $-\Delta S_M$ ) of a magnetic refrigerant material is important, since understanding the field dependence can provide further knowledge to improve the performance of refrigerant materials [17]. Investigation of MCE is not only providing practical application knowledge it may also provide understanding the properties of the material. In particular, the details of the magnetic phase transition and critical behavior can be obtained by studying the MCE of the material [17, 18]. Magnetocaloric effect is one of the issues observed in the ternary intermetallic compounds of the  $RT_2X_2$  series (R = rare earth, T =transition metal, X = Si or Ge). These compounds have attracted considerable attention because of the rich variety of interesting phenomena, including superconductivity, magnetism-magnetocaloric effect, mixed valence, heavy fermions, and Kondo behavior [16, 19 - 23]. Most of the study in  $RMn_2Si_2$  structure concentrated on properties at low temperatures and moderate temperatures. However, the magnetic properties around Curie temperature ( $T_C$ ) may also provide additional information about the magnetic structure with the critical behavior analysis by using the dependence of magnetic entropy change. To further understand the nature of magnetic transition  $La_{1-x}Ce_xMn_2Si_2$  system, in this paper, the critical properties of  $La_{1-x}Ce_xMn_2Si_2$  ( $x=0.35$  and  $0.45$ ) compounds around the Curie temperature have been investigated by using the field dependence of magnetic entropy change method. In addition, to the best of our knowledge there exists a few works on the critical exponents analysis on  $ThCr_2Si_2$  type ternary intermetallic compounds [24-27].

## 2. Experimental

Experimental details of this study were explained in Ref. [19], such as polycrystalline samples  $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{Mn}_2\text{Si}_2$  ( $x=0.35$  and  $0.45$ ) synthesized by arc melting the elements in a water-cooled Cu hearth under purified argon gas. Magnetization measurements were carried out in the temperature range 5-350 K and from 0 T up to 7 T with a physical property measurement system (PPMS) (Quantum Design).

According to the scaling hypothesis, a continuous phase transition at near the critical temperature  $T_C$ , shows a power law dependence of spontaneous magnetization  $M_s(T)$  and an inverse initial susceptibility  $\chi_0(T)$  on the reduced temperature with a set of interdependent critical exponents  $\beta$ ,  $\gamma$  and  $\delta$  etc [28]. Generally, the critical exponents are not defined for the first-order transition because the magnetic field can shift the transition, leading to a field-dependent phase boundary  $T_C(\mu_0H)$  [29]. The mathematical definitions of the exponents from magnetization measurements can be described as [28, 30, 31].

- Below  $T_C$ , the temperature dependence of the spontaneous magnetization  $M_s(T) = \lim_{H \rightarrow 0}(H)$  is governed by  $\beta$  exponent through the relation:

$$M_s(T) = M_0(-\varepsilon)^\beta, \varepsilon < 0, T < T_C \quad (1)$$

- Above  $T_C$ , the initial susceptibility  $\chi_0^{-1}(T) = \lim_{H \rightarrow 0}(H/M)$  given by

$$\chi_0^{-1}(T) = \left(\frac{h_0}{M_0}\right) \varepsilon^\gamma, \varepsilon > 0, T > T_C \quad (2)$$

- At  $T_C$ , M and H are related by the following equation:

$$M = D\mu_0 H^{\delta-1}, \varepsilon = 0, T = T_C \quad (3)$$

where  $M_0$ ,  $h_0/M_0$  and  $D$  are the critical amplitudes and  $M_s$ ,  $\chi_0^{-1}$ ,  $\varepsilon = (T-T_C)/T_C$  are spontaneous magnetization, initial susceptibility and the reduced temperature, respectively.

## 3. Results and discussions

$\text{RT}_2\text{X}_2$  compounds form mainly in the  $\text{ThCr}_2\text{Si}_2$  structure (space group  $I4/mmm$ ), with the layered nature of this crystal structure leading to strong dependence of the magnetic interactions on the interplanar and intraplanar interatomic distances [20-23].  $\text{RMn}_2\text{X}_2$  compounds with  $X = \text{Si}$  or  $\text{Ge}$  have attracted special attention, due to the interesting interplay between the magnetism of the layers of 3d and 4f atoms, the strong dependence of the magnitude of the Mn moment and the magnetic state of the Mn sublattice on the Mn-Mn interatomic distances [21]. The high sensitivity of exchange parameters to the intralayer Mn-Mn spacing governed by the lattice parameter leads to complex and very interesting magnetic phase diagrams of these compounds, which is very well explained in Ref. [23] and references therein.

The thermomagnetization curves of the  $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{Mn}_2\text{Si}_2$  ( $x=0.35$  and  $0.45$ ) were published in a previous study [19]. Briefly, the  $x=0.35$  compound shows ferromagnetic properties below Curie temperature ( $T_C$ ) = 294 K, while decreasing temperature, till 200 K where the magnetization decreases with further cooling. Below 200 K this compound showed antiferromagnetic properties. The magnetic structure of these systems depends on Mn-Mn intralayer distance [16, 20, 21]. Similarly,  $x=0.45$  compound shows ferromagnetic properties below  $T_C = 285$  K. But the  $T_N$  of  $x=0.45$  is observed around at 254 K [19]. In the parent compound  $\text{LaMn}_2\text{Si}_2$ , the Mn moments within the (0 0 1) plane order antiferromagnetically below  $T_N = 470$  K [23] down to  $T_C$ . Therefore, one can imagine a similar for  $x=0.35$  and  $x=0.45$  above the  $T_C$ . Thereby, we have a dominant ferromagnetic component amid the two antiferromagnetic components.

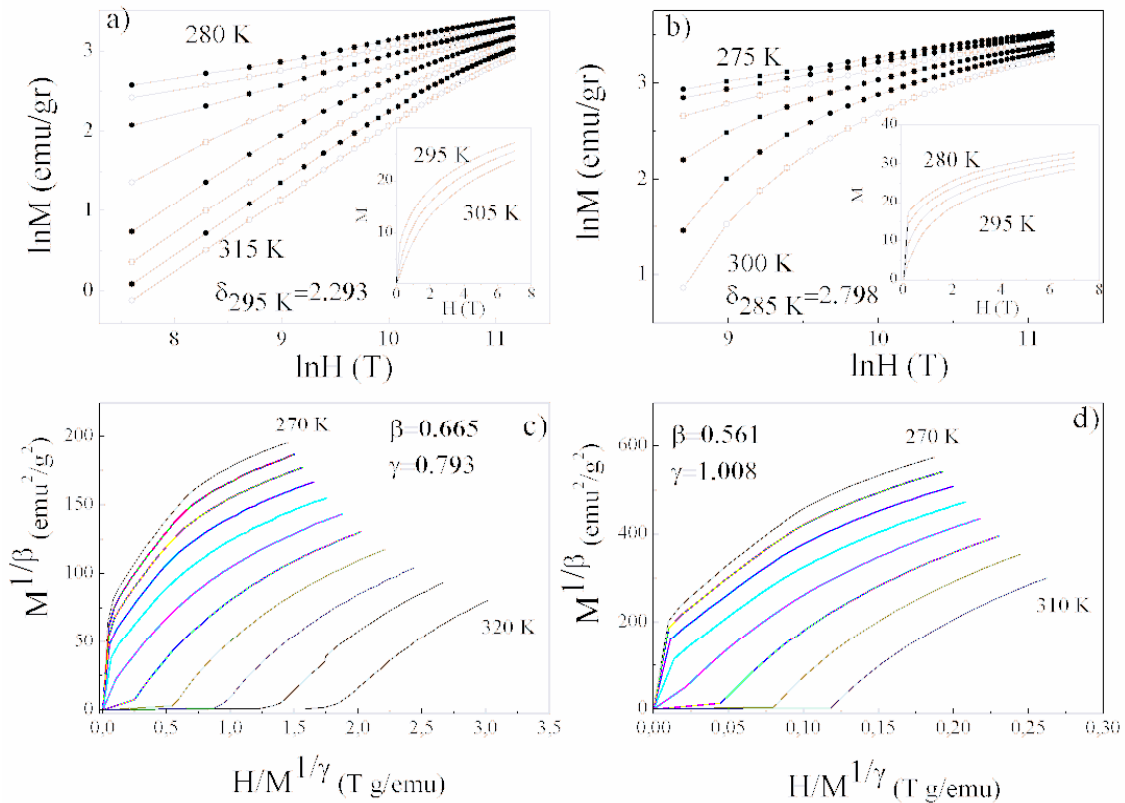


Figure 1. The critical isotherm analysis at  $T_C$  for the  $x = 0.35$  (a) and  $x=0.45$  (b) compounds in  $\ln$ - $\ln$  scale. Inset shows the data close to Curie temperature. The modified Arrott plot of the  $x = 0.35$  (c) and  $x=0.45$  (d).

To analyze the nature of the magnetic phase transition around  $T_C$  in detail, we carried out a critical exponents study on the compounds. In this context, we have used the field dependence of  $\Delta S_M$  to investigate the critical behavior. According to the scaling hypothesis [32], a second-order magnetic phase transition near  $T_C$  is characterized by a set of critical exponents  $\beta$  (the spontaneous magnetization),  $\gamma$  (the initial susceptibility), and  $\delta$  (the initial isotherm). To investigate the magnetic property, the  $M(H)$  curves represented as  $\ln$ - $\ln$  form in Fig. 1(a) and (b), the Arrott plots presented around the Curie temperature are shown in Fig. 1(c) and (d), respectively. In an Arrott plot, a negative slope represents a first order phase transition meanwhile a positive slope represents second order transition [33]. It is clear that, the positive slopes in Figs. 1(c) and (d) refer to 2nd order transition for both compounds. However, the curves are all

nonlinear and show downward curvature even at high the magnetic field region. According to the mean field theory, the critical exponents have value 0.5 for  $\beta$  and 1.0 for  $\gamma$  [33]. However, the nonlinearity refers that the conditions for mean field theory will not be not satisfied. Therefore, the mean-field theory cannot be used to describe the critical behavior.

To further clarify the nature of the magnetic transition, we attempted to use various techniques to investigate the critical behavior of our compounds. Generally, the common method to deduce the critical exponents always depends on the fitting values obtained from the Arrott plot according to Arrott–Noakes equation of state. In this technique one needs to apply some different theoretical models to first build some Arrott plots and afterwards pick the best one for fitting data, in light of the obscure fitting information toward the beginning. Nonetheless, initial choice of the critical exponents influences the last esteem value the critical exponents. In this manner, it is hard to settle on of the critical exponents [34]. Many authors used the field dependence of magnetic entropy in literature [34 - 36]. In this approach, first, the Widom scaling relates the critical exponents  $\beta$ ,  $\gamma$ , and  $\delta$  to each other with:  $\delta = 1 + \gamma/\beta$  [37]. Meanwhile, according to the scaling hypothesis, at  $T_C$  the exponent  $\delta$  is associated with the critical magnetization isotherm by  $M_{TC} = DH^{1/\delta}$ , where D is the critical amplitude [30 - 32,38]. In this context, Fig. 1(a) and (b) shows the magnetic isotherms M(H) curves around  $T_C$  for x=0.35 and 0.45 compounds in ln-ln scale, which should be a straight line with a slope  $1/\delta$ , where inset shows normal scale. A linear behavior can be observed under high field region close to  $T_C$  in ln-ln scale. From the linear fit of the straight line, the obtained values of  $\delta$  are 2.293 and 2.798 for x=0.35 and 0.45, respectively.

Furthermore, for a magnetic system with a 2<sup>nd</sup> order phase transition, a universal relation of the field dependence of magnetic entropy is proposed as  $|\Delta S_M^{pk}|$  vs  $H^n$ , where  $n=2/3$  [39]. In addition, a new relation proposed which agrees with experimental result and confirmed the existence of the universal curve [39]:

$$n = 1 + \left[ \frac{\beta-1}{\beta+\gamma} \right] \quad (4)$$

thereby one can calculate critical exponents of  $\beta$  and  $\gamma$  if n is known value at  $T_C$ . In order to obtain the value of n, we first calculated  $\Delta S_M$  as in Ref. [11] and shown as a function of magnetic field change (H) in Fig. 2 (a) and (b). By this manner, we calculated the n value for x=0.35 and 0.45 compounds, as 0.78 and 0.72, respectively. In addition, we illustrated the variation of n with respect to temperature by using the formula

$$n = \frac{d \ln |\Delta S_M|}{d \ln H} \quad (5)$$

in Figs. 2 (c) and (d), for x=0.35 and 0.45 compounds, respectively. In generally, the value of n is approximately to 2 for the temperature well below  $T_C$  and ~1 for temperature well above  $T_C$  [39]. In the case of the temperature corresponding to the maximum entropy change based on mean field model, it has been predicted close to 2/3 [40]. Both compounds show similar behavior, n decreases gradually with increasing temperature and show a minimum at around  $T_C$ , then increases gradually with further increasing temperature. As one can see the values of the x=0.35 is more in line with

proposed earlier [39]. As stated previously, according to the thermomagnetization data [19], the ferromagnetic region of  $x=0.35$  compound is between 294 K – 200 K, meanwhile, for  $x=0.45$  compound is 290 – 254 K. The rapid increase of  $n$  at 267.5 K of  $x=0.45$  compound should be related with antiferromagnetic magnetic structure around 255 K. We guess that the anomaly below 275 K is the sign of antiferromagnetic ordering this antiferromagnetic structure, which should be further investigated.

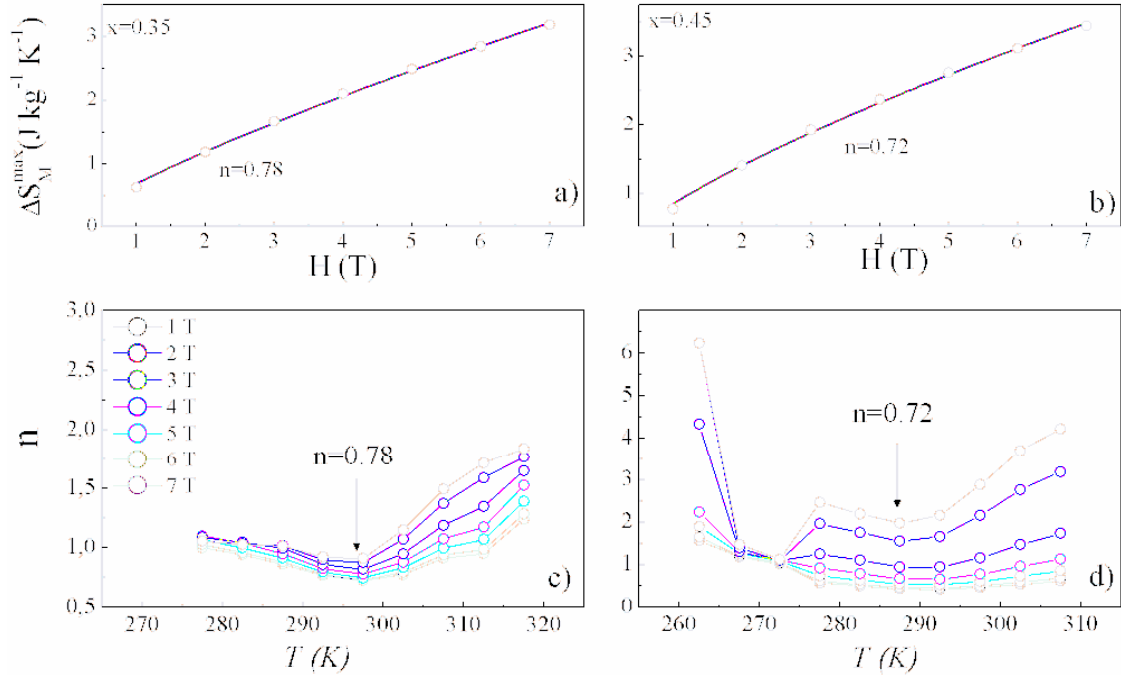


Figure 2. The maximal entropy changes vs.  $H$  (circles) and the solid line is the fitting curve for  $x=0.35$  (a) and  $x=0.45$  compounds (b). Temperature dependence of the exponent characterizing the field dependence of  $n$  for  $x=0.35$  (c) and  $x=0.45$  compounds (d).

Moreover, one can obtain  $\beta$  and  $\gamma$  by using the obtained values of  $n$  and  $\delta$  with Eq. (4). For the  $x = 0.35$  compound, we calculated  $\beta$  and  $\gamma$  as 0.665 and 0.793. For the  $x=0.45$  compound, we calculated  $\beta$  and  $\gamma$  as 0.561 and 1.008. The value of the critical exponents  $\beta$  and  $\gamma$  for the  $x = 0.45$  compound is close to that obtained from the mean field theory, which indicates a long-range magnetic interaction. However, the derived values of the critical exponents of the  $x = 0.35$  compound are slightly lower. The modified Arrott plots are shown in Fig. 1(c) and (d) with the obtained  $\beta$  and  $\gamma$ .

The obtained critical exponents ( $\beta$ ,  $\gamma$ ,  $\delta$ , and  $T_C$ ) can be also verified by the prediction of the scaling theory in the critical region. According to the scaling theory, the magnetic equation of state can be written as [31, 32]:

$$M(H, \varepsilon) = \varepsilon^\beta f_{\pm} \left( \frac{H}{\varepsilon^{\beta+\gamma}} \right) \quad (6)$$

where  $\varepsilon = (T - T_C)/T_C$ ,  $f_+$  and  $f_-$  are regular functions for  $T > T_C$  and  $T < T_C$ , respectively.  $M\varepsilon^{-\beta}$  vs  $H\varepsilon^{-(\beta+\gamma)}$  yields two universal curves: one for temperatures above  $T_C$  and the other for temperatures below  $T_C$ . Thus we can verify the reliability by comparing the obtained

results with the scaling hypothesis. As shown in Fig. 3(a), all the experimental data fall on two curves which is in agreement with the scaling theory for  $x=0.35$  compound, therefore field dependence of  $S_M$  are reasonably accurate. However, for the  $x=0.45$  compound, it falls on below  $T_C$ , data above  $T_C$  almost fall on one branch (Fig. 3(b)). It is proposed that non-collapsing character could be due to the existence of a second magnetic phase, even its transition temperature well above the experimental range [39]. We know that both samples have an intra antiferromagnetic structure above  $T_C$ , therefore the non-collapsing behavior of the  $x = 0.45$  compound might be due to strength of antiferromagnetic structure. In other words, the  $x=0.45$  compound behaves as if double phase magnetic system meanwhile  $x=0.35$  compound behaves as if mono phase magnetic system. Since the values of the  $x=0.45$  compound is more close to the mean field theory, then we can conclude that the behavior of  $x=0.45$  compound is more in line with the observed thermomagnetization curves [19] than the  $x=0.35$  compound. In addition, as shown in Fig. 2 (c) and (d), the values for  $n$  of  $x=0.45$  compound is higher than previously stated in Ref. [39], which might be due to significance of the second magnetic phase (intra layer antiferromagnetic in this case).

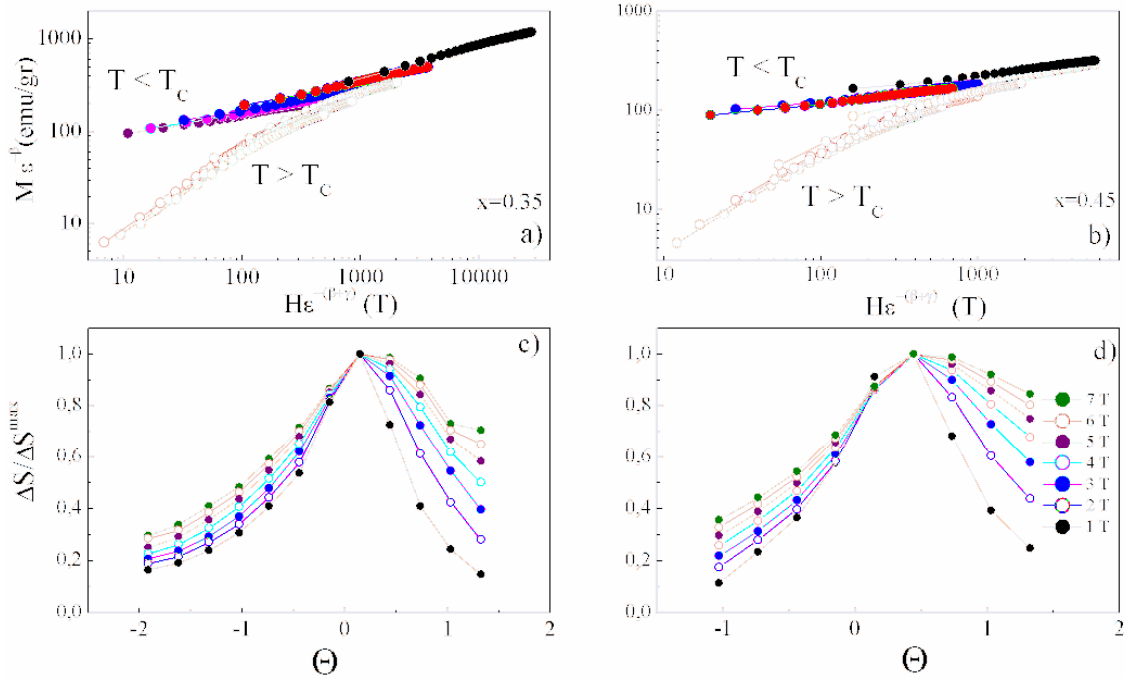


Figure 3. (a) logarithmic scaling plot of  $M\varepsilon^\beta$  vs  $H\varepsilon^{-(\beta+\gamma)}$  in the critical region for  $x=0.35$  compound all experimental data fall on either of the two branches of the universal curve, (b)  $x=0.45$  compound all experimental data do not fall on above  $T_C$ . Rescaled curves of  $x=0.35$  (c) and  $x=0.45$  (d) compounds for a maximum applied field of 7 T.

Recently Franco and co-workers proposed that the  $\Delta S_M(T)$  curves measured with different maximum applied fields should collapse on to a single master curve for alloys with second order phase transition [41]. To the best of our knowledge the master curve of  $\Delta S_M$  for  $\text{ThCr}_2\text{Si}_2$  system is absent. Here, we have attempted to make a master curve for the  $x=0.35$  and  $0.45$  systems. A phenomenological universal curve for  $|\Delta S_M|$  has been proposed to extrapolate magnetocaloric properties with different applied fields and temperatures. The construction can be achieved by using normalized entropy change ( $\Delta S_M = \Delta S_M^{\max}$ ) and rescaling the temperature axis as [42]:

$$\theta = \frac{|T-T_C|}{T_r-T_C} \quad (7)$$

where  $\theta$  is the rescaled temperature,  $T_C$  is the Curie temperature,  $T_r$  is the reference temperature corresponding to  $0.75 \Delta S_M^{max}$ . It should be noted that a factor (0.75 in this case) close to 1 would enhance the effect of experimental noise in the resulting master curve [43]. The rescaled magnetic entropy change curves of the present alloys are shown in Figs. 3(c) and (d). All the curves collapse into a single curve in temperature regions near to ordering temperature ( $\theta=0$ ) further validating our treatment of data according to second order phase transition in these compounds [43]. However, as we move away from the ordering temperature where is observed, breakdown can be observed in the curve which is acceptable as scaling laws need not hold far away from Curie temperature ( $T_C$ ). As proposed in Ref. [39], this might be due to the sample consisting of different magnetic phases. The universal curve (Fig. 3(c-d)) and scaling theory (Fig. 3(a-b)) shows similar result for  $x=0.35$  and  $0.45$  compounds with a small deviation for  $x=0.45$  compound which might be related with the strength of the antiferromagnetic structure. Namely, that difference might be due to different significance of intralayer antiferromagnetic character in two compounds. Thereby, the non-collapsing character of the magnetocaloric curves might be helpful for detecting the existence of second magnetic phase [39].

In neutron diffraction studies on  $\text{La}_{0.65}\text{Nd}_{0.35}\text{Mn}_2\text{Si}_2$  [21, 44],  $\text{La}_{0.6}\text{Pr}_{0.4}\text{Mn}_2\text{Si}_2$  [45],  $\text{LaMn}_2\text{Si}_2$  [46] authors reported several magnetic moments values ( $\mu_{ab}$ ) at different temperatures given in Table 1. The magnetic structure of these compounds explained in Ref. [23, 21, 46]. Above the Curie temperature samples have antiferromagnetic structure called AF1 (magnetic structure is characterized by antiferromagnetic (001) Mn layers). Below Curie temperature samples have ferromagnetic structure called Fmc (ferromagnetic interplane coupling of Mn planes unison with in-plane antiferromagnetic coupling), down to  $T_N$ . Below  $T_N$  in-plane antiferromagnetic coupling was observed. In Ref. [46], it was stated that there exists the dominant antiferromagnetic Mn-Mn intralayer couplings observed in  $\text{LaMn}_2\text{Si}_2$ . Since the magnetic structure around Curie temperature is governed by Mn-Mn planes, one may expect similar magnetic moments values as listed above. However, the results are not exactly the same, which shows the below  $T_C$  antiferromagnetic – ferromagnetic and above  $T_C$  antiferromagnetic strength of each sample differs due to the different in-plane Mn moments. The different behavior of the studied alloys in this research is also might due to this strength difference for each sample.

Table 1.  $\mu_{ab}$  values of several compounds in  $\text{La}_{1-x}\text{R}_x\text{Mn}_2\text{Si}_2$  system.

	$\text{La}_{0.65}\text{Nd}_{0.35}\text{Mn}_2\text{Si}_2$ [44]		$\text{La}_{0.65}\text{Nd}_{0.35}\text{Mn}_2\text{Si}_2$ [21]		$\text{La}_{0.6}\text{Pr}_{0.4}\text{Mn}_2\text{Si}_2$ [44]		$\text{LaMn}_2\text{Si}_2$ [45]
	287 K (F)	350 K (AF)	267 K (F)	312 K (AF)	260 (K) (F)	350 K (AF)	315 K (AF)
$\mu_{ab}$ ( $\mu_B$ )	1.29	0.75	1.26	1.10	1.44	$\approx 1.2$	1.20



#### 4. Conclusions

In conclusion, in order to further analyze the magnetic structure of the  $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{Mn}_2\text{Si}_2$  ( $x=0.35$  and  $0.45$ ), we have studied the field dependence of  $\Delta S_M$  and critical behavior with the aid of previously published neutron diffraction data. According to the analyze, the strength of antiferromagnetic structure may affect the behavior of the magnetic structure even if it exists as secondary phase. Namely, the field and temperature dependent magnetization behavior of  $x= 0.35$  compound (weaker antiferromagnetic sample in this study) follows the scaling theory and universal curve in Fig. 3(a-c). For  $x=0.35$  compound, all data points fall onto the two distinct branches which indicates the obtained critical exponents are reasonably accurate. However, for the  $x = 0.45$  compound, data fall almost fall for  $T > T_C$ . Thereby we deduced that the small deviation from collapsing behavior of the  $x = 0.45$  compound is due to the inherent of the multiphase system. The master curve of both samples implies that actually both samples are multiphase system, however the varying strength of antiferromagnetic phase, leads to different critical behavior. In other words, the difference between the critical exponents of both compounds is related with the strength of the antiferromagnetic state around  $T_C$ . This result is supported with previous results of neutron diffraction results.

#### Acknowledgement

We acknowledge the Prof. Dr. Yalçın Elerman of Ankara University for his experimental support.

#### References

- [1] Tishin, A.M. and Spichkin, Y.I., **The Magnetocaloric Effect and Its Applications**. Institute of Physics Bristol and Philadelphia, (2003).
- [2] Planes, A., Mañosa, L. and Acet, M., Magnetocaloric effect and its relation to shape-memory properties in ferromagnetic Heusler alloys, **Journal of Physics Condensed Matter**, 21, 233201 (2009).
- [3] Gschneidner, Jr K.A., Pecharsky, V.K. and Tsokol, A.O., Recent developments in magnetocaloric materials, **Reports on Progress in Physics**, 68, 1479-1539 (2005).
- [4] Gschneidner, Jr.K.A., Takeya, H., Moorman, J.O., Pecharsky, V.K., Malik, S.K. and Zimm C.B., New magnetic refrigeration materials for the liquefaction of hydrogen, **Advances in Cryogenic Engineering**, 39, 1457 (1994).
- [5] Singh, N.K., Suresh, K.G., Nigam, A.K., Malik, S.K., Coelho A.A. and Gama S., Itinerant electron metamagnetism and magnetocaloric effect in  $\text{RCO}_2$ -based Laves phase compounds, **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, 317, 68-79, (2007).
- [6] Singh, N.K., Banerjee, D., Tripathy, S.K., Tomy, C.V., Suresh, K.G. and Nigam, A.K., Effect of Si substitution on the magnetic and magnetocaloric properties of  $\text{ErCo}_2$ . **Journal of Applied Physics**, 95, 6678, (2004).
- [7] Pecharsky, V.K., Gschneidner, Jr.K.A., Giant Magnetocaloric Effect in  $\text{Gd}_5(\text{Si}_2\text{Ge}_2)$ , **Physical Review Letters**, 78, 4494, (1997).

- [8] Gama, S., Coelho, A.A., de Campos, A., Carvalho, A.M.G., Gandra, F.C., von Ranke P.J. and de Oliveira N.A Pressure-Induced Colossal Magnetocaloric Effect in MnAs, **Physical Review Letters**, 93, 237202, (2003).
- [9] Wada, H. and Tanabe, Y., Giant magnetocaloric effect of MnAs<sub>1-x</sub>Sb<sub>x</sub>, **Applied Physics Letters**, 79, 3302 (2001).
- [10] Fujita, A., Fujieda, S., Hasegawa, Y. and Fukamichi, K., Itinerant-electron metamagnetic transition and large magnetocaloric effects in La(Fe<sub>x</sub>Si<sub>1-x</sub>)<sub>13</sub> compounds and their hydrides. **Physical Review B**, 67, 104416 (2003).
- [11] Yan, A., Muller, K.H., Schultz, L. and Gutfleisch, O., Magnetic entropy change in melt-spun MnFePGe, **Journal of Applied Physics**, 99, 08K903, (2006)
- [12] Planes, A., Mañosa, Ll., Moya, X., Krenke, T., Acet, M. and Wassermann, E.F., Magnetocaloric effect in Heusler shape-memory alloys, **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, 310, 2767-2769, (2007).
- [13] Phan, M.H. and Yu, S.C., Review of the magnetocaloric effect in manganite materials, **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, 308, 325-340, (2007).
- [14] Emre, B., Yüce, S., Stern-Taulats, E., Planes, A., Fabbri, S., Albertini, F., and Mañosa, Ll., Large reversible entropy change at the inverse magnetocaloric effect in Ni-Co-Mn-Ga-In magnetic shape memory alloys. **Journal of Applied Physics**, 113, 213905, (2013).
- [15] Stern-Taulats, E., Planes, A., Lloveras, P., Barrio, M., Tamarit, J.L., Pramanick, S., Majumdar, S., Yüce, S., Emre, B., Frontera, C. and Mañosa, Ll., Tailoring barocaloric and magnetocaloric properties in low-hysteresis magnetic shape memory alloys. **Acta Materialia**, 96, 324-332, (2015).
- [16] Emre, B., Aksoy, S., Posth, O., Acet, M., Duman, E., Lindner, J., and Elerman, Y., Antiferromagnetic-ferromagnetic crossover in La<sub>0.5</sub>Pr<sub>0.5</sub>Mn<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> and its consequences on magnetoelastic and magnetocaloric properties, **Physical Review B**, 78, 144408, (2008).
- [17] Oumezzine, M., Pea, O., Kallel, S. and Oumezzine, M., Crossover of the magnetocaloric effect and its importance on the determination of the critical behaviour in the La<sub>0.67</sub>Ba<sub>0.33</sub>Mn<sub>0.9</sub>Cr<sub>0.1</sub>O<sub>3</sub> perovskite manganite, **Journal of Alloys Compounds**, 539, 116-123, (2012).
- [18] Halder, M., Yusuf, S.M., Mukadam, M.D. and Shashikala, K., Magnetocaloric effect and critical behavior near the paramagnetic to ferrimagnetic phase transition temperature in TbCo<sub>2-x</sub>Fe<sub>x</sub>, **Physical Review B**, 81, 174402, (2010).
- [19] Emre, B., Dincer, I. and Elerman, Y., Magnetic and magnetocaloric results of magnetic field-induced transitions in La<sub>1-x</sub>Ce<sub>x</sub>Mn<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> (x=0.35 and 0.45) compounds, **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, 322, 448-453, (2010).
- [20] Szytuła, A., and Leciejewicz, J., **Magnetic Properties of Ternary Intermetallic Compounds of the RT<sub>2</sub>X<sub>2</sub> Type** vol 12, ed K A Gschneidner Jr and E LeRoy (Amsterdam: Elsevier) p 133 chapter 83 (1989).
- [21] Venturini, G., Welter, R., Ressouche, E., and Malaman, B., Neutron diffraction study of Nd<sub>0.35</sub>La<sub>0.65</sub>Mn<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>: A SmMn<sub>2</sub>Ge<sub>2</sub>-like magnetic behaviour compound, **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, 150,197-212, (1995).
- [22] Md Din, M. F., Wang, J. L., Campbell, S. J., Zeng, R., Hutchison, W. D., Avdeev, M., Kennedy, S. J., and Dou, S. X., Magnetic properties and magnetocaloric effect of NdMn<sub>2-x</sub>Ti<sub>x</sub>Si<sub>2</sub> compound. **Journal of Physics D: Applied Physics**, 46, 445002, (2013).

- [23] Duman, E., Acet, M., Dincer, I., Elmali, A. and Elerman, Y., Competing magnetic interactions in rare-earth manganese silicides and germanides, **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, 309, 40-53, (2007).
- [24] Tran, V.H., Bukowski, Z., Tran, L.M., and Zaleski, A.J., Magnetic Phase Transition in CePd<sub>2</sub>P<sub>2</sub>, **Acta Physica Polonica A**, 126 17-21, (2014).
- [25] Lampen, P., Phan, M.H., Srikanth, H., Kovnir, K., Chai, P. and Shatruk, M., Heisenberg-like ferromagnetism in 3d–4f intermetallic La<sub>0.75</sub>Pr<sub>0.25</sub>Co<sub>2</sub>P<sub>2</sub> with localized Co moments, **Physical Review B**, 90, 174404, (2014).
- [26] De-Xuan, H., Luo-Bing, L., Ling-Wei, L., Miao, L., and Zheng-Hong, Q., Magnetic transition and large reversible magnetocaloric effect in EuCu<sub>1.75</sub>P<sub>2</sub> compound, **Chinese Physics B**, 22, 2, No. 2 027502 (2013).
- [27] Md Din, M.F., Wang, J.L., Cheng, Z.X., Dou, S.X., Kennedy, S.J., Avdeev, M., and Campbell, S.J., Tuneable Magnetic Phase Transitions in Layered CeMn<sub>2</sub>Ge<sub>2-x</sub>Si<sub>x</sub> Compounds, **Scientific Reports**, 5, Article number: 11288, (2015).
- [28] Moutis, N., Panagiotopoulos, I., Pissas, M. and Niarchos, D., Structural and magnetic properties of La<sub>0.67</sub>(Ba<sub>x</sub>Ca<sub>1-x</sub>)<sub>0.33</sub>MnO<sub>3</sub> perovskites (0 < x < 1), **Physical Review B**, 59, 1129–1133, (1999).
- [29] Phan, T.L., Thanh, P.Q., Sinh, N.H., Lee, K.W. and Yu, S.C., Critical behavior and magnetic entropy change in La<sub>0.7</sub>Ca<sub>0.3</sub>Mn<sub>0.9</sub>Zn<sub>0.1</sub>O<sub>3</sub> perovskite manganite, **Current Applied Physics**, 11, 830–833, (2011).
- [30] Yang, J. and Lee, Y.P., Critical behavior in Ti-doped manganites LaMn<sub>1-x</sub>Ti<sub>x</sub>O<sub>3</sub>, **Applied Physics Letters**, 91, 142512 1–142512 3, (2007).
- [31] Zhu, X., Sun, Y., Luo, X., Lei, H., Wang, B., Song, W., Yang, Z., Dai, J., Shi, D. and Dou, S., Crossover of critical behavior in La<sub>0.7</sub>Ca<sub>0.3</sub>Mn<sub>1-x</sub>Ti<sub>x</sub>O<sub>3</sub>, **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, 322, 242–246, (2010).
- [32] Stanley, H. E., **Introduction to Phase Transitions and Critical Phenomena**, Oxford University Press, London, 1971.
- [33] Banerjee, S., On a generalised approach to first and second order magnetic transitions, **Applied Physics Letters**, 12, 16, (1964).
- [34] Fan, J., Pi, L., Zhang, L., Tong, W., Ling, L., Hong, B., Shi, Y., Zhang, W., Lu, D. and Zhang, Y., Investigation of critical behavior in Pr<sub>0.55</sub>Sr<sub>0.45</sub>MnO<sub>3</sub> by using the field dependence of magnetic entropy change, **Applied Physics Letters**, 98, 072508, (2011).
- [35] Zhang, X.X., Tejada, J., Xin, Y., Sun, G.F., Wong, K.W. and Bohigas, X., Magnetocaloric effect in La<sub>0.67</sub>Ca<sub>0.33</sub>MnO<sub>δ</sub> and La<sub>0.60</sub>Y<sub>0.07</sub>Ca<sub>0.33</sub>MnO<sub>δ</sub> bulk materials, **Applied Physics Letters**, 69, 3596, (1996).
- [36] Franco, V., Conde, A., Romero-Enrique, J.M. and Blazquez, J.S., A universal curve for the magnetocaloric effect: an analysis based on scaling relations, **Journal of Physics Condensed Matter**, 20, 285207, (2008).
- [37] Widom, B., Degree of the critical isotherm, **The Journal of Chemical Physics**, 41, 1633, (1964).
- [38] Li, L., Nishimura, K., Huo, D., Qian, Z. and Namiki, T., Critical behaviour of the RC<sub>3</sub>B<sub>2</sub> (R = Gd, Tb and Dy) compounds. **Journal Alloys and Compounds**, 572, 205-208, (2013).
- [39] Franco, V. and Conde, A., Scaling laws for the magnetocaloric effect in second order phase transitions: From physics to applications for the characterization of materials, **International Journal of Refrigeration**, 33, 465-473, (2010).
- [40] Oesterreicher, H. and Parker, F.T., Magnetic cooling near Curie temperatures above 300 K, **Journal of Applied Physics**, 55, 4334, (1984).

- [41] Dong, Q.Y., Zhang, H.W., Sun, J.R., Shen, B.G. and Franco, V., A phenomenological fitting curve for the magnetocaloric effect of materials with a second-order phase transition, **Journal of Applied Physics**, 103, 116101, (2008).
- [42] Fan, J.Y., Ling, L.S., Hong, B., Zhang, L., Pi L. and Zhang, Y. H., Critical properties of the perovskite manganite  $\text{La}_{0.1}\text{Nd}_{0.6}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}$ , **Physical Review B**, 81, 144426, (2010).
- [43] Franco, V., Conde, C.F., Blázquez, J.S. and Conde, A., A constant magnetocaloric response in  $\text{FeMoCuB}$  amorphous alloys with different Fe/B ratios, **Journal of Applied Physics**, 101, 093903, (2007).
- [44] Emre, B., Dincer, I., Hoelzel, M., Senyshyn, A. and Elerman, Y., Investigation of the nature of the unusual magnetic behavior of  $\text{La}_{0.65}\text{Nd}_{0.35}\text{Mn}_2\text{Si}_2$  compound by neutron diffraction study, **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, 324, 622-630, (2012).
- [45] Dincer, I., Elmali, A. and Elerman, Y., Ehrenberg, H., Fuess, H., and Isnard, O., Neutron diffraction study of the magnetic structures of  $\text{PrMn}_{2-x}\text{Co}_x\text{Ge}_2$  ( $x= 0.4, 0.5$  and  $0.8$ ) with a new refinement procedure. **Journal of Physics: Condensed Matter**, 16, 2081, (2004).
- [46] Venturini, G., Welter, R., Ressouche, E. and Malaman, B., Neutron diffraction studies of  $\text{LaMn}_2\text{Ge}_2$  and  $\text{LaMn}_2\text{Si}_2$  compounds: evidence of dominant antiferromagnetic components within the Mn plane, **Journal of Alloys and Compounds**, 210, 213-220, (1994).

# Alümina aerojellerin fiziksel özellikleri üzerine yaşlandırma ve kurutma süresinin etkisi

Dilek CANTÜRK ÖZ, Beytullah ÖZ\*, Nihan KAYA

Hitit Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Kimya Müh. Bölümü, Kuzey Kampüsü, Çorum

Geliş Tarihi (Received Date): 31.05.2017  
Kabul Tarihi (Accepted Date): 26.10.2017

## Özet

Düşük yoğunluğa, yüksek gözenekliliğe ve çok iyi yalıtım kabiliyetine sahip olan aerojeller son yıllarda giderek önem kazanmış ve birçok alanda kullanım yeri bulmuştur. Dayanıklı ve çevre dostu malzemeler olmaları sebebiyle günümüzde yapılan çalışmalar aerojeller üzerine yoğunlaşmış olup, özellikle gözenek yapıları ve yüzey alanlarının geliştirilebilmesi için etkili yollar araştırılmaktadır. Bu çalışmada, oldukça viskoz alüminyum tri-sek-bütoksitin kontrollü hidrolizi ve sol-jel yöntemi ile hazırlanan alümina aerojellerin aseton banyosunda yaşlandırılma ve süper kritik şartlarda kurutma sürelerinin, jelin yapısal ve fiziksel özelliklerine etkisinin incelenmesi amaçlanmıştır. Hazırlanan aerojeller, metanol banyosunda en az 24 saat dinlendirildikten sonra 7 gün ve 30 gün olmak üzere iki farklı zaman periyodunda aseton banyosunda yaşlandırılmış ve bu süre içerisinde aseton banyosu en az dört kez değiştirilmiştir. Elde edilen alümina aerojeller süper kritik koşullarda 2 saat ve 4 saat boyunca farklı sürelerde kurutulmuştur. Bu işlem için süper kritik CO<sub>2</sub> sıcaklığı 45°C ve basıncı 100 bar'dır. Aseton banyosundaki yaşlandırma süresi ve kurutma süresi değiştirilerek gerçekleştirilen sistematik çalışma ile farklı koşullarda hazırlanan aerojellerin karakterizasyonu, FT-IR, SEM ve çok noktalı BET analizleri ile gerçekleştirilmiştir. Deneysel sonuçlar göstermektedir ki, gerek yaşlandırma süresi gerekse kurutma süresi arttıkça, numunelerin yoğunluğu azalmıştır. Kurutma süresinden ziyade yaşlandırma süresinin yüzey alanının artmasında daha etkili olması sonucu en yüksek yüzey alanı değeri 30 gün yaşlandırma işlemi sonucu 825,614 m<sup>2</sup>/g olarak bulunmuştur. Yüzey alanının artmasıyla birlikte gözenek boyut ve dağılımında da iyileşmeler meydana gelmiştir. Farklı yaşlandırma ve kurutma şartlarında elde edilen ürünün kimyasal yapısında herhangi bir değişim olmamıştır.

**Anahtar kelimeler:** Alümina aerojel, süper kritik kurutma, sol-jel metodu.

\* Beytullah ÖZ, beytullahoz@hitit.edu.tr, <http://orcid.org/0000-0003-2141-7043>  
Dilek CANTÜRK ÖZ, dilekcanturk@yahoo.com, <http://orcid.org/0000-0002-1407-5631>  
Nihan KAYA, nihankaya@hitit.edu.tr, <http://orcid.org/0000-0001-8676-6768>

## The effect of aging and drying time on the physical properties of alumina aerogels

### Abstract

*Aerogels with low density, high porosity and very good insulating ability have become increasingly important in recent years and have found many places in use. Due to their being durable and eco-friendly materials, today's work is focused on aerogels, especially effective ways to improve pore structures and surface areas are being investigated. In this study, it is aimed to investigate the effect of aging time under acetone baths and drying time under supercritical conditions on the structural and physical properties of alumina aerogels which were prepared by sol-gel method that is controlled hydrolysis of highly viscous aluminum tri-sec-butoxide. Alumina aerogels which were synthesized by the sol-gel method in this study was left in the methanol bath for at least 24 hours. They were then aged under acetone baths for two different periods of time, 7 days and 30 days, during which time the acetone bath was changed at least four times. Subsequently, the alumina aerogels were dried under supercritical conditions for 2 hours and 4 hours. The supercritical CO<sub>2</sub> temperature for this process is 45 °C and the pressure is 100 bar. Characterization of aerogels prepared under different conditions by systematic study with changing aging time in the acetone bath and drying time was performed by FT-IR, SEM and multi point BET analyzes. Experimental results show that as the aging time and the drying time increased, the density of the samples decreased. The highest surface area value was found to be 825.614 m<sup>2</sup>/g for 30 days of aging because of the aging time much more effective than the drying time in increasing the surface area. As the surface area increased, the pore size and distribution also improved. There is no change in the chemical structure of the product obtained under different aging and drying conditions.*

**Keywords:** Alumina aerogel, supercritical drying, sol-gel method.

### 1. Giriş

Aerogeller, düşük yoğunluğa, düşük ısı iletkenliğe ve düşük dielektrik sabitine sahip olmanın yanı sıra yüksek özgül yüzey alanına sahip nano gözenekli üç boyutlu ağ yapılı katı maddelerdir. Günümüzde çok çeşitli aerogeller üretilmekte olup, gaz sensörleri, sorbent, ısı yalıtım malzemeleri ve hidrojen depolama gibi pek çok farklı alanda kullanılmaktadırlar. Bu nedenle aerogeller konusunda yapılan araştırmalar son yıllarda büyük bir hız kazanmıştır [1].

Aerogeller, sol-jel yöntemi kullanılarak sentezlenmektedir. Sol-jel yöntemi genel olarak inorganik tuzlar ya da metal alkoksitlerin hidrolizi ve kondenzasyonudur [2]. Bu yöntemle bir ön ürünü belirli bir ürün şekline sokmanın üç önemli adımı vardır; 1. Jelin oluşumu, 2. Jelin yaşlandırılması, 3. Çözücünün uzaklaştırılması (kurutma).

Sol, sıvı içerisinde kolloidal katı taneciklerin kararlı bir süspansiyonudur. Jel ise bu kolloidal taneciklerin çöktürülmesiyle elde edilen bol miktarda su içeren gözenekli yapılara denir [3]. Bir sol, jel noktasına ulaştığında, alkoksit gruplarının reaksiyonlarının tamamlandığı ve alkojelin istenen sonuçları elde ettiği

düşünülmektedir. Bununla birlikte, jelin istenen şekli aldığı zamanı gösteren istatistiksel bir olaydır. Bu noktada, jelin omurgası önemli miktarda reaksiyona girmemiş alkoksit grupları içerir. Aslında, jelasyon bir çözeltinin aniden akışkanlığını kaybedip elastik bir katı şekil aldığı spesifik bir olaydır. Hidroliz ve yoğunlaşma, jelasyon süresinden daha uzun sürebilir.

Yaşlandırma işlemi tipik olarak alkol/su karışımının jele emdirilmesini içerir. Yaşlandırma süresince jelin yapısında, bileşiminde ve özelliklerinde değişiklikler meydana gelir ve bu değişiklikler yaşlandırma devam ettiği sürece devam eder. Jelleşmeye neden olan kimyasal reaksiyonlar solun jele dönüşmesinden sonra da uzun bir süre devam eder. Yeni çapraz bağların oluşması, büzülme küçülmesine sebep olur bu da jelin viskozitesini artırır. Yaşlandırma işlemi jel omurgasını güçlendirir ve kuruma sırasında meydana gelecek olan büzülme azaltır [4].

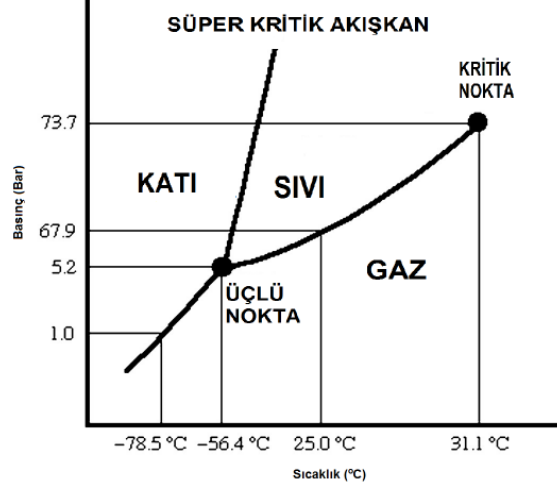
Çapraz bağlı ıslak alkojel oluştuktan sonraki son adım, reaksiyon ortamı olarak kullanılan sıvı çözücünün hava ile yer değiştirerek uzaklaştırılmasıdır. Çözücünün ıslak alkojelin doğal şekilde kurutulması yoluyla buharlaştırılması, buhar-sıvı ara yüzünün oluşması üzerine çözücü ve hava arasındaki ara yüzey geriliminden dolayı gözenek yapısının çökmesine neden olur [5]. Bu nedenle jelin kurutulması kritik bir adımdır. Kurutma işleminin yapılmasındaki amaç jel yapısının yığılmasına engel olmak, jelin iskelet yapısını korumak ve büzülme en aza indirmektir. Bu amaçla çözücüyü jelden uzaklaştırmak gerekir. Kurutma, atmosfer basıncında yapılan kurutma, süper kritik kurutma ve dondurarak kurutma olmak üzere üç farklı şekilde gerçekleştirilir [6].

Süper kritik şartlardaki bir madde (karbondioksit, metanol, etanol vb.) ile çözücünün yer değiştirmesi işlemi süper kritik kurutma olarak tanımlanır. Karbondioksit, süper kritik koşullara kolayca erişebildiğinden ( $T_c=304K$ ,  $P_c=7,38MPa$ ) süper kritik kurutmada daha çok tercih edilir ve basit basınç düşürme işlemi ile bir sistemden kolayca uzaklaştırılabilir. Aynı zamanda karbondioksit; kimyasal olarak inert olmasının yanında, toksik ve yanıcı olmaması ve ucuz olması sebebiyle de tercih edilir [7].  $CO_2$ 'in basınç-sıcaklık faz diyagramı Şekil 1'de görülmektedir. Bir madde kritik sıcaklık ve kritik basıncın üzerine çıktığında süper kritik sıvı olarak isimlendirilir [8]. Süper kritik durumda, sıvı artık sıvı gibi davranmaz; daha çok tüm moleküllerin serbestçe dolaşmaya yetecek kadar enerjiye sahip olduğu, yüzey gerilimlerinin sona erdiği bir sıvı gibidir [9]. Süper kritik bir sıvı gaz olarak boşaltılabilir, bu da sonunda ıslak malzemenin "kuru katı iskeletini" sağlar. Elde edilen kuru numuneler ıslak evrelerinde olduğu gibi çok açık gözenekli bir dokuya sahiptir [10].

Süper kritik bölgede yüzey gerilimi sıfır olduğundan sıvı ile süper kritik akışkan arasındaki ara yüzey gerilimi çok düşüktür [5]. Başka bir deyişle, süper kritik kurutma yöntemi, jel gözeneklerinin çıkışında sıvı-buhar ara yüzünün oluşmasını engeller. Sıvı-buhar ara yüzünün oluşması gözeneklerin çökmesine sebep olan 100-200 MPa kılcal basınçlara neden olur [10].

Süper kritik kurutma işleminde gözenekleri dolduran sıvı süper kritik  $CO_2$  ile giderilir ve gözenek yapısı süper kritik  $CO_2$  varlığında sıvı-gaz ara yüzünün azalması ve ayrıca ortam koşullarında  $CO_2$ 'in gaz halindeki doğası nedeniyle korunur [5]. Böylece daha gözenekli bir yapının sağlanmasının yanı sıra nano partiküllerin üretiminde kullanılan emülsiyonların doğal solvent buharlaştırılmasına kıyasla, dar partikül boyutu dağılımına

sahip gözenekler de oluşturulabilir [11]. Sonuç olarak aerojelin nihai formu monolitik ya da toz, amorf ya da kristal, heterojen ya da homojen olabilir.



Şekil 1. CO<sub>2</sub> için basınç- sıcaklık faz diyagramı.

Alümina aerojeller, benzersiz nano yapıları nedeniyle, yüksek sıcaklıklarda nispeten yüksek mukavemet, gelişmiş termal ve kimyasal kararlılık gösterir. Dolayısıyla yüksek sıcaklıklarda yaygın silis aerojellerine göre daha iyi ısı yalıtımı özelliklerine sahiptirler. Bu özellikleri ile ısı depolama sistemleri, katalizörler vb. için umut verici bir adaydır [12]. Bu nedenle literatürde hem saf alümina aerojeller hem de kompozit alümina aerojeller için önemli çalışmalar yayınlanmıştır. Ancak alümina aerojellerin sentezi ile ilgili çalışmaların sayısı, özellikle jelleşmeye yol açan karmaşık reaksiyonlar, kuruma sırasında çatlama ya da kırılma ve kurutulmuş materyalin higroskopik doğası nedeniyle nispeten azdır. Alümina esaslı monolitik aerojellerin oluşumunu tarif eden çalışmalarda en yüksek gözeneklilik derecesinde elde edilen alümina aerojel için BET yüzey alanı 376 m<sup>2</sup>/g olarak belirlenmiştir [13].

Alümina aerojellerin sol-jel yöntemiyle sentezi ile ilgili çalışmalarda alüminyum hidroksit kompleks çözelti kimyasının jelin yapısal oluşumunu karmaşık hale getirdiği bulunmuştur. Alüminyum alkoksit türevi jellerde ise olası birkaç yapısal değişiklik bulunmaktadır. Literatürde yapılan çalışmalardan, jelin son yapısını etkileyen bazı değişkenlerin; kullanılan alkoksit türü, alkoksitin suya oranı, hidroliz oranı, kuruma sıcaklığı, kullanılan katalizörün türü, çözeltinin pH' ı ve reaksiyonların meydana geldiği sıcaklık olduğu bilinmektedir [14]. Bu parametrelere ilave olarak yaşlandırma ve kurutma sürelerindeki değişimin, jelin yapısına ve fiziksel özellikleri üzerine etkisinin belirlenmesi bu çalışmanın ana amacını oluşturmaktadır.

Bu çalışmada, sol-jel metoduyla sentezlenen alümina aerojeller, metanol banyosunda en az 24 saat dinlendirilmiştir. Ardından 7 gün ve 30 gün gibi iki farklı zaman periyodunda aseton banyosunda yaşlandırılmış ve bu sürede aseton banyosu en az dört kez değiştirilmiştir. Sonrasında alümina aerojeller, süper kritik koşullar altında, 100 bar basınç ve 45° C' de, 2 saat ve 4 saat olmak üzere farklı sürelerde kurutulmuştur. Hazırlanan numunelerin karakterizasyonu için gerekli olan yapısal analiz FT-IR tekniği ile belirlenirken, gözeneklilik ve yüzey alanı çok noktalı BET analizi ile tayin edilmiştir. SEM analizi ile de numune yüzeyinin topografisine ait görüntüler elde edilmiştir.



## 2. Deneysel çalışmalar

### 2.1. Malzemeler

Bu çalışmada kullanılan, alüminyum tri-sec bütoksit (ATSB), etanol (Et), metanol (Met), glasiyel asetik asit (AA) ve aseton (A) Merck firmasından temin edilmiş olup, sentez saflığında kullanılmıştır. Aerojel sentezinde kullanılan ultra saf su ise laboratuvarımızda üretilmiştir.

### 2.2. Alümina aerojelin hazırlanması

Sol-jel yöntemi kullanılarak alümina aerojellerin sentezlenmesi iki aşamada gerçekleştirilmiştir. İlk aşama; sol oluşumu için alüminyum tri-sec-bütoksit, etanol ve ultra saf su ATSB:Et:H<sub>2</sub>O 1:16:0,6 molar oranında bir erlende karıştırılarak, kapağı kapatılmıştır. Karışım 60 °C' ye ısıtılarak, 45 dakika boyunca karıştırılmıştır. Kontrollü gerçekleştirilen hidroliz işlemi öncesi karışım başlangıçta beyaz (bulanık) renkte ve viskoz iken, hidroliz tamamlandıkça berrak ve akışkan kıvama geldiği görülmüştür (Şekil 2). Oluşan sol çözeltisi oda sıcaklığına gelene kadar soğutulmuştur.



Şekil 2. Alüminyum tri-sec-bütoksitin hidrolizi.

İkinci aşama ise jelleşme aşamasıdır. Jelleşme için sol çözeltisinin üzerine kütle oranı Sol:Met:H<sub>2</sub>O:AA 1g:0,2g:0,003g:0,03g olacak şekilde metanol, su ve asetik asit ilave edilerek 30 dakika boyunca karıştırılmıştır (Şekil 3). Sentezlenen alümina aerojeller jelleşmek üzere kalıba dökülerek, jelleşmesi için 120 dakika beklenilmiştir.



Şekil 3. Alümina aerojel sentezinin şematik gösterimi.

Elde edilen jeller şeffaf renkli, oldukça kırılğan yapıda olup Şekil 4' te görülebilmektedir.



Şekil 4. Jelleşme süresi tamamlanan alümina arojel.

Oluşan jeller öncelikle 24 saat metanol banyosunda dinlendirilmiştir. Metanol banyo süresi tamamlandıktan sonra alkojeller şeffaflığını kaybederek daha opak renkte ve daha az kırılğanlık gösteren bir yapıya kavuşmuş olup Şekil 5' te görülmektedir. Bu aşamadan sonra aseton banyo süresinin etkisinin araştırılması için iki örnekten biri 7 gün diğeri 30 gün aseton banyosunda yaşlandırılmıştır.



Şekil 5. Metanol banyo süresi tamamlanan alümina arojel.



Şekil 6. Süper kritik koşullarda kurutma sonrası elde edilen alümina aerojel.

Yaşlanma süresi tamamlanan aerojeller süper kritik koşullarda 45°C sıcaklık ve 100 bar basınçta CO<sub>2</sub> atmosferinde kurutulmuştur. Kurutma süresinin etkisinin araştırılması için 7 gün ve 30 gün aseton banyosunda yaşlandırılan alümina aerojeller 2 saat ve 4 saat olmak üzere farklı sürelerde kurutma işlemine tabi tutulmuştur. Süper kritik şartlarda kurutulan alümina aerojellerin monolitik yapısının bozulduğu görülmüştür (Şekil 6).

Farklı yaşlandırma ve kurutma koşullarında elde edilen alümina aerojel numunelerine ait bilgiler Tablo 1’ de verilmiştir.

Tablo 1. Numune hazırlama koşulları.

Numune İsmi	Yaşlandırma Süresi (Gün)	Kurutma Süresi (Saat)
GS <sub>7-2</sub>	7	2
GS <sub>7-4</sub>	7	4
GS <sub>30-2</sub>	30	2
GS <sub>30-4</sub>	30	4

### 2.3. Alümina aerojelin karakterizasyonu

#### 2.3.1. Yoğunluk tayini

Kurutulmuş ve toz haline getirilmiş aerojellerin yoğunlukları, doğrudan kütlenin hacime oranına göre Eşitlik 1 yardımıyla hesaplanmıştır. Aerojellerin yoğunluk tespiti için gerçekleştirilen iki ölçümün aritmetik ortalaması alınarak, sonuçlar verilmiştir.

$$\rho = \frac{m}{v} \quad (1)$$

Burada;  $\rho$ ,  $m$  ve  $v$  alümina aerojelin sırasıyla yoğunluğu (g/cm<sup>3</sup>), kütlesi (g) ve hacmidir (cm<sup>3</sup>).

#### 2.3.2. FT-IR

Numunelerin FT-IR spektrumları KBr ile pellet yapılarak, Thermo Scientific (USA) marka Nicolet IS10 model FT-IR spektrofotometresi ile alınmış olup, elde edilen

spektrumlarından her bir farklı koşul için hazırlanan numunelerde yapısal değişimin olup olmadığı, fonksiyonel grupların verdiği pikler yardımıyla belirlenmiştir.

### 2.3.3. BET

Alümina aerojellerin yüzey alanını belirlemek amacıyla, Quantachrome (USA) marka IQ-Chemi model cihaz ile 77,3 K'de sıvı N<sub>2</sub> ortamında, N<sub>2</sub> gazı adsorpsiyonu tekniğine dayalı olarak çok noktalı BET yüzey alanı ölçümü analizi yapılmıştır.

### 2.3.4. SEM

Hazırlanan numunelerin yapılarını nano boyutta görüntüleyebilmek için Quanta (USA) marka FEI/Quanta 450 FEG model SEM cihazı kullanılmış olup, numune yüzeyinin topografik görüntüsü elde edilmiştir.

## 3. Sonuçlar ve tartışma

Sol-jel yöntemi kullanılarak gerçekleştirilen alümina aerjel sentezinde jel hazırlama aşamasında kullanılan reçete aynı olsa da hazırlanan numunelerde yapısal karakteristik özellikleri belirleyen aşama yaşlandırma ve kurutma basamakları olmuştur. Bu amaçla hazırlanan aerjellerin fiziksel özellikleri (yoğunluk ve yüzey alanı) üzerine yaşlandırma ve kurutma sürelerinin etkisini inceleyebilmek için numuneler 7 ve 30 gün olmak üzere farklı sürelerde aseton banyosunda bekletilmiş ve ardından 2 ve 4 saat süper kritik koşullarda kurutulmuştur. Deneysel sonuçlar, alümina aerjellerin yoğunluğunun, yüzey alanının ve gözenek yapısının yaşlandırma ve kurutma süreleri ile değiştiğini göstermektedir.

### 3.1. Yaşlandırma ve kurutma süresinin yoğunluğa etkisi

Aerjeller dünyanın en hafif ve yoğunluğu en düşük katısı olarak bilinmektedir. Tablo 2' de farklı yaşlandırma ve kurutma sürelerinde hazırlanan alümina aerjel numunelerine ait yoğunluk değerleri verilmiştir.

Tablo 2. Alümina aerjel numunelerinin yoğunlukları.

Numune İsmi	Yoğunluğu (g/cm <sup>3</sup> )
GS <sub>7-2</sub>	0,4173
GS <sub>7-4</sub>	0,2404
GS <sub>30-2</sub>	0,2371
GS <sub>30-4</sub>	0,2176

Deneysel sonuçlar göstermektedir ki gerek yaşlandırma süresi gerekse kurutma süresi arttıkça, numunelerin yoğunluğu azalmaktadır. Dolayısıyla yaşlandırma ve kurutma süreleri değiştirilerek, daha da düşük yoğunluklara sahip dolayısıyla daha da hafif aerjeller üretmek mümkün olabilmektedir ve bu durum aerjellerin kullanım alanlarını arttıracaktır.

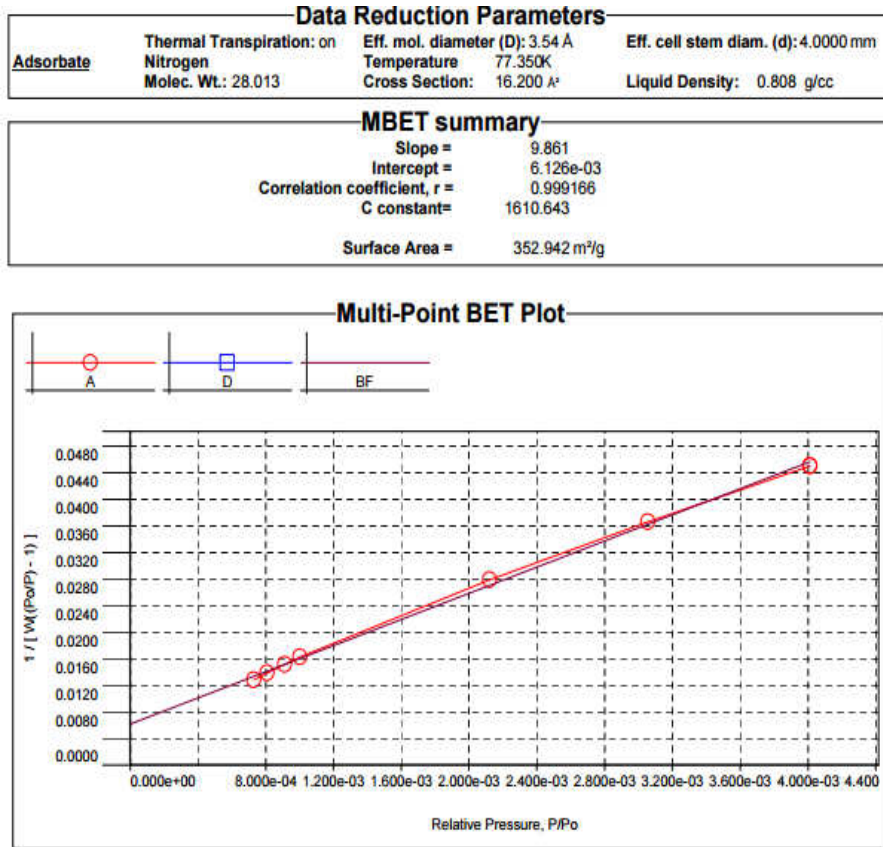
### 3.2. Yaşlandırma ve kurutma süresinin yüzey alanına etkisi

Aerjeller geniş yüzey alanına sahip gözenekli sentetik maddeler oldukları için özellikle su arıtımında oldukça etkili bir adsorban olarak karşımıza çıkmaktadır. Ancak sadece su arıtımında değil uzay teknolojileri başta olmak üzere her geçen gün farklı alanlarda kullanımı artan bu malzemelerde, yüzey alanı önemli bir fiziksel özelliktir. Bu

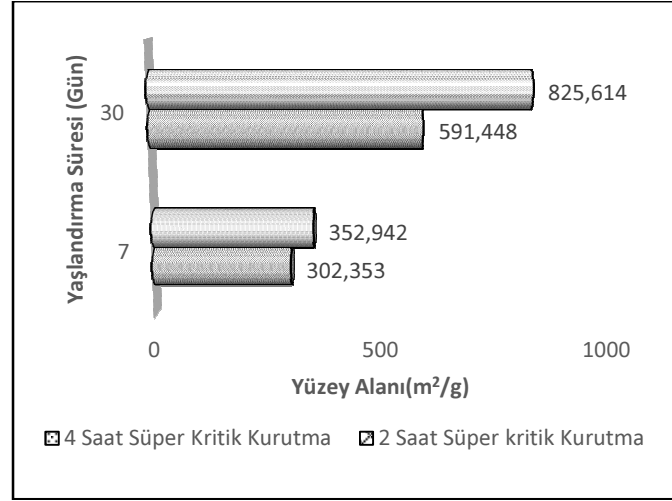
kapsamda hazırlanan aerjel numunelerinde yaşlandırma ve kurutma şartlarındaki değişimin alümina aerjelin yüzey alanında meydana getirebileceği değişikliği belirlemek amacıyla numunelerin çok noktalı BET analiz yöntemi ile yüzey alanı ölçümü yapılmış ve sonuçlar Tablo 3' te verilmiştir. Katı maddelerin yüzey enerjileri nedeniyle atmosferdeki gaz moleküllerini adsorplama prensibi üzerine kurulmuş bu yöntemde numune yüzeyini tek bir moleküler tabaka ile kaplamak için gerekli N<sub>2</sub> gazı miktarı tayin edilmiş ve BET teorisi kullanılarak, yüzey alanı hesaplanmıştır. 7 gün aseton banyosunda yaşlandırılan ve ardından 4 saat süper kritik kurutmaya tabi tutulan numune için (GS<sub>7-4</sub>) elde edilen BET eğrisi örnek olarak Şekil 7'de verilmiştir.

Tablo 3. Alümina aerjellerin BET yüzey alanı değerleri.

Numune İsmi	BET Yüzey Alanı (m <sup>2</sup> /g)
GS <sub>7-2</sub>	302,353
GS <sub>7-4</sub>	352,942
GS <sub>30-2</sub>	591,448
GS <sub>30-4</sub>	825,614

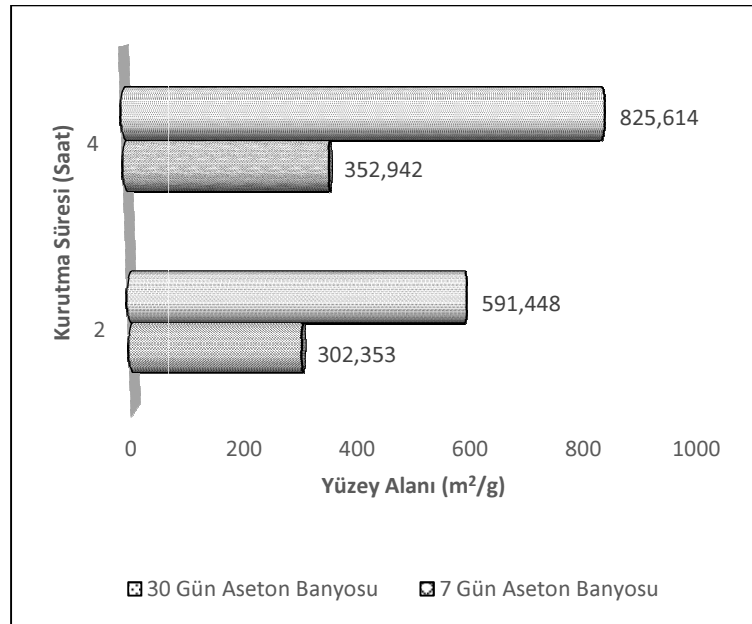


Şekil 7. GS<sub>7-4</sub> numunesine ait BET eğrisi.



Şekil 8. Yaşlandırma süresinin alümina aerogelin yüzey alanına etkisi.

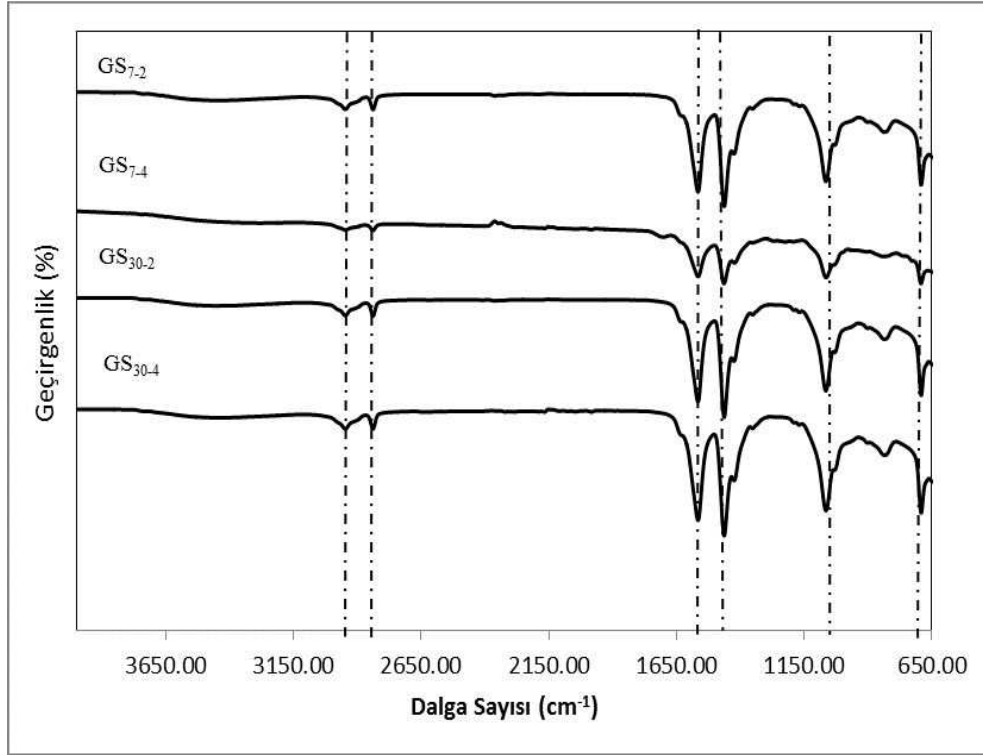
Alümina aerogelin aseton banyosunda yaşlandırılma süresi (Şekil 8) ve kurutulma süresi (Şekil 9) arttıkça, yüzey alanının da arttığı görülmüştür. Ancak artış oranları göz önüne alındığında, 4 saatlik kurutma işlemine tabi tutulan numunede yüzey alanındaki %134'lük artış, kurutma süresinden ziyade yaşlandırma süresinin yüzey alanının artmasında daha etkili olduğu sonucunu doğurmuştur. Yaşlandırma süresi, sol-jel tekniği kullanılarak üretilen aerojellerde, jel oluşumu ile çözücünün uzaklaştırılması arasındaki zamanı ifade eder. Dolayısıyla gözenek sıvısı jel ağında kaldığı sürece, jel sabit değildir ve pek çok dönüşüme maruz kalır. Diğer bir değişle, yüzey fonksiyonel gruplar arasındaki kondenzasyon, jel noktasından sonra da devam eder. Bu nedenle yaşlandırma süresi uzadıkça, mekanik olarak daha güçlü ve daha fazla sayıda çapraz bağ içeren bir yapı ortaya çıkmaktadır. Bu durum jel omurgasını güçlendirdiği gibi kuruma sırasında meydana gelecek olan büzülme azaltmakta ve sonuç olarak yüzey alanında büyük bir artışı beraberinde getirmektedir.



Şekil 9. Kurutma süresinin alümina aerogelin yüzey alanına etkisi.

### 3.3. Yaşlandırma ve kurutma süresinin yapısal özelliklere etkisi

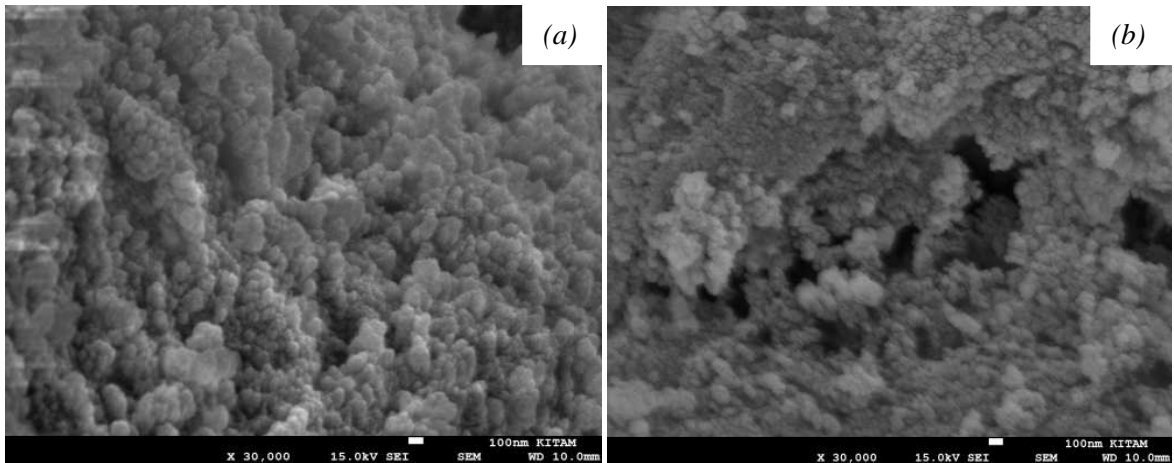
Hidroliz, yoğunlaşma, yüzey modifikasyonu ve kuruma gibi tüm aşamaların formülasyon ve reaksiyonunu teyit etmek için dört farklı numuneye FT-IR analizi yapılmış ve elde edilen spektrumlar Şekil 10'da gösterilmiştir. Spektrumda 3600-1200  $\text{cm}^{-1}$  aralığını kapsayan bölge fonksiyonel grup bölgesi olup, 1200-600  $\text{cm}^{-1}$  aralığındaki bölge ise küçük yapısal değişiklikleri veren parmak izi bölgesidir. Bir molekülün yapısında meydana gelebilecek küçük farklılıklar spektrumun parmak izi bölgesindeki absorpsiyon piklerinin dağılımında önemli değişikliklere neden olabilmektedir. Çünkü pek çok tek bağ bu bölgede absorpsiyon bandı verir ve bunların enerjileri birbirlerine yakın olduğundan bu bölgede komşu bağlar arasında kuvvetli etkileşimler vardır. Bu nedenle özellikle spektrumun parmak izi bölgesi dikkate alındığında, 1050  $\text{cm}^{-1}$ 'de yapıdaki Al-O-H gerilmesine ait absorpsiyon piki, 650  $\text{cm}^{-1}$  ve 750  $\text{cm}^{-1}$ 'de ise Al-O gerilmesine ait absorpsiyon pikleri görülmektedir [12, 15]. Bu pikler su ile hızlıca hidroliz olan alüminyum alkoksitler kullanılarak yani hidratlı alüminyum tuzlarından yola çıkılarak alümina aerogellerin hazırlandığının bir göstergesidir. Bu bölgede elde edilen absorpsiyon pikleri benzer ve karakteristik olduğundan, farklı yaşlandırma ve kurutma sürelerinde hazırlanmış tüm aerogel numunelerinde molekülün iskelet yapısının aynı olduğu sonucu ortaya çıkmaktadır. Başka bir deyişle; numunelerin sol formülasyonu ve yüzey modifikasyonu benzer olduğundan, beklenildiği gibi FT-IR spektrumundaki fonksiyonel gruplar ve bunlarla ilgili pikler tam olarak birbiriyle örtüşmüştür. Spektrumun fonksiyonel grup bölgesinde yer alan 2850  $\text{cm}^{-1}$  ve 2950  $\text{cm}^{-1}$ 'deki absorpsiyon pikleri C-H gerilme bandına ait olup, bu pikler kurutma işleminden sonra alümina aerogelin iskelet yapısına bağlı kalan karbon içerikli kalıntıların varlığını göstermektedir. 1500  $\text{cm}^{-1}$  ve 1600  $\text{cm}^{-1}$ 'de ise H-O-H gerilme bandına ait absorpsiyon pikleri görülmektedir [15]. Sonuç olarak, tüm numunelerde sentez aşamasında herhangi bir fark olmadığı, numunelerin tamamında aynı reaksiyonların aynı zamanlarda gerçekleştiği spektrumdan anlaşılmaktadır. Daha da önemlisi sonuçlar göstermektedir ki her ne kadar sentez aşaması aynı olsa da aseton banyosunda yaşlandırma ve süper kritik kurutma sürelerinin farklı olması elde edilen nihai ürünün yapısında ve var olan kimyasal gruplarda herhangi bir değişime sebep olmamıştır.



Şekil 10. Alümina aerjel numunelerine ait FT-IR spektrumları.

### 3.4. Yaşlandırma ve kurutma süresinin numune yüzeyine etkisi

Gerek yaşlandırma gerekse kurutma sürelerindeki değişim, elde edilen numunelerin yüzey alanını ve dolayısıyla gözenek yapısını değiştirdiği için numune yüzeyinin topografik görüntüsünde de farklılıklara sebep olmuştur. Şekil 11’de örnek olarak iki farklı numuneye (GS<sub>30-4</sub> ve GS<sub>30-2</sub>) ait yüzey görüntüsü verilmiştir. Görüntüler, farklı kurutma sürelerinde hazırlanan aerjel örneklerinin düzgün, küresel nano parçacıklar içerdiğini ve ana matris içerisinde düzgün dağıldığını göstermektedir. Bununla birlikte kurutma süresi arttıkça yüzey alanının artmasıyla gözenek boyut ve dağılımında da iyileşmeler olduğu numunelere ait yüzey görüntülerinden açıkça görülmektedir. Literatürdeki SEM görüntüleri [16] ile benzerlik gösteren bu sonuçlar, yaşlandırma ve kurutma işlemleri ile alümina aerjelin yüzey görüntüleri değişse de mezo gözenekli yapısının aynı kaldığını göstermektedir.



Şekil 11.(a) GS<sub>30-4</sub> ve (b) GS<sub>30-2</sub> numunelerine ait SEM görüntüleri.



#### 4. Değerlendirme

Bu çalışmada, aseton banyosunda yaşlandırma ve süper kritik şartlarda kurutma sürelerinin alümina aerogelin yapısal ve fiziksel özellikleri üzerine etkisi incelenmiştir. Hem aseton banyosunda yaşlandırma süresinin hem de süper kritik kurutma süresinin arttırılmasıyla, alümina aerogelin yoğunluğu azalmış, yüzey alanı ise artmıştır. Aseton banyosundaki yaşlandırma süresi az olduğunda, süper kritik kurutma süresinin alümina aerogelin yoğunluğunun azalmasında çok daha etkili olduğu görülürken, aseton banyosundaki yaşlanma süresi arttığında süper kritik kurutma süresinin artmasının yoğunluğun azalmasında çok büyük etki yapmadığı görülmüştür. Bununla birlikte alümina aerogelin gözenekliliği ve yüzey alanı üzerine aseton banyosunda yaşlandırma süresinin, süper kritik kurutma süresine oranla daha fazla etkili olduğu deneysel sonuçlardan açıkça görülmektedir. FT-IR analizi sonucu elde edilen spektrumlar ise aseton banyosunda yaşlandırma ve süper kritik kurutma sürelerinin farklı olmasının elde edilen nihai ürünün yapısında ve var olan kimyasal gruplarda herhangi bir değişime sebep olmadığını göstermiştir.

#### Teşekkür

Bu çalışma, Hitit Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi tarafından desteklenmiştir (Proje No: MUH19004.16.002).

#### Kaynaklar

- [1] He, F., Sui, C., He, X. ve Li, M., Facile synthesis of strong alumina-cellulose aerogels by a freeze-drying method, **Materials Letters**, 152, 9–12, (2015).
- [2] Güler, D., Silis kumu, feldspat ve tetraetilortosilikattan sol-jel yöntemi ile silika aerogel sentezi ve karakterizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, (2012).
- [3] Yılmaz, Y., Farklı başlangıç maddeleri kullanılarak sol-jel yöntemiyle monolitik silika aerogel ve silika aerogel sentezi ve karakterizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, (2013).
- [4] Omranpur, H., Dourbash, A. ve Motahar, S., Mechanical properties improvement of silica aerogel through aging: Role of solvent type, time and temperature. **AIP Conference Proceedings**, 1593, 1, 298–303, (2014).
- [5] Bozdağ, S. E., A fundamental study on the synthesis of aerogel supported bimetallic nanoparticles using supercritical deposition, Doktora Tezi, Koç Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, (2012).
- [6] Dorcheh, A.S. ve Abbasi, M.H., Silica aerogel; synthesis, properties and characterization, **Journal of Materials Processing Technology**, 199, 10-26, (2008).
- [7] Giray, S., PEG-hydrogel coated silica aerogels: A novel drug delivery system, Yüksek Lisans Tezi, Koç Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, (2010).
- [8] Kartal, A. M., Surface modification of silica aerogels by hexamethyldisilazane-carbon dioxide mixtures and their phase behavior, Yüksek Lisans Tezi, Koç Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, (2009).
- [9] Fricke, J. ve Tillotson, T., Aerogels: production, characterization, and applications, **Thin Solid Films**, 297, 1–2, 212–23, (1997).

- [10] Pierre, A. C., **History of aerogels, In aerogels handbook**, eds, Aegerter, M. A., Leventis, N. ve Koebel, M. M, 3-18, Springer Science and Business Media, New York USA, (2012).
- [11] Guilherme, M. R., Aouada, F. A., Fajardo, A. R., Martins, A. F., Paulino, A. T., Davi, M. F. T., Rubira, A. F. ve Muniz, E. C., Superabsorbent hydrogels based on polysaccharides for application in agriculture as soil conditioner and nutrient carrier: A review, **European Polymer Journal**, 72, 365–85. (2015).
- [12] Zu, G., Shen, J., Wei, X., Ni, X., Zhang, Z., Wang, J., Liu, G., Preparation and characterization of monolithic alumina aerogels, **Journal of Non-Crystalline Solids**, 357, 15, 2903–6, (2011).
- [13] Poco, J. F., Satcher, J. H. ve Hrubesh, L. W., Synthesis of high porosity, monolithic alumina aerogels, **Journal of Non-Crystalline Solids**, 285, 1–3, 57–63, (2001).
- [14] Yoldas, B. E., Alumina gels that form porous transparent  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , **Journal of Materials Science**, 10-11, 1856–60, (1975).
- [15] Yang, W., Dou, X., Li, Y., Mohan, D., Pittman, C.U., Ok, Y.S., Performance and mass transfer of aqueous fluoride removal by a magnetic alumina aerogel, **Royal Society of Chemistry Adv.**, 6, 112988-112999, (2016).
- [16] Afkhami, A., Tehrani, M.S. ve Bagheri, H., Simultaneous removal of heavy-metal ions in wastewater samples using nano-alumina modified with 2,4-dinitrophenylhydrazin, **Journal of Hazardous Materials**, 181, 836-844, (2010).

# Investigation of phenolic compounds and antioxidant activity of *Teucrium polium* L. decoction and infusion

Züleyha ÖZER<sup>1,\*</sup>, Turgut KILIÇ<sup>2</sup>, Sema ÇARIKÇI<sup>3</sup>, Hasibe YILMAZ<sup>4</sup>

<sup>1</sup>Medicinal and Aromatical Plants Programme, Altınoluk Vocational School, Balıkesir University, Altınoluk, Edremit-Balıkesir, Turkey

<sup>2</sup>Department of Science Educations, Necatibey Education Faculty, Balıkesir University, Altteylül-Balıkesir, Turkey

<sup>3</sup>Department of Chemistry, Faculty of Sciences and Arts, Balıkesir University, Balıkesir, Turkey

<sup>4</sup>TUBITAK National Metrology Institute (UME), Department of Chemistry, Gebze-Kocaeli, Turkey

Geliş Tarihi (Received Date): 14.06.2017

Kabul Tarihi (Accepted Date): 02.11.2017

## Abstract

In present study, we report phenolic compounds and antioxidant activity of decoction and infusion of *T. polium*. The quantitative amounts of the phenolic contents were determined by LC-MS/MS. The main compounds and amounts were determined as follow for decoction; fumaric acid, luteolin-7-O-glucoside, luteolin-5-O-glucoside, and pelargonin (2060.1; 1167.0; 835.2; 829.9 mg/kg dried herba, respectively). For the infusion sample main compounds and amounts were as follow; fumaric acid, luteolin-7-O-glucoside, pelargonin, and luteolin-5-O-glucoside (1456.2; 431.1; 312.5; 278.4 mg/kg dried herba, respectively). The antioxidant activities were determined based on three methods: 2,2-diphenyl-1-picrylhydrazyl (DPPH) free radical scavenging,  $\beta$ -carotene linoleic acid assays and cupric ( $\text{Cu}^{2+}$ ) ion reducing power assay (CUPRAC). For all the activity assays, infusion and decoction samples of the *T. polium* showed good activity.

**Keywords:** *Teucrium polium*, decoction, infusion, phenolic compound, antioxidant activity.

\* Züleyha ÖZER, zuleyhaozer@balikesir.edu.tr, <http://orcid.org/0000-0003-4957-5756>

Turgut KILIÇ, tkilic@balikesir.edu.tr, <http://orcid.org/0000-0002-6842-3160>

Sema ÇARIKÇI, carikci@balikesir.edu.tr, <http://orcid.org/0000-0003-3657-9926>

Hasibe YILMAZ, hasibe.yilmaz@tubitak.gov.tr, <http://orcid.org/0000-0002-1308-1650>

## *Teucrium polium* L. demleme ve kaynatma örneklerinin fenolik bileşik ve antioksidan aktivitelerinin araştırılması

### Özet

Bu çalışmada, *T. polium*' un kaynatma ve demleme örneklerinin fenolik bileşikleri ve antioksidan aktivitesi rapor edilmiştir. Fenolik içeriğin kantitatif miktarları LC-MS/MS ile belirlendi. Kaynatmada belirlenen ana bileşikler ve miktarları sırasıyla; fumarik asit, luteolin-7-O-glikozit, luteolin-5-O-glikozit ve pelargonin (sırasıyla 2060.1; 1167.0; 835.2; 829.9 mg / kg kuru herba) olarak bulundu. Demleme örneği için ise ana bileşikler ve miktarları; fumarik asit, luteolin-7-O-glikozit, pelargonin ve luteolin-5-O-glikozit (sırasıyla 1456.2; 431.1; 312.5; 278.4 mg /kg kuru herba) olarak belirlendi. Antioksidan aktiviteler üç yöntem esas alınarak belirlendi, bunlar: 2,2-difenil-1-pikrilhidrazil (DPPH) serbest radikal süpürme kapasitesi,  $\beta$ -karoten linoleik asit ve kuprik ( $\text{Cu}^{2+}$ ) iyonu indirgeyici antioksidan kapasite (CUPRAC). Tüm analiz sonuçlarına göre, *T. polium*' un demleme ve kaynatma örnekleri iyi bir aktivite gösterdi.

**Anahtar kelimeler:** *Teucrium polium*, kaynatma, demleme, fenolik bileşik, antioksidan aktivite.

### 1. Introduction

*Teucrium* L. belongs to the family of Lamiaceae (Labiatae), which has more than 150 species from the most common and different plants in the world [1]. *Teucrium* comprises 30 species and eight sections in Turkey [2]. They are mainly found in the mild parts of Asia, Europe and North Africa [2]. *T. polium* named as 'acı yavşan' and widely used as herbal tea in folk medicine. Also decoction and infusion of this species is used as treatment diabetes, kidney, liver diseases, stomach and hemorrhoids. In the literatur, the crude extracts of *T. polium* have been investigated by several researchers and these studies have focused on commonly biological activities of the extracts [3-5]. In the previous studies, anti-inflammatory, antibacterial, antihypertensive [6-8], antioxidant [4], fever-reducing, sudorific, antispasmodic, anodyne [9,10] and antidiabetic effects [11] of *T. polium* were reported. Also, there are some reports on total phenolic content and antioxidant activity of aqueous extracts of *T. polium* species from different region of the world [4,12-14]. The results showed that, since locality, climatic and seasonal conditions are effect the chemical constituents of the plants, biological activity results are differ. Plant phenolics were considered to have antioxidant activities due to their behavior such as reducing agents, hydrogen donor antioxidants and singlet oxygen quenchers [15]. For this reason, it is important to determine the phenolic profile of the plants. In present study, we report the phenolic contents and antioxidant capacity (DPPH free radical scavenging activity,  $\beta$ -carotene linoleic acid assays and cupric ( $\text{Cu}^{2+}$ ) ion reducing power assay (CUPRAC) of the decoction and infusion of *T. polium*.

## 2. Materials and methods

### 2.1. Plant material

The aerial parts of species were collected from Balıkesir-Edremit, Kazdağları, on the road of Pınarbaşı village, square areas, 39 ° 38'14.65 "K, 26 ° 56'47.62" D, 192 m, 15.6.2014. The species were identified by Dr. Selami Selvi at Balıkesir University. The voucher specimens were deposited at the Herbarium of the Altınoluk Vocational School, Balıkesir University, Balıkesir, Turkey (herbarium number SV 1520).

### 2.2. Preparation of decoction and infusion samples

Infusion; 2 g of the plant, dried in the shade and chopped into small pieces, were added to 98 mL of distilled boiling water and allowed to stay for 15 minute. The tea was filtered with an ashless filter paper. The filtrate (25 mL) was diluted with 25 mL of distilled water.

Decoction; 2 g of the plant, dried in the shade and chopped into small pieces, were added to 98 mL of distilled water and heated together in a steel kettle and allowed to stay for 15 minute after it boiled. It was filtered with an ashless filter paper. The filtrate (25 mL) was diluted with 25 mL of distilled water.

The determinations were performed using LC-MS/MS.

### 2.3. Chemicals

Standard compounds used for LC-MS/MS analysis were as follow: fumaric acid (99%, Sigma-Aldrich), pyrogallol (98%, Sigma-Aldrich), rutin (94%, Sigma-Aldrich), chlorogenic acid (95%, Sigma-Aldrich), gallic acid (99 %, Merck), syringic acid (95%, Sigma-Aldrich), t-ferulic acid (99%, Sigma-Aldrich), caffeic acid (98%, Sigma-Aldrich), pelargonin chloride (98%, Sigma-Aldrich), quercitrin (97%, Sigma-Aldrich), salicylic acid (99 %, Sigma-Aldrich), *p*-coumaric acid (98 %, Sigma-Aldrich), luteolin-7-*O*-glu (99%, AppliChem), rosmarinic acid (96%, Sigma-Aldrich), pyrogallol (98 %, Sigma-Aldrich), apigenin (95 %, Sigma-Aldrich), kaempferol (96 %, Sigma-Aldrich) and isorhamnetin (98 %, ExtraSynthese, Genay-France). Stock solutions were prepared as 10 mg/L in methanol. HPLC grade methanol was purchased from Merck (Darmstadt, Germany). Calibration solutions were prepared in methanol in a linear range. Dilutions were performed using automatic pipettes and glass volumetric flasks (A class). 100 mg/L curcumin solution was freshly prepared, from which 50 µL was used as an Internal Standard (IS) in all experiments.

### 2.4. Liquid chromatography-mass spectrometry

LC-MS/MS experiments were performed by a Zivak® HPLC and Zivak® Tandem Gold Triple quadrupole (Istanbul, Turkey) mass spectrometry equipped with a Synergy Max C18 column (250 x 2 mm i.d., 5mm particle size). The mobile phase was composed of water (A, 0.1 % formic acid) in methanol (B, 0.1 % formic acid), the gradient programme of which was 0-1.00 minute 55 % A and 45 % B, 1.01-20.00 minutes 100 % B and finally 20.01-23.00 55 % A and 45 % B. The flow rate of the mobile phase was 0.25 mL/min, and the column temperature was set to 30 °C. The injection volume was 10 mL. The detailed information on preparation of test solution and evaluation of uncertainty has been reported in the literature [16,17].

### 2.5. Antioxidant Activity

The antioxidant activities were measured based on 2,2-diphenyl-1-picrylhydrazyl (DPPH) free radical scavenging activity,  $\beta$ -carotene linoleic acid assays and cupric ( $\text{Cu}^{2+}$ ) ion reducing power assay (CUPRAC) [16-24].

## 3. Results and discussion

### 3.1. Phenolic contents

Phenolic components and quantity analyses of *T. polium* decoction and infusion were analyzed by LC-MS/MS. Phenolic compounds were analyzed in three groups: flavonoids and derivatives; coumaric acid and derivatives; and simple phenolics and others. Total 20 compounds, composed of 9 phenolic acids, 9 flavonoids and 2 flavonoid glycoside were determined in the *T. polium* decoction and infusion samples. The results were given in Table 1. While the decoction was found to be rich in flavonoids, the infusion was rich in phenolic acids. Luteolin-7-*O*-glucoside was mostly founded flavonoid in *T. polium* teas. In addition this, fumaric acid was determined in a high ratio in decoction and infusion samples (2060.1; 1456.2 mg/kg dried herb, respectively). The main compounds and amounts were determined as follow for decoction; fumaric acid, luteolin-7-*O*-glucoside, luteolin-5-*O*-glucoside and pelargonin (2060.1; 1167.0; 835.2; 829.9 mg/kg dried herba, respectively). For the infusion samples main compounds and amounts were as follow; fumaric acid, luteolin-7-*O*-glucoside, pelargonin and luteolin-5-*O*-glucoside (1456.2; 431.1; 312.5; 278.4mg/kg dried herba, respectively). Both of them (decoction and infusion) consisted of luteolin-7-*O*-glucoside, luteolin-5-*O*-glucoside, pelargonin and fumaric acid as dominant compounds in our study.

### 3.2. Antioxidant activity

The antioxidant activities were determined applying DPPH free radical scavenging activity,  $\beta$ -carotene linoleic acid assays and CUPRAC assays. Inhibition of lipid peroxidation and DPPH free radical scavenging effect were determined at 2, 5, 10, and 20  $\mu\text{L}$ . The results were given in Table 2, Table 3. Butylated hydroxyanisole (BHA) and Butylated hydroxytoluene (BHT) were used as standard compounds in DPPH and  $\beta$ -carotene linoleic acid assays. In DPPH free radical scavenging activity assay, except infusion samples at volume of 2  $\mu\text{L}$ , decoction and infusion samples at other concentrations showed good activity. In  $\beta$ -carotene linoleic acid assays, decoction and infusion samples at 20  $\mu\text{L}$  concentrations had good activity results. Especially, decoction at 20  $\mu\text{L}$ , have more effective than BHT. For the CUPRAC method, decoction sample has better activity than curcumin, which is used as standard. We observed that the infusion sample has moderate activity. In the literature, *T. polium* has been evaluated in terms of antioxidant potential several times. When the results, obtained from antioxidant activity assay, are compared with those of found in the other studies in the literature, phenolic compounds seem to have important role in antioxidant properties. Our results are compatible with other studies in the literature [12-14].

Table 1. Phenolic contents of *T. polium* decoction and infusion.

	Parent ion	Daughter ion	Collision energy (V)	Decoction	Infusion
<b>Flavonoids and derivatives</b>					
pelargonin	271.2	121	34	829.9±84.4	312.5±15.9
penduletin	345.2	311	25	241.4±2.5	65.3±6.6
quercitrin	471.9	309.9	16	-	36.2±2.3
luteolin	285	132	30	356.4±91.5	112.6±14.5
apigenin	269	151	22	614.0±49.5	160.4±12.9
isorhamnetin	315	300	15	97.5±8.6	5.4±0.5
quercetagenin-3,6-dimethylether	345.1	329.5	16	29.9±5.6	-
luteolin-7-O-glucoside	447	284.5	14	1167.0±118.7	431.1±21.9
luteolin-5-O-glucoside	447	289.5	20	835.2±53.7	278.4±17.9
kaempferol	287	152.3	30	682.9±48.2	178.3±12.6
rutin	609	301	16	41.4±2.7	71.2±4.7
<b>Total (mg/kg dried herb)</b>				<b>4895.6</b>	<b>1651.4</b>
<b>Coumaric acids and derivatives</b>					
caffeic acid	179	135	10	45.5±9.0	18.5±3.7
<i>t</i> -ferulic acid	193	133	15	18.7±1.3	10.2±0.7
chlorogenic acid	353	191	14	23.2±3.2	23.5±3.3
rosmarinic acid	359.2	160.5	15	194.5±14.9	17.3±1.3
<i>p</i> -coumaric acid	163.2	118.7	14	13.9±2.1	1.2±0.9
<b>Total (mg/kg dried herb)</b>				<b>101.3</b>	<b>70.7</b>
<b>Simple phenolics and others</b>					
gallic acid	168.6	124	13	-	4.4±0.3
syringic acid	196.7	181.4	12	388.3±26.1	232.3±15.6
fumaric acid	115	71	8	2060.1±142.9	1456.2±101
pyrogallol	125	80	16	34.2±2.3	36.3±2.4
<b>Total (mg/kg dried herb)</b>				<b>2482.6</b>	<b>1729.2</b>
<b>Curcumin*</b>	369.3	176.9	20		
				<b>7478.9</b>	<b>3451.1</b>

\* Used as internal standard

Table 2. Inhibition (%) of DPPH and lipid peroxidation of the extracts, BHA and BHT.

		2 µl	5 µl	10 µl	20 µl
<b>DPPH</b>	<b>infusion</b>	43.5±18.2	63.9±0.8	61.8±3.0	62.6±0.8
	<b>decoction</b>	64.0±0.6	65.3±0.7	63.9±0.5	61.9±0.8
	<b>BHA</b>	22.7±2.1	30.9±4.1	48.2±3.9	62.4±2.9
	<b>BHT</b>	73.1±2.6	77.7±0.7	78.8±0.8	80.8±1.6
<b>β-carotene linoleic acid</b>	<b>infusion</b>	38.2±4.8	43.9±0.5	53.4±0.7	71.5±0.1
	<b>decoction</b>	46.0±6.3	47.8±0.2	63.2±5.1	71.9±2.6
	<b>BHA</b>	81.9±1.9	85.5±1.7	85.9±2.4	79.5±4.1
	<b>BHT</b>	82.6±5.0	72.4±11.8	77.1±2.9	71.0±1.0

Table 3. Antioxidant activity of extracts (CUPRAC).

	CUPRAC (mmol TR g-1)
<b>infusion</b>	0.8±0.1
<b>decoction</b>	2.2±0.4
<b>curcumin</b>	0.9

#### 4. Conclusion

In conclusion, we examined and reported the main phenolic components and antioxidant activity of decoction and infusion of *T. polium*. We observed that fumaric acid is the main compound of *T. polium* decoction and infusion samples. LC-MS/MS results indicated that the highest proportion of phenolic content in decoction samples (7478.9 mg/kg), is an important factor for the antioxidant capacities of *T. polium*. Decoction and infusion samples are consisted of fumaric acid, luteolin-7-*O*-glucoside, pelargonin and luteolin-5-*O*-glucoside as major components in our study. This study supported that, the plants which are rich in phenolic compounds, can be a good source of antioxidants.

#### References

- [1] Sharififar, F., Dehghn-Nudeh, G. and Mirtajaldini, M., Major flavonoids with antioxidant activity from *Teucrium polium* L., **Food Chemistry**, 112, 4, 885-888 (2009).
- [2] Dinç, M., Dogru, S., Bilgili, B. And Duran A., Comparative anatomical and micromorphological studies on *Teucrium creticum* and *Teucrium orientale* var. *orientale* (T. sect. *Teucrium*, Lamiaceae), **Nordic Journal of Botany**, 27, 3, 251-256, (2009).
- [3] Hasani, P., Yasa, N., Vosough-Ghanbari, S., Mohammadirad, A., Dehghan, G. and Abdollahi, M., In vivo antioxidant potential of *Teucrium polium*, as compared to  $\alpha$ -tocopherol, **Acta Pharmaceutica**, 57, 1, 123-129, (2007).
- [4] Bakari, S., Ncir, M., Felhi, S., Hajlaoui, H., Saoudi, M., Gharsallah, N. and Kadri, A., Chemical composition and in vitro evaluation of total phenolic, flavonoid, and antioxidant properties of essential oil and solvent extract from the aerial parts of *Teucrium polium* grown in Tunisia, **Food Science and Biotechnology**, 24, 6, 1943-1949, (2015).
- [5] Sevindik, E., Abacı, Z. T., Yamaner, C. and Ayvaz, M., Determination of the chemical composition and antimicrobial activity of the essential oils of *Teucrium polium* and *Achillea millefolium* grown under North Anatolian ecological conditions, **Biotechnology & Biotechnological Equipment**, 30, 2, 375-380, (2016).
- [6] Hayta, S., Polat, R. and Selvi, S., Traditional uses of medicinal plants in Elazığ (Turkey), **Journal of Ethnopharmacology**, 154, 3, 613-623, (2014).
- [7] Autore, G., Capasso, F., De Fusco, R., Fasulo, M.P., Lembo, M., Mascolo, N. and Menghini, A., Antipyretic and antibacterial actions of *Teucrium polium* (L.), **Pharmacological Research Communications**, 16, 1, 21-29, (1984).
- [8] Gharaibeh, M.N., Elayan, H.H. and Salhab, A.S., Hypoglycemic effects of *Teucrium polium*, **Journal of Ethnopharmacology**, 24, 1, 93-99, (1988).
- [9] Suleiman, M.S., Abdul-Ghani, A.S., Al-Khali, S. and Amin, R., Effect of *Teucrium polium* boiled leaf extract on intestinal motility and blood pressure, **Journal of Ethnopharmacology**, 22, 1, 111-116, (1988).
- [10] Tariq, M., Ageel, A.M., Al-Yahia, M.A., Mossa, J.S. and Al-Said, M.S. Anti-inflammatory activity of *Teucrium polium*, **International Journal of Tissue Reactions**, 11, 4, 185-188, (1989).



- [11] Esmaeili, M.A. and Yazdanparast, R., Hypoglycaemic effect of *Teucrium polium*: studies with rat pancreatic islets, **Journal of Ethnopharmacology**, 95, 1, 27-30, (2004).
- [12] Ljubuncic, P., Dakwar, S., Portnaya, I., Cogan, U., Azaizeh, H. and Bomzon, A., Aqueous extracts of *Teucrium polium* possess remarkable antioxidant activity in vitro, **Evidence-Based Complementary and Alternative Medicine**, 3, 3, 329-338, (2006).
- [13] Rahmouni, F., Hamdaoui, L., Badraoui, R. and Rebai, T., Protective effects of *Teucrium polium* aqueous extract and ascorbic acid on hematological and some biochemical parameters against carbon tetrachloride (CCl<sub>4</sub>) induced toxicity in rats, **Biomedicine & Pharmacotherapy**, 91, 43-48, (2017).
- [14] Tepe, B., Degerli, S., Arslan, S., Malatyali, E. and Sarikurkcu, C., Determination of chemical profile, antioxidant, DNA damage protection and antiameobic activities of *Teucrium polium* and *Stachys iberica*, **Fitoterapia**, 82(2), 237-246, (2011).
- [15] Rice-Evans, C.A., Miller, N.J. and Paganga, G., Structure-antioxidant activity relationships of flavonoids and phenolic acids, **Free Radical Biology & Medicine**, 20, 7, 933-956, (1996).
- [16] Sagir, Z.O., Carikci, S., Kilic, T. and Goren, A.C., Metabolic profile and biological activity of *Sideritis brevibracteata* PH Davis endemic to Turkey, **International Journal of Food Properties**, DOI:10.1080/10942912.2016.1265981.
- [17] Köksal, E., Bursal, E., Gülçin, İ., Korkmaz, M., Çağlayan, C., Gören, A.C. and Alwasel, S.H., Antioxidant activity and polyphenol content of Turkish Thyme (*Thymus vulgaris*) monitored by LC-MS/MS, **International Journal of Food Properties**, DOI:10.1080/10942912.2016.1168438.
- [18] Ertaş, A., Gören, A.C., Haşimi, N., Tolan, V. and Kolak, U., Evaluation of antioxidant, cholinesterase inhibitory and antimicrobial properties of *Mentha longifolia* subsp. *noeana* and its secondary metabolites, **Records of Natural Products**, 9, 1, 105-115, (2015).
- [19] Blois, M.S., Antioxidant determinations by the use of a stable free radical, **Nature**, 181, 1199-1200, (1958).
- [20] Miller, H.E., A simplified method for the evaluation of antioxidants, **Journal of American Oil Chemists' Society**, 45, 91-98, (1971).
- [21] Bener, M., Özyürek, M., Güçlü, K. and Apak, R., Optimization of microwave-assisted extraction of curcumin from *Curcuma longa* L. (turmeric) and evaluation of antioxidant activity in multi-test systems, **Records of Natural Products**, 10, 5, 794-799, (2016).
- [22] Bener, M., Shen, Y., Xu, Z. and Apak, R., Changes of the anthocyanins and antioxidant properties of concord Grape (*Vitis labrusca*) pomace after acid hydrolysis, **Records of Natural Products**, 10, 6, 542-554, (2016).
- [23] Özyürek, M., Bener, M., Güçlü, K., Dönmez, A.A., Selçuk, S.S., Pırıldar, S., Meriçli, A.H. and Apak, R., Evaluation of antioxidant activity of *Crataegus* species collected from different regions of Turkey, **Records of Natural Products**, 6, 3, 263-277, (2012).
- [24] Yılmaz, A., Boğa, M. and Topçu, G., Novel terpenoids with potential anti-alzheimer activity from *Nepeta obtusicrena*, **Records of Natural Products**, 10, 5, 530-541, (2016).

# Betonarme kirişlerde ultra yüksek dayanımlı beton kullanımının eğilme performansına etkisi

Tamer BİROL\*, Altuğ YAVAŞ

Balıkesir Üniversitesi Mühendislik Fakültesi İnşaat Mühendisliği Bölümü, Çağış kampüsü, Balıkesir.

Geliş Tarihi (Received Date): 28.09.2017  
Kabul Tarihi (Accepted Date): 10.11.2017

## Özet

*Bu çalışmada, Ultra Yüksek Dayanımlı Beton'un (UYDB) betonarme kirişlerin eğilme davranışına etkileri deneysel ve sayısal olarak incelenmiştir. Deneysel kısımda ortalama 135 MPa'lık UYDB kullanılarak düşük ve yüksek donatı oranlarına sahip dört adet betonarme kiriş üretilmiş ve dört noktalı eğilme altında test edilmiştir. Sayısal kısımda ise test kirişleri için UYDB ve normal dayanımlı beton kullanılarak kesit analizleri gerçekleştirilmiş ve sonuçlar karşılaştırılmıştır. Sonuç olarak UYDB'nin özellikle yüksek donatı oranları için eğilme sünekliği, moment kapasitesi ve eğilme rijitliği parametreleri bakımından normal dayanımlı betona göre önemli avantajlar sağladığı görülmüştür. UYDB ile üretilen kirişlerin TS 500'de verilen maksimum donatı sınırının aşılmasına rağmen yeterli sünekliği sağladığı, hatta daha yüksek donatı oranlarının da kullanılabileceği düşünülmektedir.*

**Anahtar kelimeler:** Ultra yüksek dayanım, normal dayanım, beton, eğilme, donatı oranı, betonarme kiriş.

## Impact of ultra high strength concrete to flexural performance of RC beams

### Abstract

*In this study, the effects of Ultra High Strength Concrete (UHSC) on the flexural behavior of reinforced concrete beams have been investigated experimentally and numerically. In the experimental section, four reinforced concrete beams with low and high reinforcement ratios were produced by using UHSC with an average compressive strength of 135 MPa and tested under four-point loading. In the numerical section,*

\*Tamer BİROL, tbirol@balikesir.edu.tr, <http://orcid.org/0000-0003-2428-6202>  
Altuğ YAVAŞ, ayavas@balikesir.edu.tr, <http://orcid.org/0000-0002-2619-8671>

*cross section analyzes were carried out by using UHSC and normal strength concrete for test beams and the results were compared. It has been observed that UHSC provides significant advantages over normal strength concrete in terms of flexural ductility, moment capacity and flexural stiffness especially for high reinforcement ratios. It is considered that the beams produced with UHSC provide sufficient ductility even though the limit given in TS 500 is exceeded and higher reinforcement ratios can be used.*

**Keywords:** *Ultra high strength, normal strength, concrete, flexure, reinforcement ratio, reinforced concrete beam.*

## **1. Giriş**

Günümüzde yüksek binalara ve büyük açıklıklı yapı türlerine olan gereksinimlerin artması, beraberinde çok yüksek dayanımlı betonlara olan talebi de arttırmaktadır. Bu tür betonların basınç dayanımları yanında elastisite modüllerinin de geleneksel betonlara göre yüksek olması, yapılarda daha küçük kesitli (narin) eleman kullanımına olanak vermektedir [1]. Buna bağlı olarak yapı ağırlığı, deprem yükleri ve temel boyutları azaltılarak önemli ekonomi sağlanmakta ve daha estetik yapılar elde edilebilmektedir [2]. Ayrıca, bu tür betonlar çok sıkı içyapıları sayesinde geleneksel betonlara göre üstün durabiliteye sahip olmakta ve bunun sonucunda yapıların uzun ömürlü olmasını sağlamaktadır [3, 4].

Son yıllarda beton teknolojisindeki gelişmeler sayesinde, Ultra Yüksek Dayanımlı Betonlar (UYDB) daha kolay üretilebilir hale gelmiştir. Genellikle çok ince ve yüksek dayanımlı agrega ve çok düşük su/bağlayıcı oranı ile üretilen bu tür betonlar için standart üretim teknikleri ile 100 MPa ve üzeri basınç dayanımları elde edilebilmektedir [5-7]. Özel karıştırıcılar, yüksek performanslı beton kimyasalları veya özel kür koşulları (ısı, basınç vb.) uygulanması durumunda ise çok daha yüksek dayanımlara (200 MPa ve üzeri) ulaşılabilmektedir [8-11].

Beton teknolojisindeki bu gelişmelere paralel olarak betonarme yapılarda bu betonların kullanımına yönelik çalışmalar da önem kazanmıştır. UYDB, birçok yapı elemanında geleneksel betonlara göre çeşitli avantajlar sağlama potansiyeline sahiptir. Bu bağlamda en önemli elemanlardan biri kirişlerdir. UYDB, basınç altındaki yüksek şekildeğiştirme kapasitesi nedeniyle kirişlerde yüksek donatı oranlarının kullanılmasına imkan vermektedir. Bu da elemanlardaki taşıma kapasitesini artırarak önemli ekonomi sağlamaktadır. Buna karşın mevcut tasarım yönetmeliklerinde sünek davranış için öngörülen maksimum çekme donatısı oranları, bu tür özel betonların basınç altındaki kapasitesinin etkin olarak kullanılmasını sınırlamaktadır. UYDB'nin yüksek basınç kapasitesinden yararlanmak için yüksek dayanımlı çeliklerin kullanılması ya da geleneksel yumuşak çeliklerin yüksek oranda kullanılması gerekmektedir. Yapılan çalışmalarda, geleneksel donatılı ve UYDB içeren betonarme kirişlerin eğilme davranışlarında oldukça iyi performanslar elde edildiği ve yönetmeliklerde verilen donatı sınırlarının üzerine çıkılmasına rağmen belirli süneklik değerlerinin sağlandığı görülmektedir [12-17]. Ancak beton basınç dayanımı, kesit geometrisi, basınç donatısı oranı, sargı donatısı oranı vb. parametreler süneklik değerlerini etkilemekte ve geleneksel betonarme için yönetmeliklerde verilen tasarım esasları çok yüksek dayanımlı betonlar geçerli olmamaktadır [18]. Bu nedenle, kirişlerde UYDB'nin

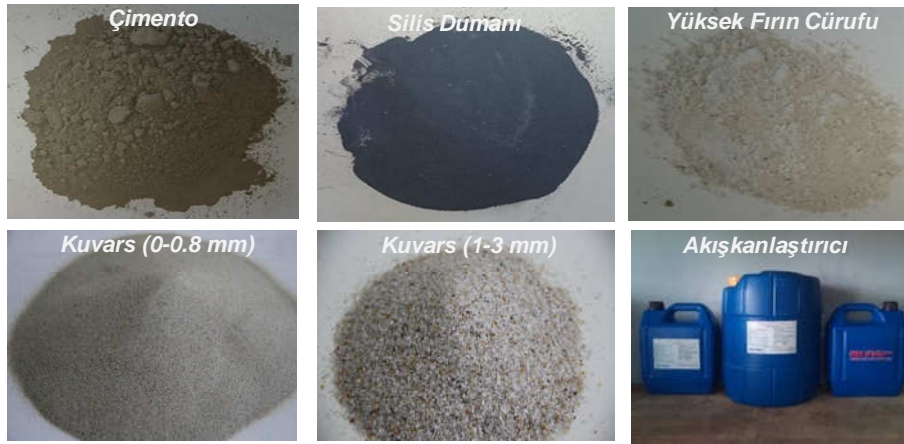
eğilme performansından etkin olarak yararlanabilmek için yeterli sünekliği sağlayacak çekme donatısı oranları üzerinde parametrik deneysel çalışmalara ihtiyaç duyulmaktadır.

Bu çalışmada, UYDB'nin betonarme kirişlerin eğilme davranışına etkilerinin incelenmesi amaçlanmıştır. Bunun için, standart karıştırıcılarla ve standart kür koşulları altında 120 MPa ve üzeri basınç dayanımına sahip betonun üretilmesi öngörülmüştür. Çalışmada UYDB içeren düşük ve yüksek çekme donatısı oranlarına sahip dört adet betonarme kiriş hazırlanmış ve bu kirişlerin dört noktalı eğilme testleri gerçekleştirilmiştir. Çalışmada ayrıca UYDB ve normal dayanımlı beton (C25) kullanılarak kesit analizleri gerçekleştirilmiş ve sonuçlar yer değiştirme sünekliği, moment kapasitesi ve eğilme rijitliği parametreleri açısından karşılaştırılmıştır.

## 2. Materyal ve yöntem

### 2.1. Ultra yüksek dayanımlı betonun özellikleri

Çalışmada incelenen kirişlerde kullanılmak üzere 28 günlük basınç dayanımı en az 120 MPa olan UYDB üretilmesi öngörülmüştür. Betonun bağlayıcı kısmı CEM I 42.5 sınıf Portland çimentosu, silis dumanı ve yüksek fırın cürufundan oluşmaktadır. Agrega olarak iki farklı boyutta yüksek dayanımlı kuvars agregası kullanılmıştır. UYDB çok düşük su/bağlayıcı oranına sahip olduğundan, betonun işlenebilirliğinin sağlanması için ASTM C 494 [19] F tipi polikarboksilat eter esaslı yeni nesil süperakışkanlaştırıcı katkı kullanılmıştır. Betonu oluşturan bileşenler Şekil 1'de verilmiştir. Bu bileşenlerin 1 m<sup>3</sup> beton için ağırlıkları Tablo 1'de [20], betonun bağlayıcı kısmını oluşturan bileşenlerin kimyasal ve fiziksel özellikleri Tablo 2'de verilmiştir.



Şekil 1. UYDB'yi oluşturan bileşenler.

Tablo 1. Betonu oluşturan bileşenlerin miktarları (kg/m<sup>3</sup>).

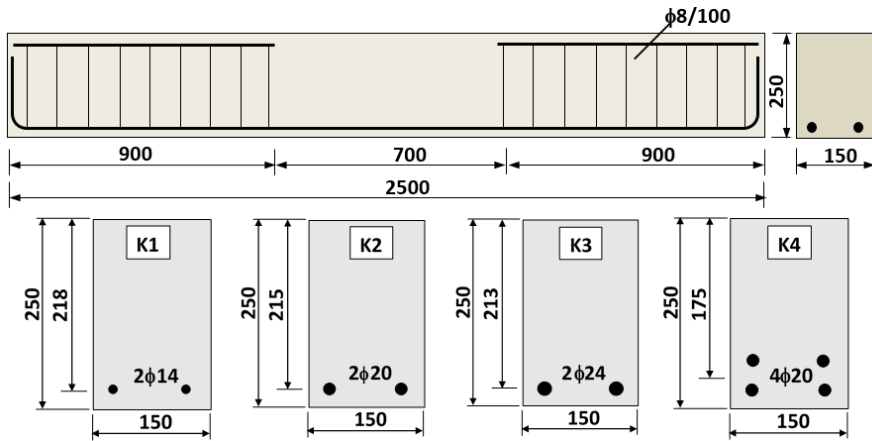
Çimento	Silis Dumanı	Yüksek Fırın Cürufu	Süper Akışkanlaştırıcı	0-0.8 mm Kuvars	1-3 mm Kuvars	Su/ Bağlayıcı
690	138	276	19	530	530	0.18

Tablo 2. Betonun bağlayıcı kısmını oluşturan bileşenlerin kimyasal ve fiziksel özellikleri.

Bileşen (%)	Çimento	Silis Dumanı	Yüksek Fırın Cürufu
SiO <sub>2</sub>	19.8	90-93	41.49
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5.47	0.4-0.9	16.34
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3.46	1.0-2.0	0.61
CaO	64.44	0.2-0.7	29.26
MgO	1.30	0.9-1.3	7.68
SO <sub>3</sub>	2.67	-	1.90
Na <sub>2</sub> O	0.40	0.2-0.6	0.80
K <sub>2</sub> O	0.67	1.0-1.3	1.10
Cl	0.012	-	0.01
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	1.0-2.0	-
Özgül yüzey (m <sup>2</sup> /kg)	380	20000	-
Yoğunluk (g/cm <sup>3</sup> )	3.13	2.10	-

## 2.2. Test kirişlerinin özellikleri

Çalışmada incelenmek üzere 4 adet 150x250x2500 mm boyutlarında test kirişi üretilmiştir. Kirişlerin geometrik özellikleri ve tipik donatı yerleşimleri Şekil 2’de verilmiştir. Kirişlerde basınç donatısı bulunmamaktadır. Kesme kırılmasını önlemek amacıyla salt eğilme bölgesi dışında  $\phi 8/100$  etriye kullanılmıştır. Test kirişlerinin boyuna donatıları ve bunlara ait mekanik özellikler Tablo 3’te verilmiştir. Çalışmada düşük çekme donatısı oranını ( $\rho$ ) temsil etmek amacıyla K1 kirişinde 0.009’luk boyuna donatı oranı kullanılmıştır. K2 kirişi yaklaşık olarak TS 500’de [21] verilen maksimum çekme donatısı oranına (0.019) sahiptir. K3 ve K4 kirişleri ise, TS 500’deki maksimum oranının üzerindeki yüksek donatı oranlarını temsil etmektedir. Bununla birlikte, incelen tüm kirişlerde çekme kırılması oluşması için boyuna donatı oranları dengeli donatı oranının ( $\rho_b$ ) altında tutulmuştur. Dengeli donatı oranı  $\rho_b$  için geleneksel betonarmedeki esaslar kullanılmış ve tüm kirişlerde 0.066 olarak hesaplanmıştır. Test kirişlerindeki çekme donatılarının dengeli donatıya oranları Tablo 3’te verilmiştir.



Şekil 2. Kirişlerin geometrik özellikleri ve tipik donatı yerleşimi.

Çalışmada kullanılan UYDB, 125 dm<sup>3</sup> kapasiteli standart bir panmikserde üretilmiş ve el arabası aracılığı ile çelik kalıplara yerleştirilmiştir (Şekil 3). UYDB’nin basınç dayanımını belirlemek amacıyla her bir kiriş için 6 adet 100x100x100 mm’lik küp

numune alınmıştır. Kalıptan çıkarılan kiriş ve küp numuneleri test tarihine kadar laboratuvar ortamı sıcaklığında bekletilmiştir. Betonarme kirişlerde kullanılan betonun test günündeki basınç dayanımları Tablo 4'te verilmiştir.

Tablo 3. Kirişlerdeki boyuna donatılar ve mekanik özellikleri.

Kiriş Kodu	Çekme Donatısı		$f_y$ (MPa)	$f_u$ (MPa)	$\rho / \rho_b$
	Miktarı	Oranı ( $\rho$ )			
K1	2 $\phi$ 14	0.009	469	590	0.136
K2	2 $\phi$ 20	0.019	462	654	0.288
K3	2 $\phi$ 24	0.028	491	606	0.424
K4	4 $\phi$ 20	0.043	468	661	0.652

$f_y$ : Boyuna donatının akma dayanımı

$f_u$ : Boyuna donatının çekme dayanımı



Şekil 3. UYDB'nin hazırlanması ve kalıplara yerleştirilmesi.

Tablo 4. Test kirişlerinin ortalama basınç dayanımları.

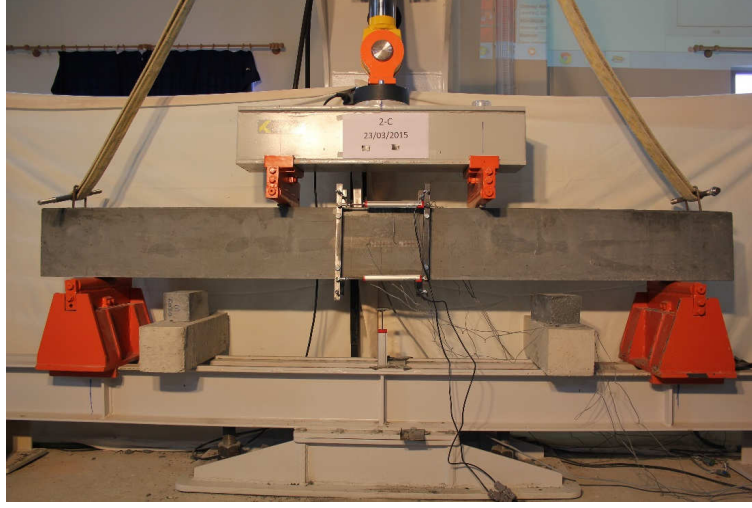
Kiriş Kodu	K1	K2	K3	K4
Test Günü	50	54	45	38
Basınç Dayanımı (MPa)	135	133	132	139

### 2.3. Test düzeneği ve yapılan ölçümler

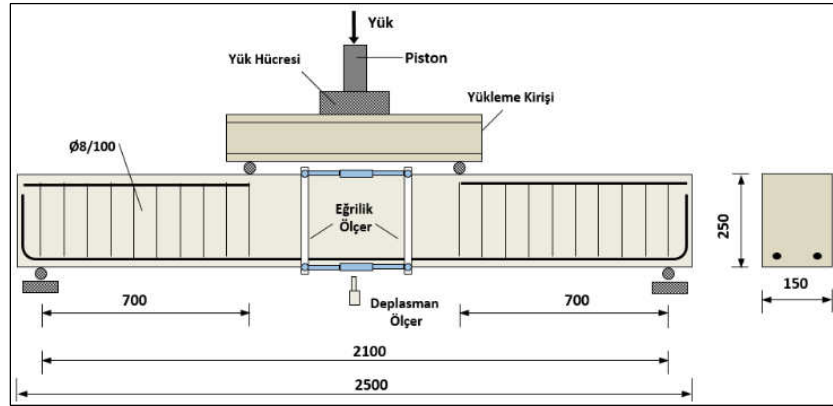
Kirişlerin eğilme testleri, Balıkesir Üniversitesi Yapı Mekaniği Laboratuvarı'nda bulunan dört noktalı eğilme test düzeneği ile yapılmıştır. Bu düzenekteki 500 kN kapasiteli hidrolik bir yük veren aracılığı ile kirişlerin testleri yer değiştirme kontrollü olarak yapılabilmektedir (Şekil 4).

Numunenin düşey yer değiştirmesini ölçmek için kiriş açıklık ortasına bir potansiyometrik cetvel ve uygulanan yükü ölçmek için yük verenin altına bir yük hücresi (load cell) yerleştirilmiştir. Yük, rijit çelik bir profil aracılığıyla aralarında 700 mm olan iki tekil yüke dönüştürülerek kirişe uygulanmıştır. Kiriş orta bölgesindeki eğriligi (birim dönmeyi) belirlemek amacıyla basınç ve çekme bölgesine iki adet potansiyometrik cetvel yerleştirilmiştir. Bu potansiyometrik cetveller en dış beton basınç lifindeki ve en alt beton çekme lifindeki yer değiştirmeleri 300 mm'lik bir bölgede rölatif olarak ölçmektedir. Böylece potansiyometrik cetvellerden elde edilen

kısalma ve uzama değerlerinden yararlanılarak salt eğilme bölgesindeki ortalama eğrilik doğrudan belirlenmiştir (Şekil 5). Ayrıca, salt eğilme bölgesindeki betonun basınç altındaki şekil değiştirme kapasitesini belirlemek amacıyla beton yüzeyine şekil değiştirme ölçerler (strain gauges) yerleştirilmiştir.



Şekil 4. Dört noktalı eğilme test düzeneği.



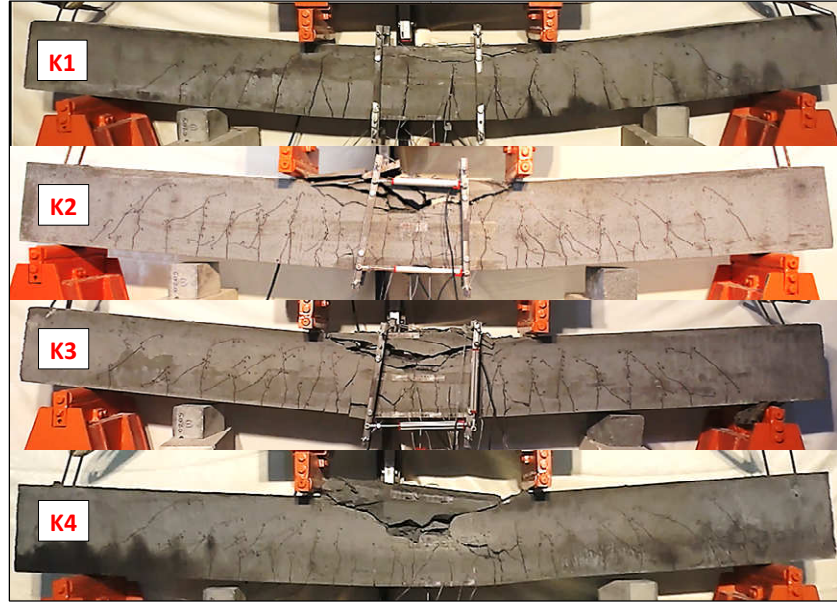
Şekil 5. Şematik yükleme ve ölçüm düzeneği.

### 3. Deneysel çalışma sonuçları

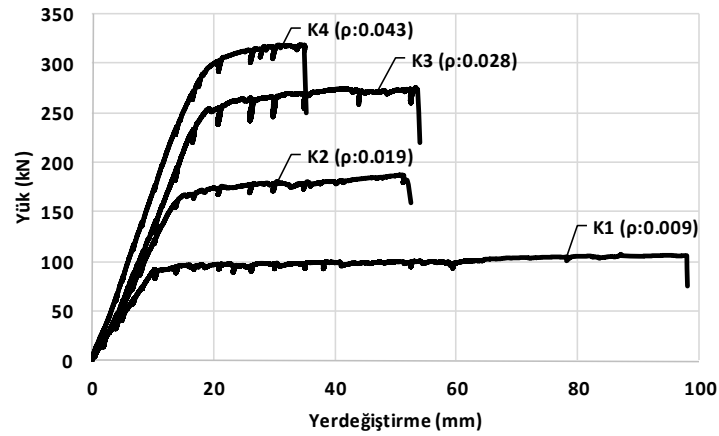
İncelenen kirişler göçme yüküne kadar yükleme yapılarak kırılma mekanizmaları belirlenmiştir. Çekme donatısı oranları dengeli donatı oranının altında olduğu için, beklenildiği gibi, tüm kirişlerde betonda ezilme olmadan önce donatı akmış ve testler basınç bölgesindeki betonun ezilmesiyle sonuçlanmıştır (Şekil 6). Tüm kirişlerde kesme (asal çekme) çatlakları gözlenmiş, ancak kirişlerin kesme kapasiteleri yeterli olduğu için kesme kırılması oluşmadan eğilme kapasitelerine ulaşılmıştır.

Test kirişlerinin eğilme davranışını değerlendirmek amacıyla, her bir kiriş için yük-açıklık ortası düşey yer değiştirme ve açıklık ortasındaki kiriş kesiti için moment-eğrilik grafikleri elde edilmiştir (Şekil 7, 8). K1 ve K3 kirişlerine ait testlerde, eğrilik ölçüm

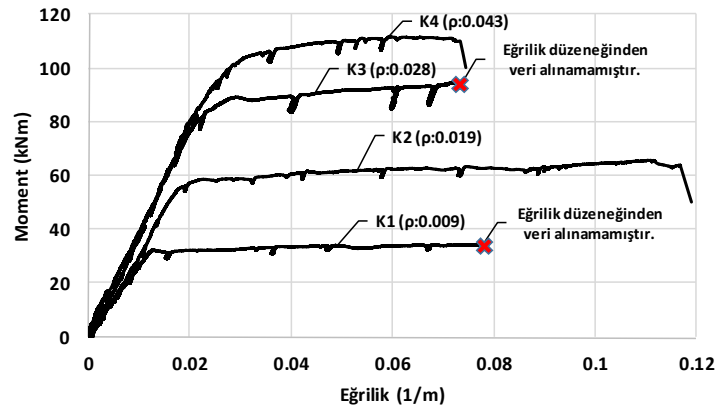
düzeneğinin sabitleme bölgesinde oluşan çatlaklar nedeniyle belirli bir yer değiştirmeden sonra veri alınamamıştır (Şekil 8).



Şekil 6. Eğilme testi sonucu kırılma yüküne ulaşan betonarme kirişler.



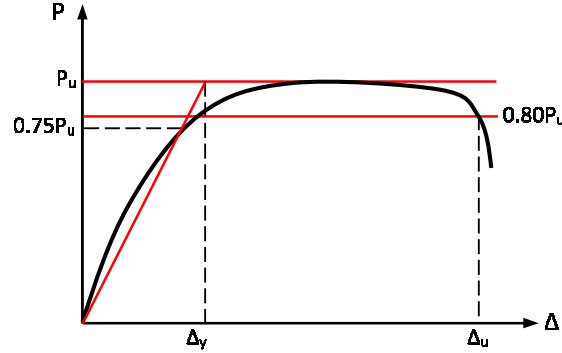
Şekil 7. Test kirişlerine ait yük-düşey yer değiştirme davranışlarının karşılaştırılması.



Şekil 8. Test kirişlerine ait moment-eğrilik davranışlarının karşılaştırılması.



Yük-düşey yer değiştirme ilişkisinden yararlanarak akma yükü ( $P_y$ ), maksimum yük ( $P_u$ ), akma yer değiştirmesi ( $\Delta_y$ ) ve maksimum yer değiştirme ( $\Delta_u$ ) değerleri elde edilmiştir. Akma yer değiştirmesinin belirlenmesinde, elasto-plastik davranıştaki akmayı esas alan azaltılmış rijitlik yaklaşımı kullanılmıştır (Şekil 9) [22].



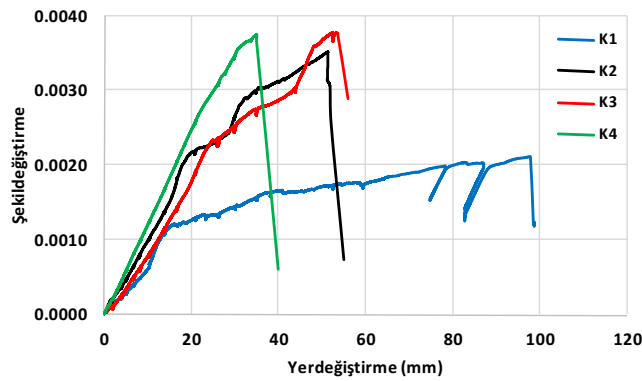
Şekil 9. Akma yer değiştirmesinin belirlenmesi [22].

Maksimum yer değiştirme ve akma yer değiştirmesi kullanılarak her bir kiriş için yer değiştirme sünekliğini ifade eden ( $\Delta_u/\Delta_y$ ) değerleri hesaplanmıştır (Tablo 5). Benzer şekilde moment-eğrilik ilişkilerinden yararlanılarak akma eğriliği ( $\phi_y$ ), maksimum eğrilik ( $\phi_u$ ) ve eğrilik sünekliğini ifade eden ( $\phi_u/\phi_y$ ) değerleri hesaplanmış ve Tablo 5'te verilmiştir.

Tablo 5. Kirişlerin eğilme testlerinden elde edilen karakteristik değerler.

Kiriş Kodu	$P_y$ (kN)	$\Delta_y$ (mm)	$\phi_y$ (1/m)	$P_u$ (kN)	$\Delta_u$ (mm)	$\phi_u$ (1/m)	$\Delta_u/\Delta_y$	$\phi_u/\phi_y$
K1	91.46	12.05	-	107.13	97.87	-	8.12	-
K2	167.31	16.00	0.021	187.19	52.12	0.117	3.26	5.57
K3	251.10	19.80	-	275.32	53.65	-	2.71	-
K4	295.06	19.10	0.029	318.88	35.00	0.073	1.83	2.52

İncelenen tüm kirişler için donatı artışına bağlı olarak, beklenildiği gibi, dayanımların ve çatlama kesit rijitliklerinin ( $EI_c$ ) artış gösterdiği, buna karşın sünekliklerin azaldığı görülmüştür (Şekil 7,8 ve Tablo 5). Maksimum donatı oranı koşulunun aşıldığı K3 ve K4 kirişlerinde önemli yük ve moment taşıma kapasitesi artışları elde edilirken, sünek davranışın da sağlandığı gözlemlenmiştir (Tablo 5).

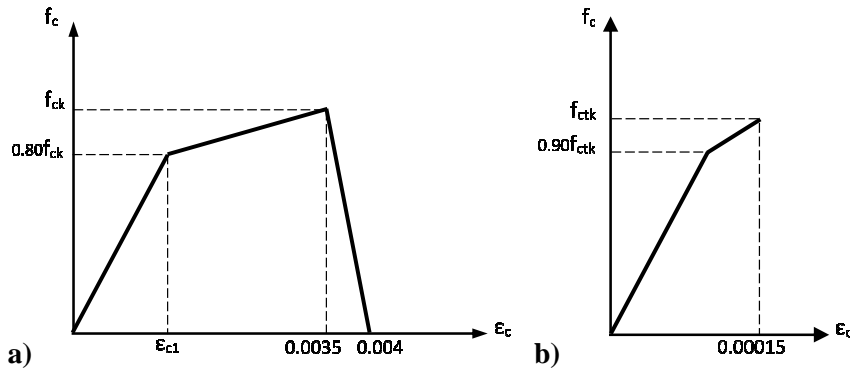


Şekil 10. Betondaki maksimum şekil değiştirmelerin donatı oranına göre değişimi.

Kiriş orta bölgesinde beton yüzeyine yerleştirilen şekil değiştirme ölçerlerden alınan verilerin kiriş düşey yer değiştirmesi ile değişimi Şekil 10’da verilmiştir. En dış beton basınç lifindeki maksimum şekil değiştirmenin genel olarak 0.0035 ile 0.0037 arasında değiştiği belirlenmiştir.

### 3.1. Deneysel ve teorik sonuçların karşılaştırılması

Çalışmada incelenen kirişlerin açıklık ortası kesitinde deneysel olarak elde edilen moment-eğrilik ilişkileri teorik kesit analizi sonuçları ile karşılaştırılmıştır. Kesit analizlerinde, UYDB’nin basınç altındaki davranışı için Betonkalender’de [23] önerilen beton modeli, çekme altındaki davranışı için ise Fib 2010’da [24] önerilen model kullanılmıştır (Şekil 11).



Şekil 11. a) UYDB için basınç davranış modeli [23], b) UYDB için çekme davranış modeli [24].

UYDB’ye ait basınç modelinde elastisite modülü ( $E_c$ ), (1) bağıntısı ile hesaplanmış ve modeldeki  $\epsilon_{c1}$  değeri basınç dayanımlarına bağlı olarak elde edilmiştir (Şekil 11).

$$E_c = 8800(f_{ck} + 8)^{1/3} \quad (1)$$

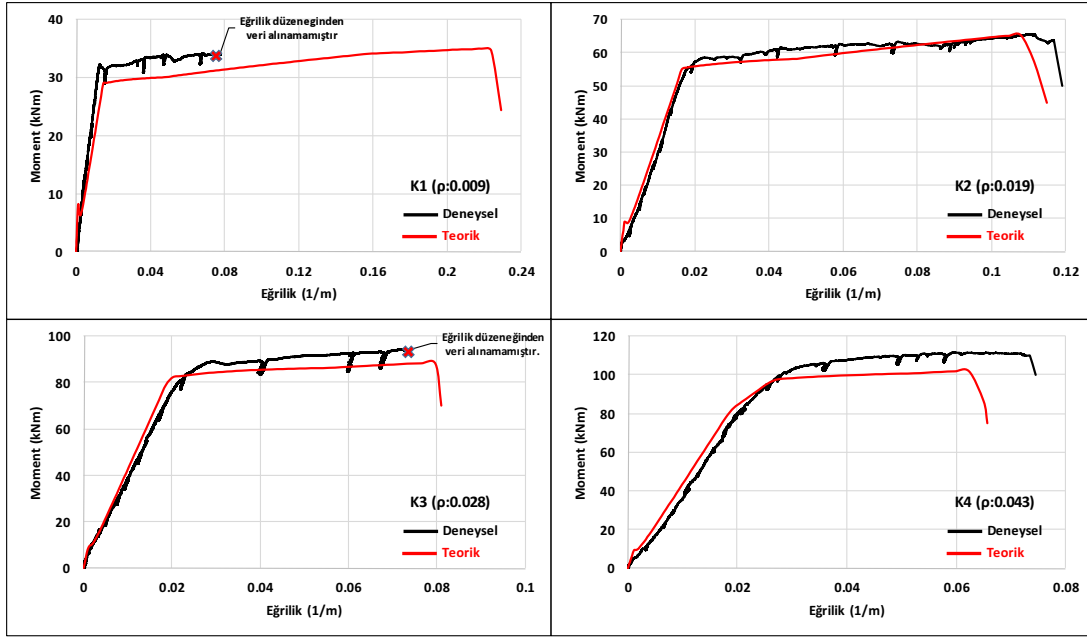
Bu bağıntıda  $f_{ck}$  betonun karakteristik basınç dayanımını ifade etmektedir. Betonun çekme dayanımını ( $f_{ctk}$ ), (2) bağıntısı ile belirlenmiş ve çekmede maksimum uzama şekil değiştirmesi 0.00015 alınmıştır [24].

$$f_{ctk} = 2.12 \ln[1 + 0.1(f_{ck} + 8)] \quad (2)$$

Çelik için ise DBYBHY-2007’de [25] önerilen model esas alınmış ve buna ait karakteristik değerler çekme testlerinden elde edilmiştir. Betonarme kesitler için moment-eğrilik analizleri SAP2000 Section Designer modülü ile gerçekleştirilmiştir [26]. Göz önüne alınan farklı kiriş kesitlerine ait deneysel ve teorik moment-eğrilik grafikleri Şekil 12’de verilmiştir. Kirişlerin kırılma (göçme) durumuna karşı gelen deneysel ve teorik eğilme momentleri Tablo 6’da verilmiştir.

Deneysel ve teorik sonuçların, eğilme rijitlikleri ve kırılma (göçme) momentleri bakımından genel olarak uyumlu olduğu görülmektedir (Şekil 12, Tablo 6). Eğrilik ölçümleri tamamlanan K2 ve K4 kirişlerinde maksimum eğrilik değerlerinin de uyumlu olduğu söylenebilmektedir (Şekil 12). Buna göre, yapılan kesit analizlerinin

plastikleşmenin meydana geldiği orta bölgedeki (300 mm'lik) eğilme davranışını belirli yaklaşıklıkla temsil edebildiği görülmüştür.



Şekil 12. Test kirişinin deneysel ve teorik moment-eğrilik davranışları.

Tablo 6. Teorik ve deneysel kırılma momentleri.

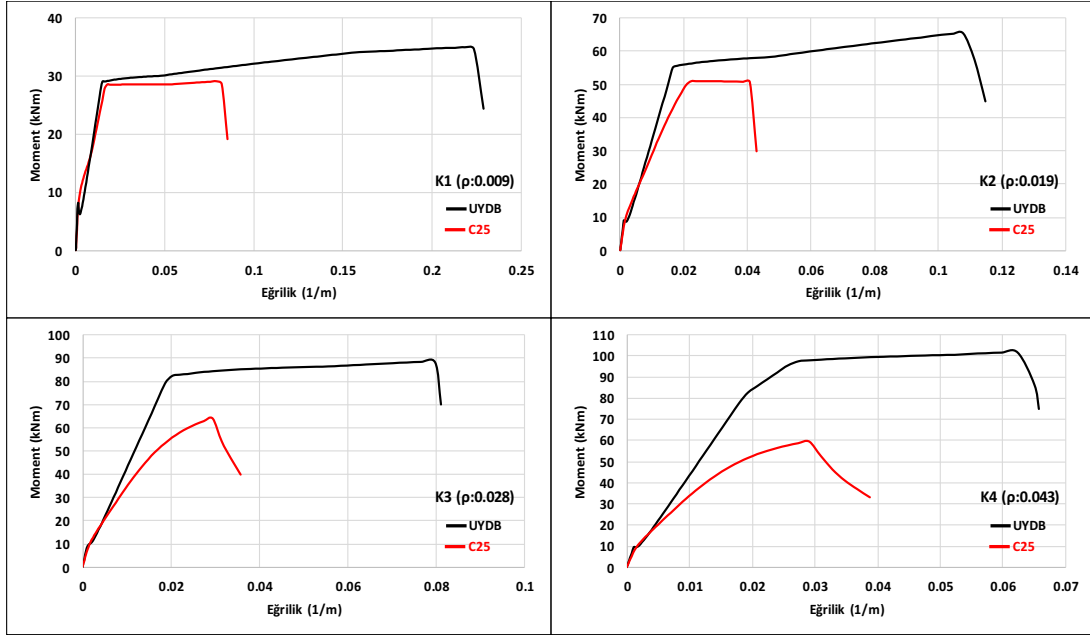
Kiriş Kodu	$M_{u(Teorik)}$ (kNm)	$M_{u(Deneysel)}$ (kNm)	$M_{u(Deneysel)}/M_{u(Teorik)}$
K1	34.58	37.03	1.07
K2	65.19	63.69	0.98
K3	88.04	96.60	1.10
K4	101.80	109.84	1.08

Deneysel ve teorik kırılma (göçme) momentlerinin belirli bir yaklaşıklıkla elde edilmesi, UYDB için 0.0035'lik maksimum şekil değiştirme değerinin beton ezilmesini temsil ettiğini göstermiştir. Bu sonuç, deneysel olarak elde edilen maksimum şekil değiştirme değerleri ile de uyumludur (Şekil 10).

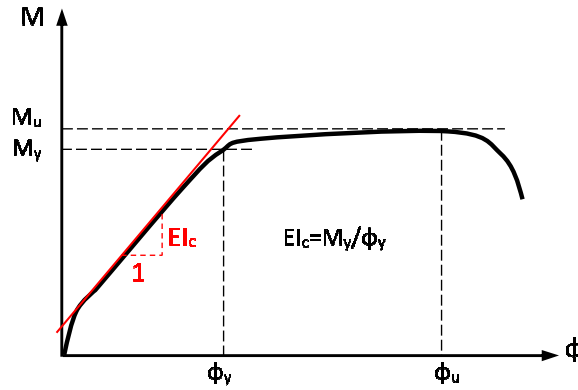
### 3.2. UYDB ve normal dayanımlı beton içeren kiriş davranışlarının karşılaştırılması

Bu bölümde, betonarme kirişlerde UYDB kullanımının moment taşıma kapasitesi, süneklik ve eğilme rijitliği bakımından normal dayanımlı betona göre avantajlarının ortaya konulması amaçlanmıştır. Bunun için, çalışmada incelenen kiriş kesitlerinin sadece beton basınç dayanımları değiştirilerek C25 sınıfı beton için moment-eğrilik analizleri yapılmıştır. Elde edilen sonuçlar, UYDB'ye ait teorik sonuçlarla karşılaştırılmıştır. C25 sınıfı beton için DBYBHY-2007'de önerilen sargısız beton modeli esas alınmıştır. UYDB ve C25 sınıfı beton için maksimum beton şekil değiştirme değeri ( $\epsilon_{cu}$ ) 0.0035 alınmıştır. Her bir kiriş kesiti için elde edilen moment-eğrilik ilişkileri Şekil 13'te karşılaştırmalı olarak verilmiştir.

Moment-eğrilik ilişkilerinden yararlanarak, Şekil 14'te gösterildiği gibi kesitlerin çatlama kesit rijitlikleri ( $EI_c$ ), moment taşıma kapasiteleri ( $M_u$ ), akma eğrilikleri ( $\phi_y$ ), maksimum eğrilikleri ( $\phi_u$ ) ve eğrilik süneklikleri ( $\phi_u/\phi_y$ ) belirlenmiştir (Tablo 7).



Şekil 13. UYDB ve C25 için moment-eğrilik ilişkilerinin karşılaştırılması.



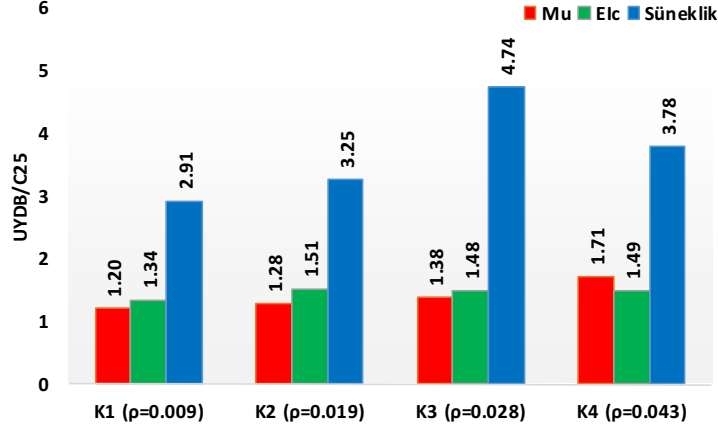
Şekil 14. Moment-Eğrilik ilişkisine ait karakteristik değerler.

İncelenen kiriş kesitleri için UYDB kullanılarak elde edilen süneklik, moment taşıma kapasitesi ve çatlamış kesit eğilme rijitlikleri, C25 betonu kullanılarak elde edilen değerlere oranlanmış ve Şekil 15’te karşılaştırılmıştır.

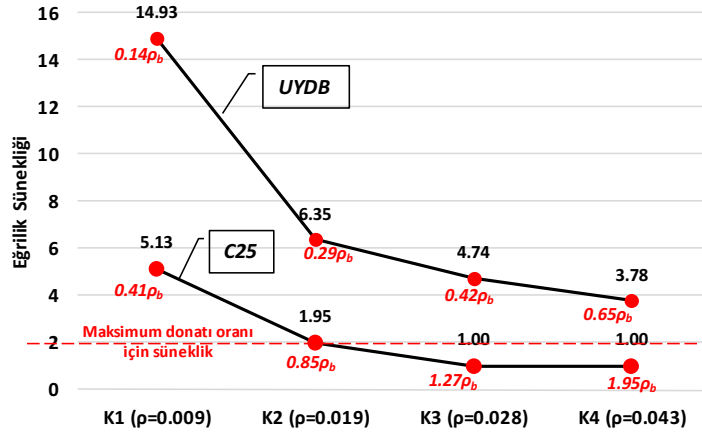
Tablo 7. UYDB ve C25 betonu için kirişlerin eğilme davranışına ait karakteristik parametreler.

Kiriş Kodu	Beton	$\phi_y$ (1/m)	$\phi_u$ (1/m)	$\phi_u/\phi_y$	$M_u$ (kNm)	$EI_c$ (kNm <sup>2</sup> )
K1	UYDB	0.015	0.224	14.93	34.93	1973
	C25	0.016	0.082	5.13	29.17	1475
K2	UYDB	0.017	0.108	6.35	65.19	3303
	C25	0.021	0.041	1.95	50.97	2194
K3	UYDB	0.019	0.090	4.74	88.26	4201
	C25	-	-	-	64.06	2842
K4	UYDB	0.018	0.068	3.78	101.8	4342
	C25	-	-	-	59.68	2919

UYDB ve C25 betonu için kesit davranışları karşılaştırıldığında; UYDB'nin eğrilik sünekliğini 2.91-4.74 kat, çatlama kesit eğilme rijitliğini 1.34-1.51 kat ve moment taşıma kapasitesini 1.20-1.71 kat artırdığı belirlenmiştir (Şekil 15). C25 betonu kullanılması durumunda, TS 500'te verilen maksimum donatı oranının aşıldığı K3 ve K4 kirişlerinde sünek davranış elde edilemediği görülmektedir (Şekil 13).



Şekil 15. Eğilme davranışına ait parametrelerinin oransal karşılaştırılması (UYDB/C25).



Şekil 16. UYDB ve C25 betonu için kiriş kesitlerinin eğrilik sünekliğinin değişimi.

Şekil 16'da UYDB ve C25 betonu için kiriş kesitlerinde elde edilen eğrilik sünekliğinin donatı oranıyla değişimi gösterilmiştir. K2 kirişinin donatı içeriği, TS 500'e göre maksimum donatıya karşı gelmektedir. Bu kirişte C25 betonu kullanılması durumunda ise eğrilik sünekliği 1.95 olarak elde edilmiştir. Buna göre, incelenen kiriş kesiti için TS 500'de öngörülen en düşük süneklik değerinin 1.95 olduğu söylenebilmektedir. UYDB kullanılması durumunda, %2'lik maksimum donatı oranının aşıldığı kiriş kesitlerinde dahi minimum sünekliğin çok üzerinde süneklikler elde edildiği görülmektedir (Şekil 16). Analizler sonucunda UYDB ile üretilen yüksek donatı oranına sahip kirişlerin yeterli sünekliği sağladığı, hatta daha yüksek donatı oranlarının da kullanılabileceği söylenebilmektedir.

#### 4. Sonuçlar

Çalışmada, UYDB'nin betonarme kirişlerin eğilme davranışına etkilerinin incelenmesi amaçlanmıştır. Deneysel kısımda ortalama 135 MPa ortalama basınç dayanımına sahip UYDB kullanılarak düşük ve yüksek donatı oranlarına sahip dört adet betonarme kiriş üretilmiş ve dört noktalı eğilme altında test edilmiştir. Daha sonra, test kirişleri için UYDB ve normal dayanımlı beton kullanılarak kesit analizleri gerçekleştirilmiş ve sonuçlar karşılaştırılmıştır.

- Çalışmada kullanılan UYDB, standart karıştırıcılar ve standart kür koşulları altında üretilmekte ve kendiliğinden yerleşen özelliktedir. Bu özellikleri nedeniyle betonun pratikte uygulanabilir olduğu düşünülmektedir.
- Kirişler üzerinde yapılan teorik analizler deneysel sonuçlarla karşılaştırıldığında; literatürde UYDB için önerilen teorik modellerin deneysel sonuçlarla oldukça uyumlu olduğu görülmüştür.
- Kirişlerdeki çekme donatısı oranları arttıkça UYDB'nin eğilme performansı normal dayanımlı betonla kıyaslandığında önemli artış göstermiştir. UYDB'nin eğilme sünekliğinde 4.74 kat, moment taşıma kapasitesinde %71, çatlama kesit eğilme rijitliğinde % 51'e varan önemli artışlar sağlayabildiği belirlenmiştir. Bu artışlar, TS 500'de verilen maksimum donatı sınırının aşılması durumu için geçerlidir. Düşük donatı oranları için, beton basınç bölgesindeki yüksek şekil değiştirme kapasiteden yararlanılamaması nedeniyle UYDB'nin performansının etkin olarak kullanılamadığı söylenebilir.

UYDB ile üretilen kirişlerde TS 500'de verilen maksimum donatı sınırının aşılmasına rağmen kirişlerin yeterli sünekliği sağladığı, hatta daha yüksek donatı oranlarının da kullanılabileceği düşünülmektedir.

Çalışmada incelenen kirişlerde süneklik açısından en elverişsiz durumların incelenmesi amaçlandığından sadece çekme donatısı kullanılmıştır. Basınç donatısı ve yeterli sargı donatısı kullanıldığında elde edilen sünekliklerin büyük artış göstereceği söylenebilir.

Bu çalışmada elde edilen sonuçlar, kirişlerde UYDB'nin kullanımının eğilme davranışı bakımından önemli avantajlar sağlayabileceğini göstermektedir. Bununla birlikte, bu betonlara ait tasarım esaslarının oluşturulabilmesi için çok daha fazla sayıda parametrik deneysel çalışmalara ihtiyaç bulunduğu düşünülmektedir.

#### Teşekkür

Yazarlar, bu çalışmada kullanılan Ultra Yüksek Dayanımlı Betonun geliştirilmesine 113M432 nolu proje kapsamında destek sağlayan TÜBİTAK'a, akışkanlaştırıcıların teminindeki katkılarından dolayı BASF firmasına ve yüksek fırın cürufunun teminindeki katkılarından dolayı BURSA ÇİMENTO firmasına teşekkürlerini sunarlar.

**Kaynaklar**

- [1] Voo, Y.L., Poon, W.K. ve Foster, S.J., Shear strength of steel fiber-reinforced ultrahigh-performance concrete beams without stirrups, **Journal of Structural Engineering**, 136, 1393-1400, (2010).
- [2] Türker, K., Birol, T., Yavaş, A. ve Hasgül, U., Ultra Yüksek Performanslı Lifli Beton İçeren Kirişlerde Etkin Çelik Lif Tipi İncelemesi, **Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen ve Mühendislik Bilimleri Dergisi**, 16, 776-785, (2016).
- [3] Aitchin, P.C., The durability characteristics of high performance concrete: a review, **Cement and Concrete Composites**, 25, 4-5, 409-420, (2003).
- [4] Voo, Y.L. ve Foster, S.J., Characteristics of ultra-high performance 'ductile' concrete and its impact on sustainable construction, **The IES Journal Part A: Civil & Structural Engineering**, 3, 3, 168-187.
- [5] Yudenfreund, M., Skalny, J., Mikhail, R.S. ve Brunauer, S., Hardened portland cement pastes of low porosity, II. Exploratory studies. Dimensional changes, **Cement and Concrete Research**, 2, 3, 331-348, (1972).
- [6] Roy, D.M., Gouda, G.R. ve Bobrowsky, A., Very high strength cement pastes prepared by hot pressing and other high pressure techniques, **Cement and Concrete Research**, 2, 349-366, (1972).
- [7] Bache, H. H., **Densified cement/ultrafine particle-based materials**, In: 2nd int. conference on superplasticizers in concrete, Ottawa, 10-12 June, (1981).
- [8] Wille, K., Naaman, A.E., El-Tawil, S. ve Parra-Montesinos, G.J., Ultra-high performance concrete and fiber reinforced concrete: achieving strength and ductility without heat curing, **Materials and Structures**, 45, 3, 309-324, (2012).
- [9] El-Dieb, A.S., Mechanical, durability and microstructural characteristics of ultra-high-strength self-compacting concrete incorporating steel fiber, **Materials and Design**, 30, 4286-92, (2009).
- [10] Kamal, M.M., Safan, M.A., Etman, Z.A. ve Salama, R.A., Production of ultra high-strength concrete using local materials, **Engineering Research Journal**, 36, 1, 91-100, (2013).
- [11] Wang, C., Yang, C., Liu, F., Wan, C. ve Pu, X., Preparation of ultra-high performance concrete with common technology and materials, **Cement and Concrete Composites**, 34, 538-544, (2012).
- [12] Rashid, M.A. ve Mansur, M.A., Reinforced high-strength concrete beams in flexure, **ACI Structural Journal**, 102, 3, 462-471, (2005).
- [13] Jang, I.Y., Park, H.G., Kim, S.S., Kim, J.H. ve Kim, Y.G., On the ductility of high-strength concrete beams, **International Journal of Concrete Structures and Materials**, 2, 2, 115-122, (2008).
- [14] Shin, S.W., Kang, H., Ahn, J. M. ve Kim, D.W., Flexural capacity of singly reinforced beam with 150 MPa ultra high-strength concrete, **Indian Journal of Engineering and Material Science**, 17, 414-426, (2010).
- [15] Bai, Z.Z. ve Au, F.T.K., Flexural ductility design of high-strength concrete beams, **The Structural Design of Tall and Special Buildings**, (2011).
- [16] Mansur, M.A., Chin, M.S. ve Wee, T.H., Flexural behavior of high-strength concrete beams, **ACI Structural Journal**, 94, 6, 663-673, (1997).
- [17] Shin, S.W., Ghosh, S.K. ve Moreno, J., Flexural ductility of ultra-high strength concrete members, **ACI Structural Journal**, 86, 4, 394-400, (1989).

- [18] Wu, Z., Choi, W., Mirmiran, A., Rizkalla, S. ve P. Zia, P., Flexural behavior and design of high-strength concrete members, **ACI Structural Journal**, 228, 421-438, (2005).
- [19] ASTM C494 / C494M-15a, Standard specification for chemical admixtures for concrete, **ASTM International**, West Conshohocken, PA, (2015).
- [20] Birol, T., Ultra yüksek performanslı lifli beton ile üretilen betonarme kirişlerin eğilme davranışının incelenmesi, Doktora Tezi, Balıkesir Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Balıkesir, (2016).
- [21] TS 500, Betonarme yapıların tasarım ve yapım kuralları, **Türk Standartları Enstitüsü**, Ankara, (2000).
- [22] Park, R., Ductility evaluation from laboratory and analytical testing, **Proceedings of the 9th World Conference on Earthquake Engineering**, Tokyo, Kyoto, 8, 605-616, (1988).
- [23] Fehling, E., Schmidt, M., Walraven, J., Leutbecher, T. ve Fröhlich, S., **Ultra-High Performance Concrete UHPC**, **Betonkalender**, Wilhelm Ernst & Sohn, (2014).
- [24] Fédération International du Béton, **International Federation for structural concrete(fib)**. fib Model code for concrete structures, Ernst & Sohn, (2010).
- [25] DBYBHY, Deprem bölgelerinde yapılacak binalar hakkında yönetmelik, **TDY 2007**, Bayındırlık ve İskan Bakanlığı, Ankara, (2007).
- [26] CSI, Integrated finite element analysis and design of structures basic analysis reference manual, **SAP2000V.8**. Computers and Structures, Inc. C.A., USA, (2002).



# Batman ilindeki ince film a-Si teknolojili fotovoltaik sistemin performans değerlendirilmesi

Osman PAKMA\*

Batman Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Fizik Bölümü, Batman

Geliş Tarihi (Received Date): 04.10.2017  
Kabul Tarihi (Accepted Date): 07.12.2017

## Özet

Bu çalışmada Batman ilinde ince film a-Si teknolojisine sahip 2.16 kWp güce sahip şebeke bağlantılı sistemin bir yıllık elektrik enerjisi üretim verileri alınmış ve modüllerin performansı dış parametrelerde göz önüne alınarak değerlendirilmiştir. Sistem ölçümleri Ocak ayından Aralık ayına kadar tüm 2016 yılını kapsamaktadır. İnce film a-Si PV sistemden 2016 yılı süresince şebekeye 2.631 MWh enerji sağlanmıştır. Sistemin nihai verimi ( $Y_f$ ) 1.13 den 4.89 kWh/kWp/gün'e, performans oranı da (PO) %53 ile %78 arasında değişmektedir. Ortam ve buna bağlı olarak modül sıcaklıklarının sistem performansına etkisinin %6 - %9 arasında olduğu hesaplanmıştır. Ayrıca diğer sistem bölümlerinin de sistem performansı üzerinde değişen oranlarda etkili olduğu belirlenmiştir.

**Anahtar Kelimeler:** Fotovoltaik sistem, ince film, güneş hücresi, enerji, performans oranı.

## Performance evaluation of thin film a-Si photovoltaic system for Batman province

### Abstract

In this study one year data of grid connected system with thin film a-Si technologies in Batman province which has 2.16 kWp power and their module performance comparisons were evaluated according to external parameters. The data set covers from January until December 2016. The thin film a-Si PV system supplied 2.631 MWh energy to the grid during 2016. The final yield ( $Y_f$ ) this PV system ranged from 1.13 to 4.89 kWh/kWp/day and the performance ratio (PO) ranged from 53 to 78%. The effect of ambient and module temperatures on the system performance is calculated in the

\* Osman PAKMA, osman@pakma.com, <http://orcid.org/0000-0002-3098-0973>

*range 6% to 9%. It has also been determined that other parts of PV system affect system performance at various ratios.*

**Keywords:** *Photovoltaic system, thin film, solar cell, energy, performance ratio.*

## 1. Giriş

Dünya üzerinde her yıl artan nüfus ile birlikte teknolojinin ilerlemesi enerji ihtiyacını arttırmaktadır. Enerji ihtiyacının çoğunluğu fosile dayalıdır. Fosil kaynaklarının en büyük sorunları tükenebilir olması ve küresel ısınmadır. Bu soruna engel kaynak ise hem temiz ve hem de yenilenebilir olmasıdır. Bu tür enerji kaynakları temiz ve yenilenebilir enerji kaynakları olarak isimlendirilmektedir. Temiz ve yenilenebilir enerji kaynaklarından en çok bilinenleri jeotermal enerji, hidroelektrik enerji, biokütle enerjisi, rüzgâr enerjisi ve güneş enerjisidir. Bu kaynaklardan en göze çarpanı ise güneş enerjisidir. Güneş enerjisinin diğer enerji kaynaklarından en büyük avantajı bol, temiz ve tükenmez bir kaynak olmasından dolayı yerel uygulamalar için kullanımını elverişli kılmakta ve her yerde faydalanılmasının önünü açmaktadır.

Her yıl dünya yüzeyine ulaşan güneş ışınlarının enerjisi 80 milyar ton petrole eşdeğerdir (TOE). Bu değer dünyada her yıl tüketilen enerjinin yaklaşık 10000 katına eşittir ve fosile dayalı kaynakların tüm rezervlerinden elde edilen enerjiden daha fazladır [1]. Güneş enerji sistemleri gelişen teknoloji ile birlikte maliyetlerinde ki düşüş ile birlikte çevresel olarak temiz bir enerji kaynağı olarak kendini uluslararası alanda kabul görmüştür. Saat, hesap makineleri, yerleşim alanlarından uzak yerlerde kurulan telekomünikasyon uygulamaları ve uzaya gönderilen uydulara entegre edilen fotovoltaiik (PV) uygulamalar ilk güneş enerjisi uygulamaları olarak hayatımıza girmişlerdir.

Birçok ülke güneş enerjisi üzerine yatırımlarını geliştirmiş ve enerji ihtiyaçlarının bir kısmını yenilenebilir enerji üzerine düzenlemiş iken ülkemizde fotovoltaiik teknoloji ileri seviyelere ulaşmanın başlangıcı seviyesindedir. İlerleyen yıllarda Avrupa'da ve ülkemizde fotovoltaiik enerjinin çalışmaları ile birlikte 2030 yılı için belirlenmiş kurulu güç hedefi 200 Gigawatt olarak hedeflenmiş ve tahminler doğrultusunda Dünya üzerinde 100 Gigawatt sınırının geçileceği beklentisi ile çalışmalar sürdürülmektedir.

Günümüze kadar yaygın olarak kullanılan güneş hücreleri kristal silisyum tabanlı hücreler olmuştur. Dünyadaki kurulu fotovoltaiik sistemlerde yaklaşık olarak kullanımını %90 üzerindedir. Fakat kristal silisyum tabanlı güneş hücrelerinde malzeme üretim maliyetinin yüksek ve malzeme tüketiminin fazla olması nedeniyle bu alanda değişik seçenek olarak çok kristalli malzemelerin geniş ölçekte kullanılmasına neden olmuştur. Güneş pillerinde kullanılan malzemenin kalınlığının, maliyetlerinin düşürülmesi yönünde yapılan araştırma ve geliştirme çalışmaları, ince film teknolojisinin doğmasına neden olmuştur. Bu alanda yapılan araştırma ve geliştirme çalışmaları güneş pilleri üretiminde kullanılabilecek bir çok yarı-iletken malzemenin düşük maliyetlerde cam gibi tutucu tabakalar üzerinde geniş yüzeylere kaplanabileceğini göstermiştir. Başka bir deyişle ince film yarı-iletken malzeme, büyüklükleri bir milimetrenin binde birinden milyonda birine değin değişen damarlardan oluşmaktadır. Damarların genişliği kristalin kalitesi ile doğru orantılıdır [2]. İnce film güneş hücreleri arasında üç büyük aday öne çıkmaktadır. Bunlar; amorf-silisyum (a-Si), kadmiyum-tellür (CdTe) ve bakır-indiyum-

galyum-selenyum ( $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$ ) bileşik yarı-iletkenleridir. Bu sayılan malzemeler dışında son zamanlarda organik güneş hücreleri de yerini almıştır.

Bu çalışmada Batman'ın iklim koşullarına bağlı olarak toplamda 2,160 kWh kurulu gücünde ince film a-Si teknolojisine sahip PV sistemin performans analizi gerçekleştirilmiştir.

## 2. Fotovoltaik sistemlerde performans oranı

PV sistemlerde üretilen enerjinin verimliliği bir çok etkene bağlıdır. Sistem bileşenlerinin nominal karakteristik değerleri, sistem konfigürasyonu, sistemin bulunduğu coğrafi alan koşulları, sistem çevresinde bulunun gölgelenmeye neden olabilecek yapılar ve sistemin çalışma esnasında oluşabilecek elektronik arızalar gibi sorunlar sistemin enerji üretiminde kayıplara sebep olup, sistemin verimliliğine etki etmektedirler. PV sistemlerin Performans Oranı (PO) [3-4].

$$PO = \frac{\text{Üretilen Enerji (Şebeke Çıkışı)}}{\text{Referans Enerji}} \quad (1)$$

$$PO = \frac{\text{Üretilen Enerji (Şebeke Çıkışı)}}{\text{Işınım} \times \text{Sistem Alanı} \times \text{STK'daki Modül Verimi}} \quad (2)$$

Şebeke bağlantılı bir PV sistemin Performans Oranı (PO), sistemin AC çıkışında elde edilen enerjinin Standart Test Koşulları (STK ( $1000 \text{ W/m}^2$ ,  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ , AM 1,5)) altında sistemdeki modüller tarafından üretilen enerjiye oranıdır. Şebeke çıkışında elde edilen PV sistem enerjisi, standart test koşulları altında modüller tarafından elde edilebilecek enerjiden sistem kayıpları çıkarılarak bulunabilir. PV sistemin kayıpları ne kadar az ise sistem o kadar yüksek bir Performans oranına (PO) sahip olacaktır.

PV güç sistemlerinde modülden elde edilen güç çıkışı ile anlık modül sıcaklığı arasında ters orantı vardır. Modül sıcaklığı arttıkça modülden alınan güç azalır. Sıcaklık arttıkça modülden elde edilen gücün azalmasında yaşanan kayıplar, modülü oluşturan hücrelerin sıcaklığı ile doğru orantılıdır. Ortam sıcaklığı yükseldikçe hücre sıcaklığı da yükselir ve üretilen enerjide kayıplara neden olur.

Güneş hücrelerinin,  $800 \text{ W/m}^2$  ışınım,  $1 \text{ m/s}$  rüzgar ve  $20 \text{ }^\circ\text{C}$  ortam sıcaklığı koşullarındaki sıcaklığına Hücre nominal çalışma sıcaklığı (Nominal Operating Call Temperature- $N_{OCT}$ ) adı verilir. Ürün kataloglarında ürün ile ilgili özellikler belirtilirken bu sıcaklık değeri altındaki özellikleri verilir. STK'da hücrenin sıcaklığını bulmak için ;

$$\frac{T_a}{U_L} = \frac{T_c, N_{OCT} - T_a}{G_{\tau}, N_{OCT}} \quad (3)$$

Burada  $T_a$ , modül soğurma katsayısı;  $T_a$ ,  $N_{OCT}$  koşulları için ortam sıcaklığı;  $U_L$ , kayıp katsayısı;  $G_{\tau}$ ,  $N_{OCT}$  koşulları için ışınım değeri;  $T_c$ , modül katalogunda belirtilen  $N_{OCT}$  değeridir.

Soğurma katsayısı, modül tarafından emilen ışınımın modülün üzerine düşen ışınım oranı olarak ifade edilir. Yukarıdaki formül kullanılarak sıcaklığı bilinen bir ortam için hücre sıcaklığı hesaplanabilir [5-6].

$$T_c = T_a + (G_t * \frac{T_a}{U_L}) * (1 - \frac{u}{T_a}) \quad (4)$$

Burada  $G_t$  ışınım değeri,  $u$  modül verimidir.

Normalize edilmiş sistem enerji üretimi  $Y_f$ , fotovoltaik sistemden elde edilmiş enerjinin evirici tarafından AC enerjiye dönüştürülmesinden sonra ortaya çıkan enerji değerini, STC koşulları altında verilen PV örgülerin kurulu güç değerine normalize edilmesiyle hesaplanmaktadır.

$$Y_f = \frac{E_{\text{şebeke}}}{W_{p,e}} \quad (5)$$

Bu ifade yer alan  $E_{\text{şebeke}}$  fotovoltaik örgü tarafından üretilen ve şebekeye aktarılan AC enerjisi (eviricinin çıkış enerjisi),  $W_{p,e}$  ise fotovoltaik örgülerin STK altındaki kurulu güç değerini göstermektedir. Normalize edilmiş sistem enerji üretiminin birimi saat veya kWh/ kWp'dır.

Normalize edilmiş fotovoltaik sistem enerji üretiminin, normalize edilmiş fotovoltaik örgü yüzeyi üzerine düşen ışınım enerjisine oranı olarak tanımlanan sistem performans oranı, PR, farklı bölgelerde ve farklı zamanlar üzerinden fotovoltaik sistemlerin performanslarını kıyaslamak ve değerlendirmek amacıyla kullanılmaktadır.

$$P R = \frac{Y_f}{Y_R} \quad (6)$$

olarak tanımlanır. Bu ifade, gerçek sistem enerji üretimi ile standart test koşulları altında tanımlı PV örgülerin verimlilik değerleri ile çalışan ideal sistemin enerji üretimi arasındaki oran olarak yorumlanabilir.

### 3. Fotovoltaik sistem

Sistem kurulumu Batman'da bulunan Özel Çözüm İlkokulu (enlem: 37.921; boylam: 41.144) çatısına yapılmıştır. Sistemde toplam 24 adet ince film amorf silisyum fotovoltaik modül kullanılmıştır. Çizelge 1'de sistemde kullanılan fotovoltaik modüllerin STK altındaki teknik verileri verilmiştir.

Çizelge 1. Sistemde kullanılan fotovoltaik modüllerin STK altındaki teknik verileri.

Üretici Firma	Sunset
Kod	SunOne AS 90
Teknoloji	İnce film amorf silisyum
Maksimum güç noktası $P_{max}(W)$	90
Maksimum güç noktasındaki gerilim $V_{mpp}(V)$	102
Maksimum güç noktasındaki akım $V_{mpp}(V)$	0.91

Çizelge 1. (Devamı).

Açık devre gerilim $V_{oc}(V)$	137
Kısa devre akımı $I_{sc}(A)$	1.15
Alan ( $m^2$ )	1.43
NOCT ( $^{\circ}C$ )	50
$\beta$ ( $\%/^{\circ}C$ )	-0.34
$\alpha$ ( $\%/^{\circ}C$ )	+0.04
$\gamma$ ( $\%/^{\circ}C$ )	-0.22

Sistemde Sunset firmasına ait SunString 5000 evirici kullanılmıştır. Sistem için seçtiğimiz model eviricinin bünyesinde;

- AC ve DC tarafında aşırı gerilim yakalayıcı
- 1 fazlı şebeke kontrolü
- Sıcaklık kontrolü
- Şebeke arızalarından korumak için EMW filtresi bulunmaktadır.

Modül sıcaklıklarını ölçmek için ise K tipi platinyum sensörler kullanılmıştır. Sistem aktif olduğu sürece şu değerler ölçülerek kaydedilmiştir:

- Sistem üzerinden şebekeye aktarılan güç ( $W$ )
- Sistemin aktif olduğu andan itibaren ürettiği toplam enerji miktarı ( $Wh$ )
- Modül sıcaklığı ( $^{\circ}C$ )
- Aylık üretilen toplam güç ( $kWh$ )
- Anlık üretilen toplam güç ( $kWh$ )

24 adet SunsetSunOne AS 90 ince film amorf silisyum modüller, üçerli seri halinde  $30^{\circ}$  eğimli, 8 adet dizi oluşturularak 2.160 kWp gücünde örgü elde edilmiş ve çatı düzleminde kullanılan alan ise  $30 m^2$ 'dir. Şekil 1'de sistem görülmektedir.



Şekil 1. Kurulu ince film a-Si PV Sistem.

Gelen anlık güneş ışınımı şiddetini Dünya Meteoroloji Teşkilat (WMO) tarafından önerilen Kipp&Zonen firmasının üretmiş olduğu CMP11 piranometresinden faydalanılmıştır. Anlık ortam sıcaklık değerleri HMP60 Vaisala INTERCAP sıcaklık ve nem sensörü yardımıyla ölçülmüştür. Piranometre ve sensörler, güneş hücresi destekli akü yardımıyla veri depolama aygıtı olan CR800 dataloggera bağlanmıştır. Belli günlerde dataloggerda kaydedilen veriler RS232 arayüzü ile bilgisayar ortamına aktarılmıştır.

Sistem ölçümleri 01.01.2016-31.12.2016 tarihleri arasında 1 yıllık ölçümleri kapsamaktadır.

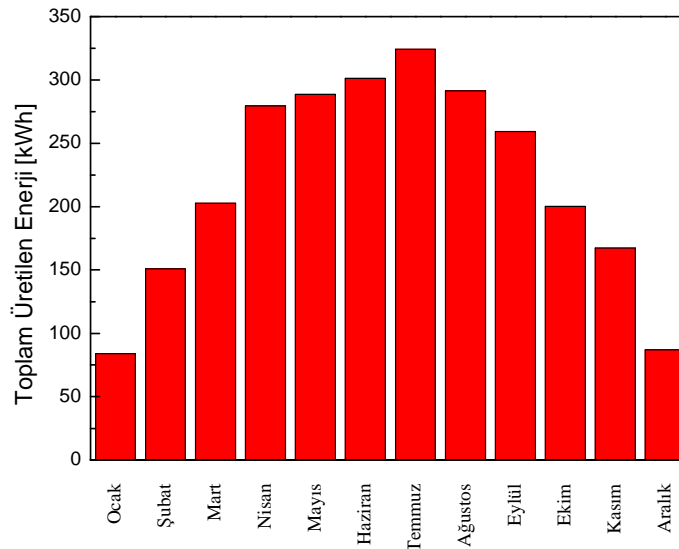
#### 4. Sonuçlar

Batman ilinde Özel Çözüm İlkokulu (enlem: 37.921; boylam: 41.144) çatısına kurulmuş sistemde yer alan piranometre ve sıcaklık sensörü yardımıyla 2016 yılına ait aylık ortalama ölçüm değerleri Çizelge 2’de verilmiştir.

Çizelge 2. Yıllık güneş ışınımı ve sıcaklık ölçüm sonuçları.

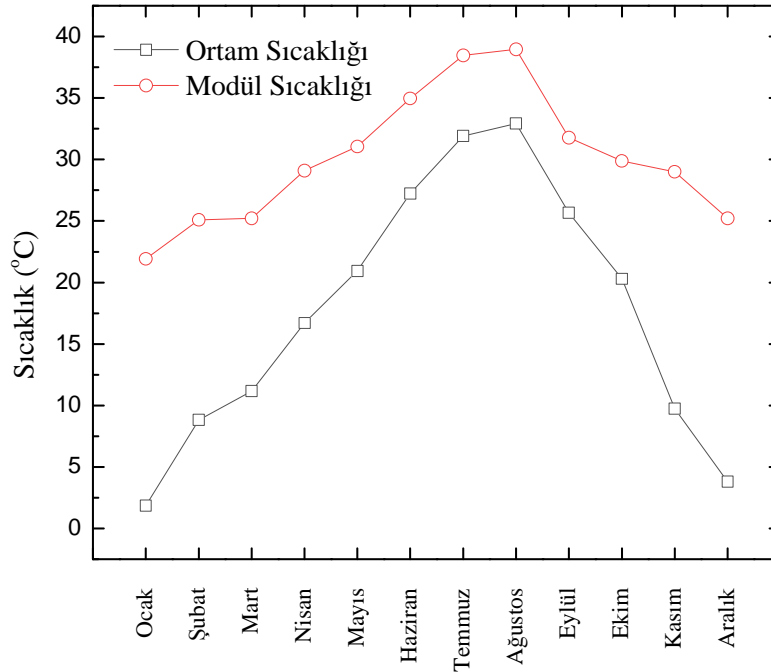
Aylar (2016)	Eğimli Yüze (30°) Gelen Ortalama Günlük Güneş Işınım Şiddeti (kWh/m <sup>2</sup> .gün)	Aylık Ortalama Günlük Sıcaklık Değerleri (°C)
OCAK	2.35	1.85
ŞUBAT	3.18	8.83
MART	5.02	11.17
NİSAN	5.98	16.7
MAYIS	6.13	20.94
HAZİRAN	7.23	27.23
TEMMUZ	7.11	31.9
AĞUSTOS	7.01	32.93
EYLÜL	6.68	25.67
EKİM	4.61	20.29
KASIM	3.21	9.75
ARALIK	1.87	3.81

Batman ili Özel Çözüm İlkokulu çatısına kurulan 2.160 kWp gücünde ince film amorf silisyum örgü sistemlerinde üretilen 2016 yılına ait veriler Şekil 2’de verilmiştir. Yıllık dönem içerisinde ince film amorf silisyum örgü sisteminden 2.631 MWh enerji üretilmiştir.



Şekil 2. PV örgünün aylık ürettiği enerji.

Şekil 3’de aylık ortalama hava ve modül sıcaklığı değerleri verilmiştir. Görüldüğü gibi yaz aylarında ortalama hava sıcaklığı 15-32 °C arasında, ortalama modül sıcaklığı ise 28-38 °C arasında değişmektedir. Kış aylarında ise, ortalama hava sıcaklığı 2-15 °C arasında, ortalama modül sıcaklığı ise 22-28 °C arasında değişmektedir.



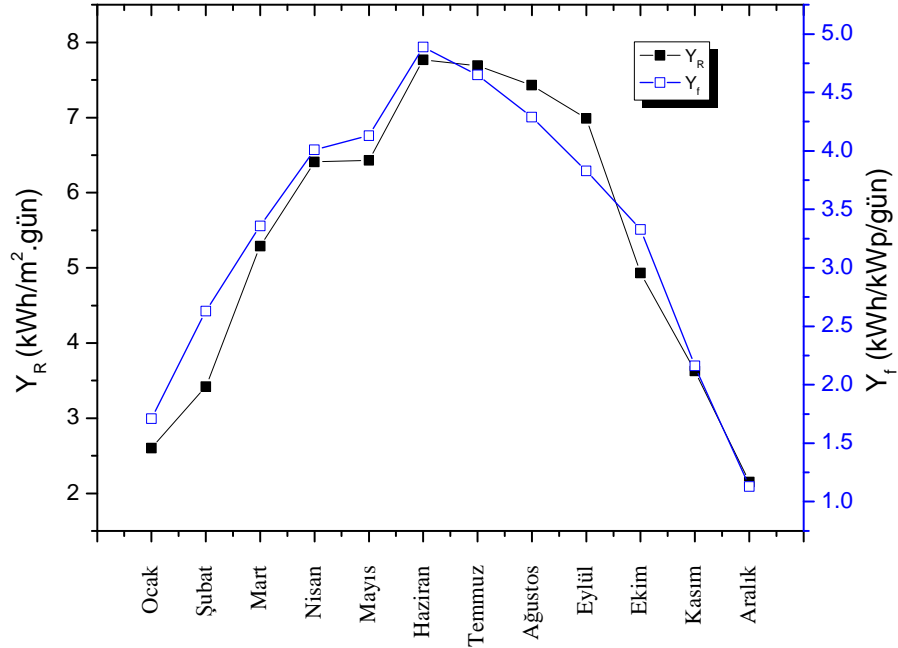
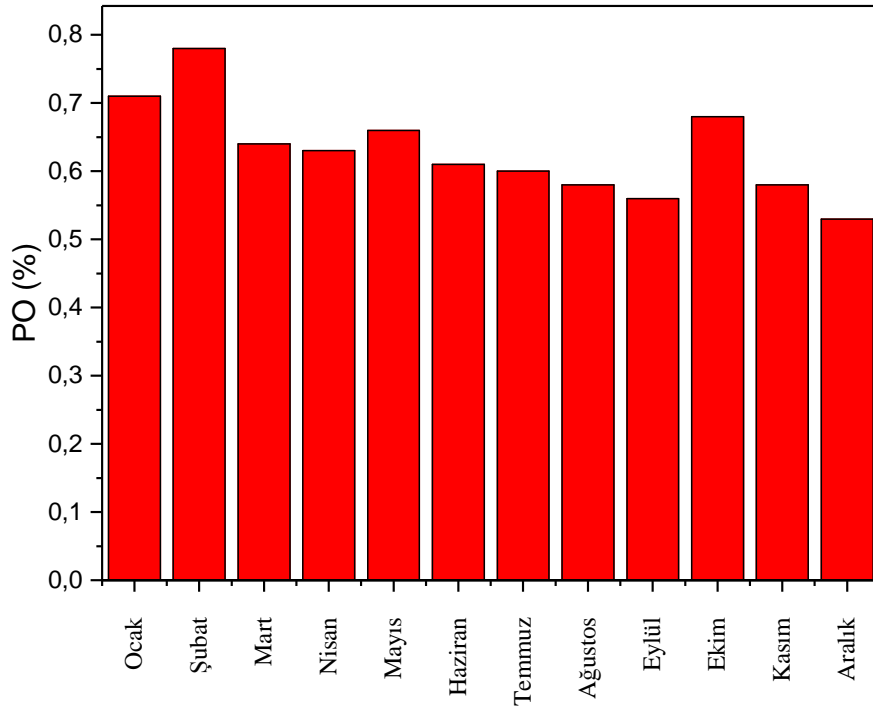
Şekil 3. 2016 yılı için aydınlanma süresince ölçülen aylık ortalama saatlik ortam ve modül sıcaklığı değerleri

Sıcaklık kayıp katsayısı şu şekilde bulunabilir:

$$\eta_{sic} = 1 + \beta(T_C - 25) \quad (7)$$

Burada  $\beta$  Çizelge 1’de görüldüğü gibi modül sıcaklık katsayısıdır.

Ölçülmüş olan güneş ışınım şiddeti değerleri ve şebekeye bağlı 2.160 kWp gücünde ince film amorf silisyum örgü sisteminin üretmiş olduğu günlük ortalama enerji değerleri kullanılarak sistemin performans değerlendirilmesi yapılmıştır. Ölçülmüş ışınım şiddeti değerlerinden faydalanarak normalize edilmiş örgü yüzeyine düşen ışınım enerjisi ( $Y_R$ ) aylara göre hesaplanmıştır. Ayrıca SunOne AS 90 kodlu ince film amorf silisyum modülünün STK değerlerinden ve sistemin elde ettiği enerji değerlerinden de faydalanarak normalize edilmiş sistem enerji üretimi ( $Y_f$ ) aylara göre hesaplanmıştır. Bu değerlerden faydalanarak da sistem performans oranı tayin edilmiştir. Şekil 4’de normalize edilmiş örgü yüzeyine düşen ışınım enerjisi ve ince film amorf silisyum örgü sisteminden elde edilmiş normalize edilmiş sistem enerji üretimi değerleri aylara göre çizilmiştir. Şekil 5’de ise ince film amorf silisyum örgü sisteminin performans oranı aylara göre gösterilmiştir.

Şekil 4. Aylık  $Y_R$  ve  $Y_f$  değerleri.

Şekil 5. Normalize edilmiş PV modül güç değerlerinin aylık performans oranları.

Yapılan ölçümlerde en yüksek ışınım değerlerinin Haziran 2016 ile Ağustos 2016 ayları arasını, en düşük ışınım değerlerinin de Kasım 2016 ile Şubat 2016 tarihleri arasını kapsadığı görülmüştür. Ölçülen sıcaklık değerlerinin de buna paralel olduğu görülmektedir. Yıllık elde edilen çıkış gücü ince film amorf silisyum sistemi için 2.631



MWh olarak ölçülmüştür. Ölçülen veriler doğrultusunda hesaplamalar yapılmış, örgü sistemlerinin enerji üretimi ve kayıplar STK koşulları altındaki değerlere normalize edilmiştir. Bu değerler; normalize edilmiş örgü yüzeyine düşen ışınım enerjisi ( $Y_R$ ), normalize edilmiş örgü sisteminin enerji üretimi ( $Y_f$ ) ve sistem performans oranı (PO) olarak sıralanmıştır. Haziran- Mayıs tarihleri arasındaki ince film amorf silisyum PV sisteminin performans oranının diğer aylara göre karşılaştırıldığında; ortam sıcaklığı arttığı için azalmıştır. Şekil 4'den de görüleceği üzere sistemin performans oranı kayıpları % 20-40'lara tekabül etmektedir. Eşitlik (3), (4) ve (7) yardımıyla modül sıcaklığının performansa etkisi aylara göre % 6-9 arasında değişmektedir. Diğer kayıpların ise; eviriciden kaynaklanan kayıplar, kablolamadan kaynaklanan kayıplar ve belli günlerde modüllerdeki tozlanmadan kaynaklanan kayıpların büyük ölçüde etki ettiği düşünülmektedir. Sonuç olarak, çalışma koşulları gereği dış ortamda kullanılan fotovoltaik modüller, özellikle yaz aylarında yüksek sıcaklıklara maruz kalabilmektedir. Hava sıcaklığının 40 °C'yi bulduğu durumlarda panelin sıcaklığı, cam yüzey ve metal çerçeve nedeniyle yüksek sıcaklıklara çıkmaktadır. Artan sıcaklık, modülü oluşturan güneş hücreleri içerisindeki yük taşıyıcı sayısını arttırarak toplam akımı arttırıcı katkıda bulunurken diğer yandan yasak enerji bant aralığını düşürerek voltajı azaltmaktadır. Toplam akım artışı voltajdaki azalmayı kompanze edemediğinden 25 °C ve üzerinde PV modül çıkış gücü ve verim azalmaktadır. Bu nedenle, fotovoltaik modüllerin artan sıcaklıklardan olumsuz yönde etkilenmemesi için yeterli havalandırmanın sağlanması, ısınmayı önleyici yüzeylerle kaplama, ısı üretecek kaynaklardan uzağa montaj gibi tedbirler alınır.

## Kaynaklar

- [1] Nebbia G., Twentytwenty-five, **Futures**, 33, 43-54 (2001).
- [2] Pakma O., ZnO/CdS/CuIn(S,Se)<sub>2</sub> heteroeklem güneş pillerinde admittans spektroskopisi ve akımiletim mekanizmaları, Yüksek Lisans Tezi, Muğla Üniversitesi (2002).
- [3] Canete C., Carretero J. and Sidrach-de-Cardona M., Energy performance of different photovoltaic module technologies under outdoor conditions, **Energy**, 65, 295-302 (2014).
- [4] Ferrada P., Araya F., Marzo A. and Fuentealba E., Performance analysis of photovoltaic system of two different technologies in a coastal desert climate zone of Chile, **Solar Energy**, 114, 356-363 (2015).
- [5] Segado P.M., Carretero J., Sidrach de Cardona M., Models to predict the operating temperature of different photovoltaic modules in outdoor conditions, **Progress in Photovoltaics**, 23 (10), 1267-1282 (2015).
- [6] Skplaki E. and Palyvos J.A., On the temperature dependence of photovoltaic module electrical performance: A review of efficiency/power correlations, **Solar Energy**, 83, 614-624 (2009).

# Çinko-Alüminyum esaslı ZA-12 alaşımının mikroyapı ve darbe dayanımına bor elementinin etkisi

Aysun AYDAY\*

Sakarya Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü,  
Sakarya Türkiye.

Geliş Tarihi (Recived Date): 24.07.2017  
Kabul Tarihi (Accepted Date): 19.12.2017

## Özet

Bu çalışmada, çinko-alüminyum esaslı ZA-12 alaşımının mikroyapı, sertlik ve darbe dayanımına % ağırlıkça 0.1, 0.2 ve 0.4 oranında bor alaşım elementinin etkisi araştırılmıştır. Alaşımın kontrollü atmosferde, ön ısıtılmış sıkıştırma döküm kalıbına dökülerek katılaştırılmıştır. Sonuçlar bor alaşım elementinin mikroyapıyı modifiye ettiğini, dendrit yapısını küreselleştirdiği ve ötektik lameller arası mesafeyi kısalttığını göstermektedir. Artan B ilavesi ile sertlik değerinde artış görülmüştür. Sertlik sonuçlarına benzer şekilde darbe dayanımı da B ilavesi ile artmıştır.

**Anahtar kelimeler:** Çinko-alüminyum, mikroyapı, darbe testi, bor.

## Influence of boron content on microstructure and impact behavior of Zinc–Zluminium based ZA-12 alloy

### Abstract

In this study, the effect of boron (0, 0.1, 0.2, 0.4 B wt%) on the microstructure, hardness and impact properties of a zinc-aluminum alloy (ZA-12) were investigated. The alloys were produced under a controlled atmosphere by a gravity casting process. The results show that the addition of B element modified the structure, dendrites shape change to spherical shape and decrease of the eutectic lamellar spacing. The hardness value of ZA-12 increased with adding B. The same results were obtained by impact test. The impact energy increased with increasing B addition.

**Keywords:** Zinc-aluminum, microstructure, impact test, boron.

\* Aysun AYDAY, aayday@sakarya.edu.tr, <http://orcid.org/0000-0003-3719-7006>

## 1. Giriş

Çinko-Alüminyum esaslı alaşımlar, son otuz yıldır birçok mühendislik uygulamalarında, yüksek aşınma mukavemetleri, özgül mukavemetlerinin yüksek olması, üretimlerinin kolay ve ekonomik olması gibi avantajları sebebi ile yaygın olarak kullanılmaktadır [1-3]. Son yıllarda ise çinko alüminyum ailesinden (ZAMAK, ZA, ALZEN) en çok karşımıza çıkan ZA-8, ZA-12 ve ZA-27 alaşımlarıdır. Bu alaşımlar ZAMAK alaşımlarına göre daha yüksek oranda alüminyum içermektedir. Alüminyum alaşımlara akışkanlık katmaktadır [2-6]. Artan Al konsantrasyonu ile döküm kalitesi artacağından daha iyi mühendislik özellikleri edinilebilmektedir. Az miktarda bazı alaşım elementleri (Cu, Mg, Si, Ni) dökülen ZA alaşımlarının mekanik ve tribolojik özelliklerini iyileştirmektedir. Bakırın, gümüşün, kalayın v.b alaşım elemanlarının mekanik ve tribolojik özellikleri iyileştirdiği ile ilgili birçok bilimsel çalışma yapılmıştır [1,2,6-8]. Yapılan literatür araştırmalarında bor elementinin ZA-12 alaşımına ilavesi ile ilgili çalışmalara rastlanmamıştır. Bu çalışmada farklı konsantrasyonlarda (% 0.1, 0.2, 0.4 B) bor ilavesi yapılan ZA-12 alaşımının dökümü gerçekleştirilmiş ve borun ZA-12 alaşımının mikro yapısını ve mekanik özelliklerini nasıl etkilediği incelenmiştir.

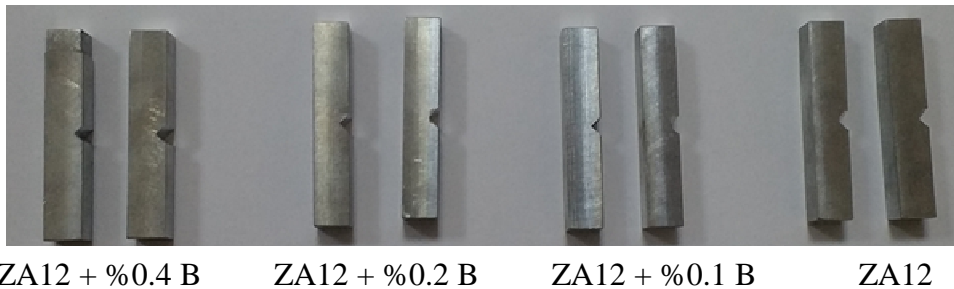
## 2. Deneysel çalışmalar

Deneysel alaşımlar ticari saflıkta çinko (% 99.95), alüminyum (% 99.8) ve elektrolitik bakır ve magnezyum kullanılarak hazırlanmıştır. Alaşımlar elektrikli direnç fırınında metal bir pota içerisinde azot gazı altında 700°C'de ergitilmişlerdir. B alaşım elementi ilavesi bileşimi %90 Al - %10 B olan master alaşımı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Sıvı alaşım 200°C 'ye ön ısıtılmış sıkıştırma döküm kalıbına dökülerek katılaştırılmıştır.

Döküm işlemi sonrası numuneler kesilerek, bakalite alındıktan sonra, 400-1000 meshlik SiC zımpara ile zımparalanmış, 0,05 µm Alümina solüsyonu ile parlatmaları yapılmış ve %2'lik keller çözeltisi ile dağlanmış. Hazırlanan alaşımların mikroyapı görüntüleri OLYMPUS B071 optik mikroskobunda alınmıştır.

Üretilen alaşımların brinell sertlik ölçümleri Brooks marka sertlik cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Tüm alaşımlardan alınan numuneler üzerinde 5'er adet ölçüm yapıp sertlik değeri olarak bu ölçümlerin ortalaması alınmıştır.

Standartlara uygun olarak 55mmx10mmx10mm ölçülerinde hazırlanan çentikli darbe testi numunelerinin Charpy Darbe testi ile darbe dayanımları incelenmiştir. Darbe testi sonrası numunelerin kırık yüzey görüntüleri Joel 6060 marka SEM cihazı ile alınmıştır. Darbe testi için hazırlanan çentikli darbe numuneler Şekil 1'de verilmiştir.

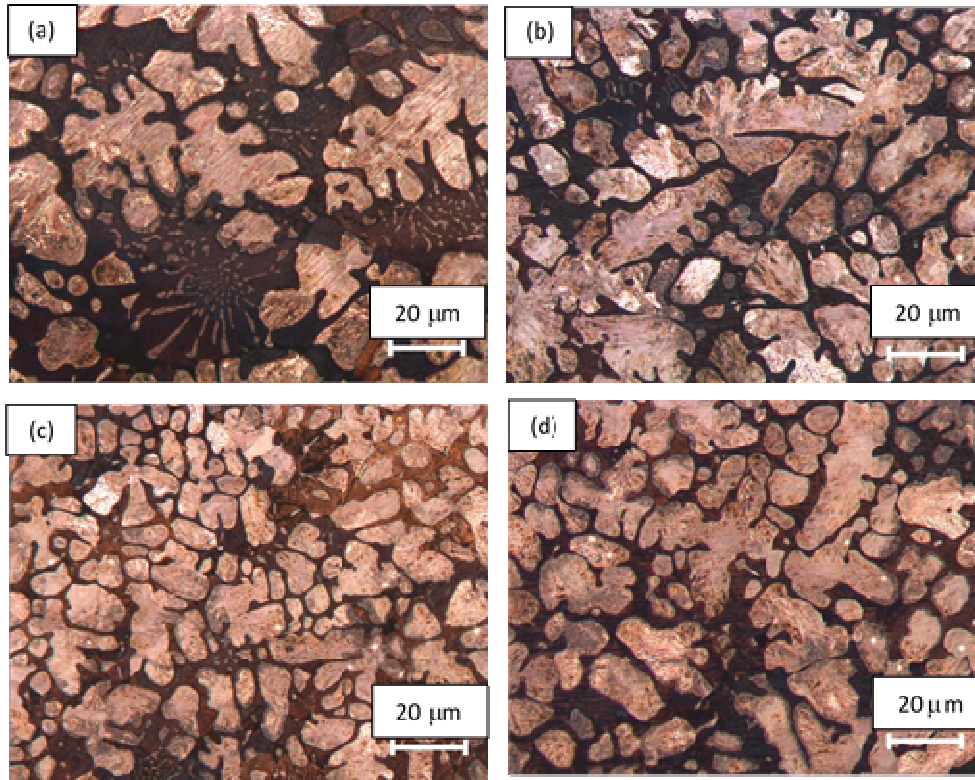


Şekil 1. Charpy çentik darbe testi numuneleri.

### 3. Sonuçlar ve tartışma

Standart ZA-12 alaşımına B alaşım elementinin değişik oranlarda (%0.1, 0.2, 0.4 B) ilave edilmesi ile dökülerek üretilen alaşımların optik mikroskopta elde edilen düşük ve yüksek büyütmelerdeki mikroyapıları Şekil 2 ve 3’de verilmiştir. Optik mikroyapı fotoğraflarında alüminyumca zengin fazlar açık tonlarda, çinkoca zengin fazlar koyu tonlarda belirmişlerdir.

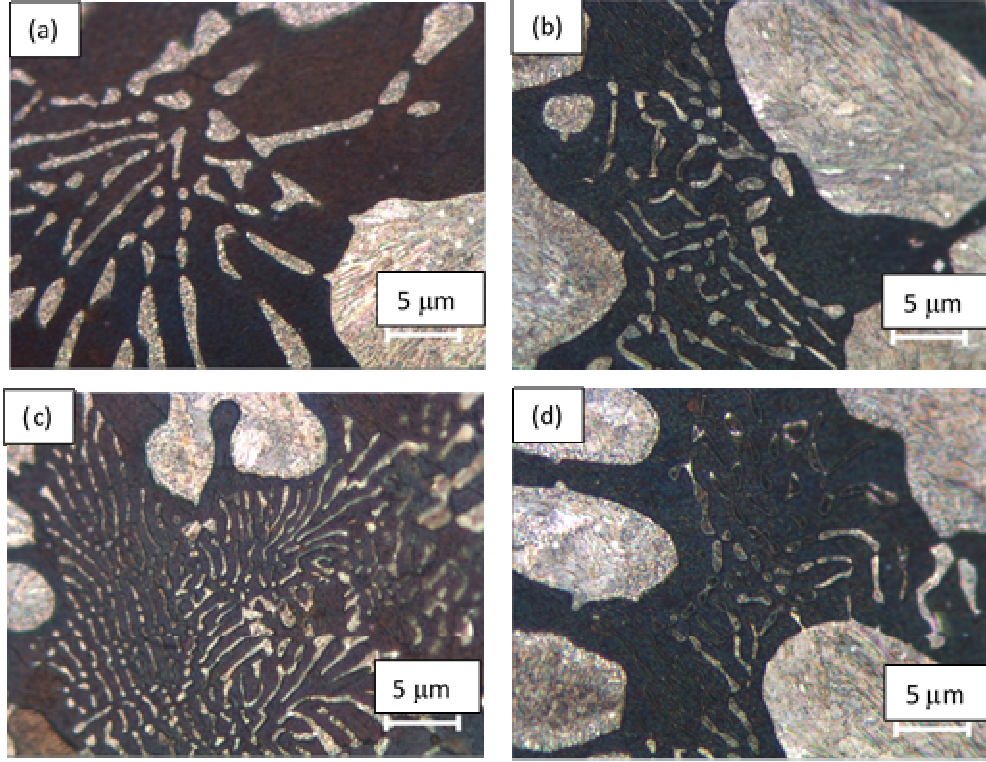
Standart ZA-12 alaşımı çinkoca zengin ötektik alandan ve oda sıcaklığında  $\alpha$  ve  $\eta$  fazlarından oluşan alüminyumca zengin  $\beta$  dendritten oluşmaktadır. Ötektik lamelli yapıya sahiptir ve  $\alpha+\eta$  fazından oluşmaktadır. ZA-12 katılaşmasında önce primer  $\beta$  fazı çekirdeklenmeye başlar ve 381°C sıcaklıkta  $\beta+\eta$  ötektik matriksi oluşur. Daha sonra  $\beta$  yarı kararlı fazı 275°C ’nin altında ötektoid dönüşüm ile  $\alpha+\eta$  ’ya ayrılmaktadır [5]. ZA-12 ’nin katılaşma aralığı geniş olduğundan (43°C) dendritik yapının büyümesi için yeterli oranda zaman bulunmaktadır. Bu nedenle ZA-12 alaşımına ötektik matriks içinde ayrılmış primer  $\beta$  dendritleri hakim olduğundan ötektik faz alanlarının miktarı dendritik yapıya oranla daha düşüktür. Ötektik yapı büyük oranda çinko ( $\eta$ ) ve ayrılmış halde bulunan  $\beta$  parçacıklarından meydana gelmektedir. İlk katılaşan faz  $\beta$  dendritik yapıdadır ve primer  $\beta$  dendritleri oda sıcaklığında  $\alpha$  ve  $\eta$  ’ya dönüşmektedir [4,5,8,9]. Bu dönüşüm ve ötektik alanların yapısı Şekil 3 ’de verilen optik mikroyapı fotoğrafında açıkça görülmektedir.



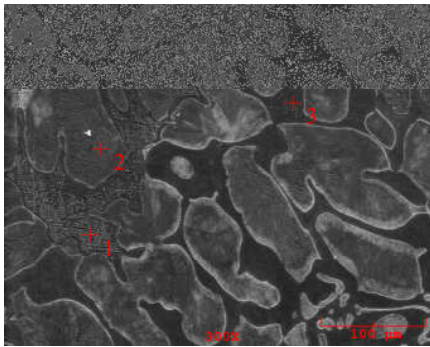
Şekil 2. Optik mikroyapı görüntüleri (x10) (a) ZA-12 alaşımı (b) ZA-12 + 0.1B alaşımı (c) ZA-12 + 0.2B alaşımı (d) ZA-12 + 0.4B alaşımı.

Şekil 2’deki mikroyapılardan ZA-12 alaşımına B ilavesinin alaşımın mikroyapısını modifiye ettiği görülmektedir. Mikroyapılar incelendiğinde, ZA-12 alaşımına B ilavesinin dendrit yapısını kısmen küresel şekle dönüştürdüğü ve boyutunu küçülttüğü

görülmüştür. Yani B ilavesi dendrit kollarının büyümesine izin vermemiştir. Ayrıca Şekil 3 'deki mikroyapılardan görüldüğü üzere B ilavesi ötektik lameller arası mesafeyi azaltmıştır. Fakat B oranının artması ile dendrit boylarının küçülmesi arasında lineer bir ilişki kurulamamıştır. %0.4 B içeriğinin dendrit boyu ve ötektik alanların büyüklüğünde yeniden bir miktar artışa neden olduğu görülmektedir (Şekil 3d). Mikroyapı görüntülerine göre en fazla değişim ZA12-%0.2B alaşımında görülmüştür



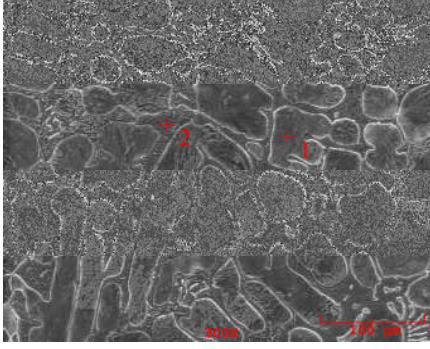
Şekil 3. Optik mikroyapı görüntüleri (x50) (a) ZA-12 alaşımı (b) ZA-12 + 0.1B alaşımı (c) ZA-12 + 0.2B alaşımı (d) ZA-12 + 0.4B alaşımı.



Numara	ağ. %	
	Al	Zn
1	2.640	97.360
2	46.734	53.266
3	4.934	95.066

Şekil 4. ZA-12 alaşımının SEM görüntüsü ve EDS analizi.

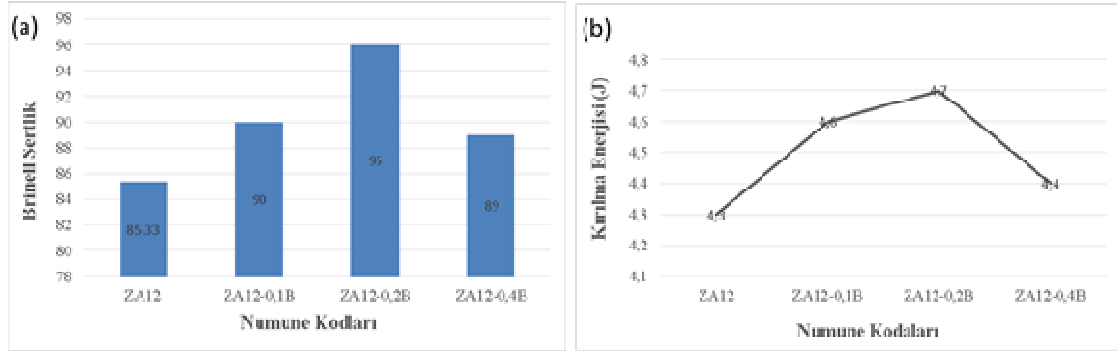
Şekil 4 ve Şekil 5' de sırası ile standart ZA-12 ve ZA-12+%0.2B alaşımının SEM görüntüsü ve EDS analizleri verilmiştir. Analizlerden de anlaşıldığı üzere, literatür ile benzer olarak, dendritik bölgeler alüminyumca zengin iken ötektik bölgeler ise çinkoca zengin olduğu görülmektedir.



Numara	ağ.%	
	Al	Zn
1	59.037	40.963
2	2.873	97.127

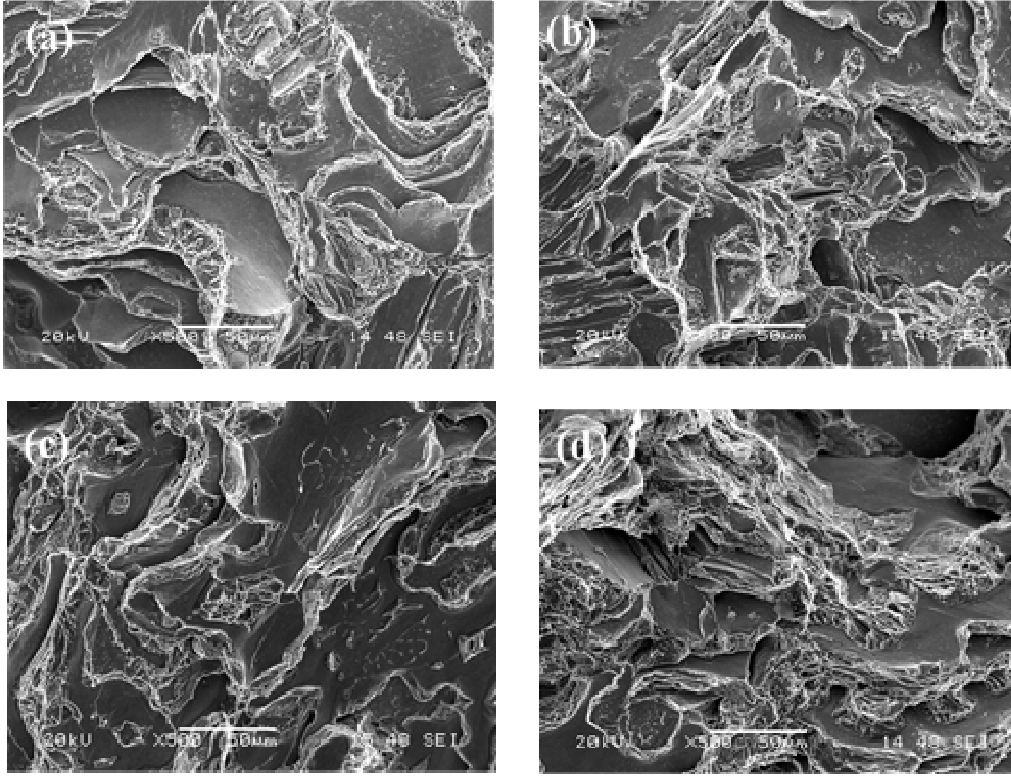
Şekil 5. ZA-12-%0.2B alaşımının SEM görüntüsü ve EDS analizi.

Şekil 6'da standart ZA-12 alaşımı ve % 0.1, 0.2 ve 0.4 B ilave edilen ZA-12 alaşımlarının sertlik ve kırılma enerjisi sonuçları verilmiştir. Bor ilavesinin genel olarak alaşımların mekanik özelliklerini iyileştirdiği söylenebilir. B miktarı arttıkça sertliğin arttığı fakat %0.4 B ilavesinde sertlik değerinde azalma meydana geldiği görülmüştür. Şekil 3'de ZA-12 alaşımına %0.1, %0.2 B ilavelerinde lamelli ötektik yapının incelendiği belirlenmiştir. Bu sebeple sertlik değerleri en çok modifiye olan ZA-12+%0.2 B da maksimum değerlere ulaşmıştır. ZA-12'ye göre %0.2 B ilave edilen alaşımın sertlik değerlerinde %12.5 oranında artış görülmüştür. Darbe testi sonrasında ölçülen enerjilerinde de sertlik değerleri ile paralel sonuçlar alınmıştır. Bor ilavesi ile ZA-12 alaşımlarının enerjilerinde artış görülmüş ve %0.2 B ilaveli numunede maksimum değere ulaşmıştır. Darbe direncinde maksimum %9.3'lük bir artış tespit edilmiştir. %0.4 B ilavesinde sertlik değerlerindeki benzer darbe enerjisinde de düşüş görülmüştür. Bunun sebebinin dendritik yapının yeniden kabalaşması olduğu düşünülmektedir.



Şekil 6. ZA-12, ZA-12 + 0.1B, ZA-12 + 0.2B, ZA-12 + 0.4B alaşımlarının (a) Brinell sertlik değerleri (b) Darbe enerjileri değişimi.

Darbe testi sonrası standart ZA-12 ve değişik oranlarda (%0.1, 0.2, 0.4 B) bor alaşım elementi ilave edilen alaşımların kırık yüzey SEM morfolojileri Şekil 7'de verilmiştir. B içermeyen ZA-12 alaşımının düz, parlak, kaba kırık yüzey görüntüsüne ve az miktarda plastik deformasyona uğramış tepe görüntüsüne sahip olduğu Şekil 7(a)'da görülmektedir. Bor ilavesi ile kaba kırık yüzeyinin incelendiği ve plastik deformasyonun arttığı görülmektedir. B ilave edilen alaşımlarda sünek-gevrek kırılma mekanizması sergilenmektedir.



Şekil 7. Darbe testi sonrası alaşımların kırık yüzeyleri (a) ZA-12, (b) ZA-12 + 0.1B, (c) ZA-12 + 0.2B, (d) ZA-12 + 0.4B.

#### 4. Genel sonuçlar

Yapılan bu çalışmada, Standart ZA-12 alaşımına B alaşım elementinin değişik oranlarda (%0.1, 0.2, 0.4 B) ilave edilmesi ile dökülerek üretilen alaşımların döküm yapısı ve mekanik özellikleri incelenmiştir. Elde edilen sonuçlar aşağıda verilmiştir;

- İlave edilen B elementi standart ZA-12 alaşımını modifiye etmiştir. B ilavesinin dendrit yapısını küresel şekle getirdiği ve boyutunu küçülttüğü ve ötektik lameller arası mesafeyi azalttığı tespit edilmiştir. Bu değişim maksimum %0.2 B içeren ZA-12 alaşımında da görülmüştür.
- Alınan EDS analizi sonuçlarına bakıldığında, ZA-12 ve B içeren alaşımların, denritik bölgeleri alüminyumca zengin iken ötektik bölgeler ise çinkoca zengin olduğu görülmüştür.
- B ilavesi ile alaşımların sertlik değerlerinde artış tespit edilmiştir. En yüksek sertlik değeri ZA-12+%0.2 B ilavesinde görülmüştür. Sertlik değeri standart ZA-12'ye göre %12.5 oranında artış göstermiştir. Sertlik değerlerindeki bu artış lineer bir değişim göstermemiştir.
- Darbe enerjisi B ilavesi ile artış göstermiştir. Sertlik sonuçlarına paralel çıkan ve en yüksek darbe direnci %0.2 B ilave edilen alaşımda görülmüştür. Maksimum darbe enerjisi 4.7 J ölçülmüştür. Standart ZA-12 numunesine göre %9.3 oranında iyileşme gerçekleşmiştir. B ilave edilen alaşımların kırık yüzeyleri birbirine benzer olup, standart ZA-12 alaşımına göre ağırlıklı olarak sünek kırılma mekanizması hakimdir.

## Teşekkür

Deneysel çalışmalara katkıları için Sakarya Üniversitesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümüne ve çalışmada yardımlarını esirgemeyen Prof. Dr. S. Can Kurnaz hocama teşekkürlerimi sunarım.

## Kaynaklar

- [1] Fatile B.O., Adewuyi B.O. and Owoyemi H.T., Synthesis and characterization of ZA-27 alloy matrix composites reinforced with zinc oxide nanoparticles, **Engineering Science and Technology, an International Journal**, 20, 1147–1154, (2017).
- [2] Şevik H., The effect of silver on wear behaviour of zinc–aluminium-based ZA-12 alloy produced by gravity casting, **Materials Characterization**, 89, 81–87, (2014).
- [3] Shivakumar, N., Vasu, V. and Narasaiah N, Processing and dry sliding wear behavior of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticles reinforced ZA-27 composites, **Materials Today: Proceedings**, 4, 4006–4012, (2017).
- [4] Babic, M., Mitrovic, S. and Jeremic B., The influence of heat treatment on the sliding wear behavior of a ZA-27 alloy, **Tribology International**, 43, 16–21, (2010).
- [5] Çay, F. and Kurnaz, S.C., Hot tensile and fatigue behaviour of zinc–aluminum alloys produced by gravity and squeeze casting, **Materials and Design**, 26, 479–485, (2005).
- [6] Ataç, A.M. and Güral, A., Çinko-Alüminyum (ZA) alaşımlarının mekanik alaşımlama yöntemiyle üretilebilirliği üzerine bir çalışma, **Politeknik Dergisi**, 16, 4, 147-154, (2013).
- [7] Türk, A., Kurnaz, S.C. and Şevik, H., Comparison of the wear properties of modified ZA-8 alloys and conventional bearing bronze, **Materials and Design**, 28, 1889–1897, (2007).
- [8] Zhou, W.B., Liu, C.Y., Yu, P.F., Zhang, B., Ma, Z.Y., Luo, K., Ma, M.Z. and Liu, R.P., Effect of scandium on microstructure and mechanical properties of high zinc concentration aluminum alloys, **Materials Characterization**, 127, 371–378, (2017).
- [9] Kurnaz S.C., Production of saffil fibre reinforced Zn-Al (ZA 12) based metal matrix composites using infiltration technique and study of their properties, **Materials Science and Engineering A**, 346, 108-115, (2003).



# Şehir içi sinyalizasyon kavşaklarının yeterliliğinin tasarım kriterleri puanlama yöntemi ile belirlenmesi

Seda HATİPOĞLU<sup>1,\*</sup>, Nuri Emre OĞUZHAN<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Gazi Üniversitesi Trafik Planlaması ve Uygulaması Anabilim Dalı, Teknikokullar, Ankara.

<sup>2</sup>Ankara Büyükşehir Belediyesi, Ankara.

Geliş Tarihi (Received Date): 26.05.2017

Kabul Tarihi (Accepted Date): 24.01.2018

## Özet

Büyük kentler başta olmak üzere kentlerimizde, ulaşımın kilit noktaları olan kavşak alanlarında yaşanan zaman kayıpları ve kazalar, tüm karayolu kullanıcılarının yaşadığı olumsuzluklardır. Kavşaklardaki güvenlik eksiklikleri ve kapasite yetersizlikleri, ancak yapılacak olan düzenli ve etkin iyileştirme çalışmaları ile giderilebilecektir. Kavşak iyileştirme çalışmalarının yapılabilmesi için ilk önce kavşağın mevcut durumunun doğru ve eksiksiz olarak tespit edilmesi gereklidir. Konu ile ilgili literatür incelendiğinde, kavşak kapasitesini ya da bazı güvenlik parametrelerini tek tek inceleyen çalışmalar bulunmakla birlikte; kavşağın kapasitesini ve tüm güvenlik parametrelerini bir arada inceleyen herhangi bir çalışmaya rastlanmamıştır. Bu çalışmada; kent içi kavşaklarda, kavşak tasarımında yer alan parametrelerin bütününe, sayısal olarak değerlendirildiği ve yine sayısal olarak durumun ve eksikliklerin ortaya çıkarıldığı bir yöntem geliştirilmiş ve bu yöntem Ankara Kentinde seçilen üç kavşağa uygulanarak sonuçları değerlendirilmiştir. Yerel yönetimlerin görev kapsamına giren kent içi kavşak düzenlemeleri uygulamaları sırasında geliştirilen bu yöntemin kullanılmasının, iyileştirme çalışmaları için önemli bir veri tabanı oluşturacağı düşünülmektedir.

**Anahtar kelimeler:** Kent içi kavşaklar kavşakların yeterliliği, kapasite, güvenlik.

Determining qualification of urban signalized intersections with method of scoring design criteria

## Abstract

\* Seda HATİPOĞLU, sedab@gazi.edu.tr, <https://orcid.org/0000-0002-4511-1914>  
Nuri Emre OĞUZHAN, n.e.o@hotmail.com.tr, <https://orcid.org/0000-0002-2787-8230>

*In our cities, especially big cities, at the intersections that the key point area of transportation, lost time and accidents are the negativities that experienced by all road users. Lack of security and lack of capacity at intersections, it can only be resolved, through regular and effective improvements. Complete and accurate detection of current situation is necessary first to perform intersection improvements. When examining the literature about this subject, although there are many studies on intersection capacity or some safety parameters one by one; but not aware of any studies on intersection capacity and all safety parameters together In this study; has been developed a method which has works on whole design parameters of the intersections and it has quantify evaluation, situation and deficiencies. This method has applied on three intersections of Ankara City and the results were evaluated. During the urban intersection arrangement applications which is within the scope of the duty of municipalities, using this method, it is considered to be an important data base for improvement works.*

**Keywords:** *Urban intersection, sufficiency of intersection, capacity, safety.*

## 1. Giriş

Trafiğe çıkan özel araç sayısının hızla artış gösterdiği günümüzde, trafikte kaybedilen can, mal ve zaman kayıpları artmakta ve yaşanan bu durum sağlık ve ekolojik açıdan tahribatlar yaratmaktadır. Bu kayıpları en aza indirmek için, doğru bir ulaşım planlaması ve trafik denetimiyle birlikte, gün geçtikçe artan trafik yoğunluğuna uygun düzenlemelerin de yapılması gerekmektedir. Ulaşım ağı şehir içi ve kent dışı olarak iki bölüme ayrıldığında her ne kadar büyük tahribatlı kayıplar kent dışında olsa da şehir içi trafik yoğunluğunun getirdiği ekonomik ve sosyal kayıplar büyük ölçüde insan hayatını etkilemektedir. Özellikle büyükşehirlerde bu olumsuzluklar günlük hayatın bir parçası olmuştur.

Bütün bir ulaşım ağı ele alındığında problemlerin yoğunlaştığı noktaların kavşak alanları olduğu ortaya çıkmaktadır. Bu sebeple kavşaklar, çözüm noktasında ele alınması öncelikli trafik unsurlarıdır. İdeal şehir içi bir kavşaktan beklenen yüksek kapasite ve üst düzey güvenlidir. Bu özellikleri sağlamak için ise kavşağı beklentileri karşılayacak şekilde tasarlamak gerekir. Kavşak tasarımı için ilgili karayolu kesiminin geometrik özellikleri hem yol kapasitesi hem de trafik güvenliği açısından büyük önem taşımaktadır [1].

Mevcut kavşakların ise günümüz teknoloji şartlarına ve sosyal hayat standartlarına uyum sağlayacak şekilde düzenlenmesi gerekmektedir. Özellikle kentlerin ana arterleri üzerinde bulunan kent ile özdeşleşmiş kavşakların işlevselliğini zamanla kaybetmiş olması kentteki günlük yaşam ve güvenlik zafiyetleri oluşturmasının yanında, kentin çehresini ve kalitesini de olumsuz etkilemektedir. Ortaya çıkabilecek bu olumsuzlukların giderilmesi ve önceden tedbir alınabilmesi amacıyla farklı şekillerde kavşak analiz yöntemleri geliştirilmiştir. Bu çalışmanın yapılan çalışmalardan farkı; kentteki tüm kavşakların hızlı bir şekilde değerlendirilip, yerel yönetimler için sayısal bir acil müdahale öncelik çizelgesi oluşturmuş olmasıdır. Bu çizelgede kullanılan sayısal altyapı “hızlı değerlendirme yöntemi” ile oluşturulmuştur.

Çalışmada; kavşak kapasitesi ve kavşak güvenliği parametrelerini bütün halinde değerlendiren ve sonuçta kavşağın mevcut işlevsellik durumu ile yetersiz olduğu parametreleri sayısal olarak ortaya koyan bir “hızlı değerlendirme yöntemi” geliştirilmiştir. Geliştirilen bu yöntem Ankara Kentinde yer alan 3 adet sinyalize kavşağa uygulanmıştır. Bu kavşakların kentin merkezi bölgesinde, günlük nüfus hareketlerinin yoğun olduğu ve uzun süredir mevcut haliyle kullanılan kavşaklar olmasına dikkat edilmiştir. Geliştirilen kavşak puanlama yöntemine göre; bu kavşakların mevcut durumu sayısallaştırılarak güvenlik ve kapasite değerlendirmeleri yapılmış olup; yapılan çalışmanın genel sonuçları yorumlanmış ve Kavşak Tasarım Kriterleri Puanlama Yönteminin daha verimli kullanılabilmesi için öneriler sunulmuştur.

## 2. Literatür araştırması

Türkiye’de ve dünyada kent içi kavşaklarla ilgili yapılmış birçok çalışma bulunmaktadır. Bu çalışmaların büyük bir bölümü sürücü davranışları, sinyalizasyon düzenlemeleri, kavşak geometrisi/kavşak tipi değişiklikleri, kavşaklar arası yeşil dalga uygulanması, kavşaktaki trafik akımının kompozisyonu vb. parametreleri kullanarak kavşak kapasitesinin artırılmasına yöneliktir. Yapılan çalışmaya temel oluşturması bakımından bu çalışmaların bazıları aşağıda özetlenmiştir.

Çetin tarafından yapılan doktora tez çalışmasında, kavşak kapasitesi sürücü davranışı merkezli incelenmiştir. Çalışmada, sinyalize kavşak tasarımında kullanılması gereken temel kriterlerden biri olan doygun akımı belirlemek amacıyla yeni bir yöntem geliştirilmiştir. Geliştirilen yöntem İzmir il merkezinde yer alan farklı kavşaklarda denenmiştir. Önerilen yöntem için araç uzunluğu, araçlar arası mesafe, tepki süresi, hızlanma ivmesi, hızlanma süresi ve kavşak geçiş hızı gibi değişkenler kullanılmıştır. Bu değişkenlerden önemli bir bölümü sürücü davranışı ile ilgilidir. Önerilen yöntem doygun akımın belirlenmesinde ve sürücü davranışlarının doygun akıma etkisinin tespitinde olumlu sonuçlar sunmaktadır [2].

Çakıcı ve Murat tarafından yapılan çalışmada, kavşak kapasitesi sinyalizasyon ve faz sayıları odaklı ele alınmıştır. Çalışmada, sinyalize dönel kavşaklarda sinyal devre süresi ve faz planı için bir hesap yaklaşımı önerilmiştir. Tasarımın etkinliği, farklı tip kavşaklar ve farklı faz planları göz önünde bulundurularak değerlendirilmiş ve gecikme performans kriteri dikkate alınarak ölçülmüştür. Analizler sonucunda, sola dönüş oranı arttıkça, faz sayısı artışına da bağlı olarak, sinyalize dönel kavşaklar yerine, farklı alternatiflerin tercih edilebileceği bulgusuna ulaşılmıştır [3]. Yine Murat tarafından yapılan çalışmada, sinyalize kavşaklardaki ortalama taşıt gecikmelerinin tahmini amacıyla bulanık mantık tekniğinden faydalanılmıştır. Gecikme olayının doğrusal olmayan karmaşık yapısı ve belirsizlikler içermesi nedeniyle bulanık mantık tekniği kullanılmıştır. Modelde, trafik hacmi, taşıt kuyruk uzunluğu ve kırmızı sinyal süresi dikkate alınmıştır. Bulanık mantık gecikme modeli arazi çalışmasından elde edilen değerler kullanılarak süregelen bazı yaklaşımlar ile karşılaştırılmış ve başarılı sonuçlar elde edilmiştir. Özellikle doygun ve doygun üstü trafik koşulları olarak adlandırılan talebin kapasiteye çok yakın veya üzerinde olduğu durumlarda, gerçek gecikme değerinden oldukça farklı sonuçlar verdiği anlaşılmıştır. Çalışma, bulanık mantık gibi esnek ve uyarlanabilir bir modelleme tekniğinin trafikteki gecikme tahmininde uygulanabilirliğini göstermiştir [4].

Akçelik 2005 yılında, kavşak tipi değişikliğinin kavşak kapasitesine etkisini inceleyen bir çalışma yapmıştır. Çalışmada, Avustralya Melbourne’ de bulunan iki dönel kavşağın, kavşaktaki gerçek trafik hacimlerini ve kavşağın gerçek geometrik özelliklerini ele alarak, dönel kavşak ve kısmi denetimli sinyalize dönel kavşak olarak analizini gerçekleştirmiştir. Analizler sonucunda, söz konusu kavşağın kısmi denetimli sinyalize dönel kavşak olarak tasarlanması durumunda kavşak performansının, dönel kavşak olarak yapılan tasarımın kavşak performansına nazaran daha iyi olduğu sonucuna ulaşmıştır. Sonuçlar, her iki kavşakta da, kısmi denetimli sinyalize dönel kavşak uygulaması ile kavşaktaki ortalama taşıt gecikmesinin ciddi oranda azaldığını ortaya koymaktadır. Aynı şekilde, çalışmalar detaylı olarak incelendiğinde, kısmi denetimli sinyalize dönel kavşak uygulaması ile karbondioksit emisyonu, işletim maliyeti, toplam duruş sayısının da önemli oranda azaldığı görülmüştür [5].

Yıldız tarafından yapılan yüksek lisans tez çalışmasında, kavşak kapasitesi, kavşak güvenliği ve maliyeti parametreleri ile birlikte ele alınmıştır. Çalışmada kavşakların seçiminde yol gösterecek bir model geliştirilerek, bu model yine tez kapsamında yapılan bir yazılım ile desteklenmiştir. Modeli oluşturan bilgisayar yazılımı ile birlikte kavşak tipi belirlenmesi çalışması maliyet ve güvenlik parametreleri açısından optimize edilmiştir. Sonuç olarak bir kapasite, güvenlik ve maliyet modeli oluşturularak bu model bir yazılım olarak bilgisayar ortamına taşınmış ve modelde, kavşaklar kapasite ve güvenlik açılarından ayrı ayrı değerlendirilip çıkan sonuca göre de maliyet açısından kavşağın yapıma elverişli olup olmadığı incelenmiştir [6]. Kavşak kapasitesi ve güvenliğini bir arada alan başka bir çalışma da Yüksel tarafından yine yüksek lisans tezi olarak yapılmıştır. Çalışmada, kavşakların kapasite ve güvenlik parametrelerini esas alan karar verme sürecini değerlendirmiş ve genel hatlarıyla geometrileri, çalışma prensipleri, tasarım esasları, kapasite ve güvenlik performansları tanımlanmıştır [7].

Trafik akımının kompozisyonu da, kavşak performansını etkileyen en önemli etkenlerden birisidir. Kavşağı kullanan ağır taşıt sayısı arttıkça, kavşak performansının önemli ölçüde azaldığı bilinmektedir. Tanyel, Çalışkanelli, Aydın ve Utku, İzmir Türkiye’ de 5 farklı dönel kavşaktaki farklı trafik durumlarını inceleyerek, minibüslerin ve farklı tip otobüslerin (körüklü, körüksüz) dönel kavşak performansı üzerindeki etkilerini araştırmışlardır. Araştırmalar, daha detaylı bilgi edinmek için, ana yol ve yan yol ayrı ayrı dikkate alınarak gerçekleştirilmiştir. Çalışma sonucunda, ana akımdaki ortalama hızın düşük olması durumunda ağır taşıt etkisinin daha fazla görüldüğü belirtilmiştir [8].

Yang, Li ve Xue; modern dönel kavşaklar için, dönel kavşakta trafik ve güvenlik sorununa neden olan örülme bölgelerini ve karışıklık noktalarını elimine eden yeni bir sinyal kontrol metodu önermişlerdir. Çalışmada, sirkülasyon şeridindeki kuyruk uzunluğu göz önünde bulundurularak her bir trafik akımı için yeşil süre ve devre süresi hesabı sağlanmıştır. Dönel kavşağın performansını değerlendirmek amacıyla, önemli performans parametreleri olan kapasite ve gecikme de formüle edilmiştir. Bu yeni trafik kontrolü, Xiamen-Çin’ de bulunan bir dönel kavşaktaki ciddi trafik tıkanıklığı sorunlarını çözmek için kullanılmış ve başarıyla sonuçlanmıştır. Çalışma kapsamında yapılan önce ve sonra analizleri, kavşak işletiminde ciddi boyutta iyileşme olduğunu göstermiştir. Uygulanan yöntem ile her bir taşıtın ortalama gecikmesi yaklaşık 20 saniye azalmış, kapasite ise düz giden akımlar için %118 artarken, sola dönen akımlar için ise % 96 artarak, ortalama %72,1 artış göstermiştir [9]. Sinyalizasyon

düzenlemesiyle kavşak kapasitesini artırmayı amaçlayan başka bir çalışma Maher tarafından yapılmıştır. Bu çalışmada, işletim karmaşıklığı problemlerinin çözümü için geliştirilen cross-entropy metodunu kullanarak sinyalize dönel kavşaklarda sinyal süresi optimizasyonu için yeni bir yöntem geliştirmiştir. Çalışmada, süre setlerinin performansı bir deterministik mikroskobik trafik akım modeli olan, hücre iletim modeli kullanılarak değerlendirilmiştir. Çalışmalar sonucunda, cross-entropy metodunun küresel optimizasyon problemlerini çözmek için yararlı (kullanılabilir) bir yöntem olduğu sonucuna ulaşılmıştır [10]. Ma, Liu, Head ve Yang ise sinyalize kavşaklar için süre ve şerit işaretlemelerinin aynı anda belirlenebildiği bütünlük optimizasyon modeli geliştirmeyi amaçlamışlardır. Araştırmacılar, sinyalize kavşak işletimini optimize etmek için, kapasite maksimizasyonunu, devre süresi uzunluğu minimizasyonunu ve gecikme minimizasyonunu formüle etmişlerdir. Çalışma sonucunda elde edilen sonuçlar ve hassaslık analizi sonuçları, kapasite optimizasyonu için geliştirilen modelin etkin olduğunu göstermiştir [11].

Mandavilli, Rys ve Russell, sinyalize kavşakların, belli durumlarda taşıt trafiğinin hızını azalttığını hatta bazı durumlarda trafiğin durmasına yol açtığını ve bu durumun taşıt emisyonunda önemli düzeyde artışa sebep olduğunu belirtmişlerdir. Araştırmacılar, Amerika' da ki birkaç modern dönel kavşakta yaptıkları gözlemler sonucunda, dönel kavşakların trafik akımını iyileştirme etkisine sahip olduğunu, bunun yanı sıra kavşaktaki taşıtların boşa harcadığı zamanı azalttığını ve buna bağlı olarak kavşaktaki yakıt tüketimi ve taşıt emisyonunun da azaldığını açıklamışlardır. Çalışma kapsamında, sinyalize kavşağın kaldırılarak yerine modern dönel kavşağın yerleştirildiği altı farklı bölge dikkate alınmış ve bu bölgelerdeki trafik verileri kullanılmıştır. Sinyalize kavşaklar ve modern dönel kavşaklar karbondioksit, nitrik oksit, karbon monoksit, hidrokarbon emisyon parametreleri dikkate alınarak birbirleri ile istatistiksel olarak karşılaştırılmış, karşılaştırmaların sonucunda modern dönel kavşakların taşıt emisyonunu azaltmak için iyi bir alternatif kavşak olarak kullanılabileceği sonucuna ulaşılmıştır. Yapılan çalışma modern dönel kavşakların çevre dostu olduğunu da açıkça ortaya koymuştur [12]. Sisopiku ve Oh tarafından yapılan benzer bir çalışmada, dönel kavşaklarda uygulanan yöntemlerini performans açısından birbirleri ile karşılaştırmıştır. Çalışma sonucunda, yüksek düzeyde düz giden veya sola dönen trafik hacimlerinin mevcut olduğu kavşaklar için, dönel kavşağın en iyi alternatif tasarım olduğu sonucuna ulaşmışlardır. Ayrıca sola dönüş oranı fark etmeksizin, aynı trafik durumları için, dönel kavşak kapasitesinin sinyalize kavşak kapasitesinden daha fazla olduğunu belirtmişlerdir. Çalışma sonucunda, dönel kavşakların sinyalize kavşaklara kıyasla daha etkin olduğu durumlar hakkında araştırmacılara öneriler sunmuşlardır [13].

Kavşaklar için en önemli hususlardan birisi de kavşağın hizmet düzeyidir. Hizmet düzeyi yüksek olan kavşaklarda trafik akımları, hareketlerine daha rahat ve konforlu şekilde devam edebilecek, çok fazla gecikme olmayacağı için seyahat süreleri kısalmaktadır. Johnnie, Ahmed ve Iman, yaptıkları çalışmada, sinyalize dönel kavşaklardaki ve dönel kavşaklardaki hizmet düzeyini belirlemeyi amaçlamışlardır. Bu çalışmada, kavşak performans parametresi olarak ortalama gecikme kullanılmıştır. Analizler sonucunda, dönel kavşaktaki trafik sinyallerinin kapatıldığı durumda kavşak tıkanması ve çakışmalarda önemli ölçüde azalma olduğu görülmüş, dönel kavşak uygulaması ile hizmet düzeyinin az da olsa artırılabilirdiği sonucuna ulaşılmıştır. Çalışma, sinyalize dönel kavşakların kavşak tıkanmasında ve taşıt çakışmasında önemli bir etkiye sahip olduğunu açıkça ortaya koymuştur [14].

### 3. Kent içi kavşak puanlama yöntemi oluşturulması

Bugüne kadar yapılan çalışmalarda şehir içi kavşakların trafik güvenliği açısından değerlendirilmelerinde soyut ifadeler kullanılmıştır. Kavşak güvenlik parametrelerinin bir bütün olarak değerlendirilebilmesi ve kavşakların trafik güvenliği açısından birbiriyle kıyaslanabilmesi için bu soyut değerlendirmeler, sağlıklı ve yeterli olmamaktadır. Bu nedenle yapılan bu çalışmada şehir içi kavşakların mevcut durumlarını sayısal olarak ortaya koyan bir yöntem geliştirilmesi hedeflenmiştir. Bu yöntemle şehir içi kavşaklarda yaşanan problemler tespit edilecek, puanlama sonuçlarına göre öncelikler belirlenebilecek, doğru ve etkin müdahale yöntemleri geliştirilebilecektir.

Bir kavşağın etkinliği ve işlevselliği değerlendirilirken güvenliği kadar kapasitesi de önem taşımaktadır. Bu nedenle oluşturulan kavşak puanlama yönteminde kavşağın kapasitesi de değerlendirilecek ve sayısallaştırılacaktır.

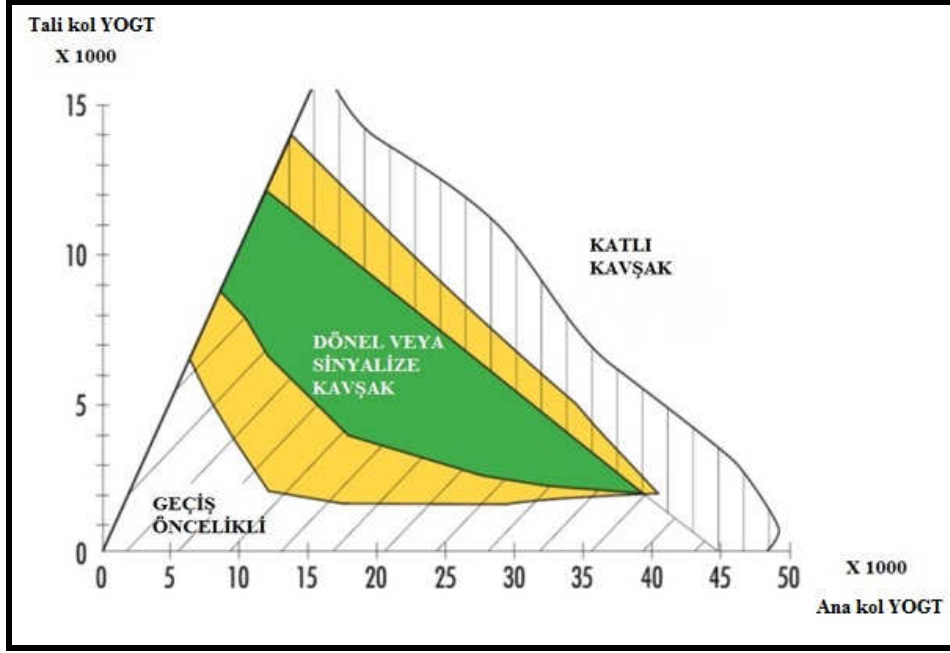
Oluşturulan kavşak değerlendirme puantaj tablosu dokuz kısımdan oluşmaktadır. Bunlar Tablo 1’ de özetlenmiştir.

Tablo 1. Kavşak parametreleri.

<b>Kavşak parametreleri</b>	<b>Puan</b>
Kavşak kapasite analizi	20
Trafik işaret ve levhaları	10
Yönlendirme levhaları	10
Kavşak geometrisi	10
Kaplama	10
Sinyalizasyon sistemi	10
Yaya geçitleri	10
Sürücü görüşünü engelleyen unsurlar	10
Kavşak denetimi	10

Kavşak değerlendirmeleri; kavşak kapasite analizi “20” puan, son 8 madde ise “10”ar puan olmak üzere “100” puan üzerinden yapılacaktır. Yani yapılan bu sayısallaştırma sonucu elde edilen puantaj tablosunda ideal bir şehir içi kavşak “100” tam puan olacaktır.

Kavşak değerlendirme puantaj tablosundaki 1. madde olan kavşak kapasite analizi yapılırken Şekil 1.’deki grafik kullanılacaktır. Çalışmada hızlı değerlendirme yöntemi kullanıldığı için yapılacak kapasite analizinde bu grafik kullanılmakla birlikte daha detaylı çalışmalarda uygun kapasite ve başarımlar (gecikme v.b.) analiz yöntemleri yapılması önerilmektedir.



Şekil 1. Kavşak kapasitesi değerlendirme grafiği [17].

Kavşaklarda yapılan pik saat taşıt yoğunluğu sayımı sonuçları;

YOGT (Şehir içi Yollarda)=Mzirve (Maksimum saatlik trafik)/0,10 formülü kullanılarak, yıllık ortalama günlük trafik (YOGT) değerleri bulunacaktır [15].

Ana kol ve tali kola ait YOGT değerleri Şekil 1.'deki grafikte okunacak ve taşıt yoğunluklarına karşılık gelen kavşak tipi bulunacaktır. Eğer kavşağın mevcut tipi grafikte tespit edilen kavşak tipinden daha yüksek kapasitedeki bir tipte veya aynı kavşak tipinde ise, söz konusu kavşak, kapasite açısından '20' tam puan alacaktır. Tam tersi bir durumda ise yani, grafikte belirlenen kavşak tipi mevcut kavşak tipinden daha yüksek kapasitede bir kavşak tipinde ise '0' puan alacaktır.

Son sekiz madde ise detaylandırılarak, güvenlik parametreleri puantaj tablosu oluşturulmuştur. Hızlı değerlendirme yöntemi gereğince, her bir parametreye durumuna göre "0", "1" veya "2" puan verilmiştir. "0" puan parametrenin kavşakta olmasının istenmediği duruma; "2" puan ise ideal bir şehir içi kavşakta olması beklenen duruma karşılık gelmektedir. "1" puan ise değerlendirme aralığı geniş olan parametrelerde kullanılmakta olup; ne tamamen yok denilebilecek, ne de tam anlamıyla istenileni karşılıyor denilebilecek durumlara karşılık gelmektedir. Her bir değerlendirme grubu kendi içinde puanlanmış, sonrasında "10" puana göre oranlanmıştır.

Şehir içi kavşak güvenlik parametrelerinin etüt yapılırken hangi durumlarda kaç puan alacağını gösteren puantaj tablosunun detayı Tablo 2'de verilmiştir. Tablonun "kavşak geometrisi" bölümünde yer alan kriterler (kollar arası açı, göbek çapı uygunluğu, vb.) Tür Standartları Enstitüsü, kavşak standart esaslarına göre belirlenmiştir (TS 11937, TS 11784, TS 8252)

Tablo 2. Güvenlik parametreleri puantaj tablosu.

TRAFİK İŞARET VE LEVHALARI		
YATAY		
Şerit çizgilerinin kalitesi	Görünür	2
	Silik	1
	Yok	0
Kavşak içi yönlendirme işaretleri	Görünür	2
	Silik	1
	Yok	0
İkaz işaretleri (hız limitleri)	Var	2
	Yok	0
DÜŞEY		
Kavşak yaklaşım levhası	Uygun yerde	2
	Uygun yerde değil	1
	Yok	0
Kavşak içi yönlendirme	Var	2
	Yok	0
YÖNLENDİRME LEVHALARI		
Ön bilgi levhası mevcut mu?	Uygun yerde	2
	Uygun yerde değil	1
	Yok	0
Baş üstü levhası mevcut mu?	Yeterli	2
	Yetersiz	1
	Yok	0
Yol ayırım levhası mevcut mu?	Var	2
	Yok	0
Kavşak içi sistem levhası mevcut mu?	Var	2
	Yok	0
KAVŞAK GEOMETRİSİ		
Kollar arası açısı	Uygun	2
	Kabul edilebilir	1
	Kabul edilemez	0
Ada çapı uygunluğu	Uygun	2
	Uygun değil	0
Karşılıklı kollar arası açısı	Uygun	2
	Kabul edilebilir	1
	Kabul edilemez	0
Depolama alanları yeterliliği	Yeterli	2
	Yetersiz	0
Kavşağa giren ve çıkan şerit sayıları eşit mi?	Eşit	2
	Eşit değil	0
Kavşağa komşu parsellerden (arazilerden) kavşak içerisine giriş-çıkış var mı?	Var	0
	Yok	2
Kavşağa girmeden dönüş adaları mevcut mu?	Var	2
	Yok	0



Tablo 2. (Devamı).

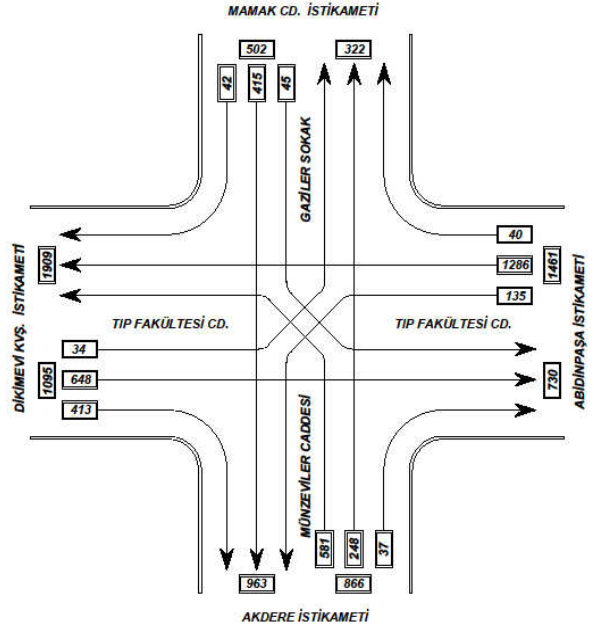
Yaya ve taşıt yolu arasında ayrımı sağlayan yapı elemanı bütünlük sağlıyor mu?	Evet	2
	Hayır	0
Kollar arası kot farkı uygun mu?	Uygun	2
	Uygun değil	0
	Kabul edilebilir	1
<b>KAPLAMA</b>		
Yolun drenaj durumu uygun mu?	Evet	2
	Hayır	0
Çukur, tümsek, göçük, vb. yol bozuklukları var mı?	Evet	0
	Hayır	2
Kaplama kavşak boyunca bütünlük sağlıyor mu?	Evet	2
	Hayır	0
<b>SİNYALİZASYON SİSTEMİ</b>		
Trafik Uyarmalı Sinyalizasyon Sistemi		2
Yaya Uyarmalı Sinyalizasyon Sistemi		1
El ile Kumandalı Sinyalizasyon Sistemi		0
<b>YAYA GEÇİTLERİ</b>		
Engelli rampası mevcut mu?	Var	2
	Yok	0
Yaya geçidi çizgileri mevcut mu?	Görünür	2
	Silik	1
	Yok	0
Yaya geçidinin yeri uygun mu?	Uygun	2
	Uygun değil	0
Yaya yolu kaplaması bütünlük sağlıyor mu?	Uygun	2
	Uygun değil	0
Yaya geçişini engelleyen unsur var mı?	Var	0
	Yok	2
<b>SÜRÜCÜ GÖRÜŞÜNÜ ENGELLEYEN UNSURLAR</b>		
Sinyal lambası, levha vs'nin görüşünü kapatan unsur var mı?	Var	0
	Yok	2
Görüşü engelleyen reklam panosu var mı?	Işıklı	0
	Işıksız	1
	Yok	2
Görüşü engelleyen havuz, fıskiye, vs. var mı?	Var	0
	Yok	2
Kavşak içi aydınlatma mevcut mu?	Yeterli	2
	Yetersiz	1
	Yok	0
<b>MBS-EDS</b>		
Mobil Elektronik Sistem Entegrasyonu (MBS) var mı?	Var	2
	Yok	0
Elektronik Denetleme Sistemi (EDS) var mı?	Var	2
	Yok	0

### 3.1. Alan çalışması

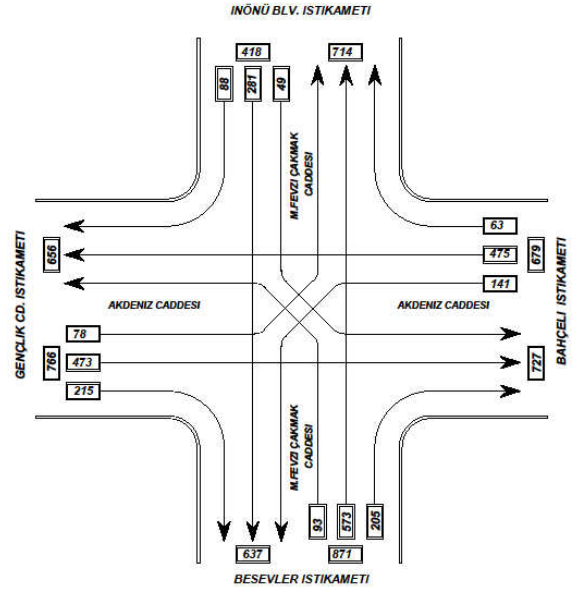
Şehir içi kavşak puanlama yönteminin işlevselliğini denemek amacıyla, Ankara Kentinde yer alan üç adet sinyalizasyon kavşakta, pilot çalışma yapılmış ve bu kavşakların yeterlilik durumu sayısal olarak ortaya konulmuştur. Alan çalışmasında değerlendirme de kullanılan veriler, Ankara Büyükşehir Belediyesi Ulaşım Dairesi Başkanlığı teknik ekibi ve çalışmanın yazarlarının da içinde bulunduğu 6 kişilik bir grup tarafından yerinde ölçüm ve gözlem metodu ile elde edilmiştir.

Kavşaklar seçilirken günlük nüfus hareketlerinin yoğun olduğu, kentin merkezi, yerleşim alanlarına yakın olan ve uzun süredir mevcut haliyle kullanılan kavşaklar tercih edilmiştir. Seçilen kavşaklar aşağıda numaralandırılmış ve Şekil 2,3 ve 4'de kavşak görüntüleri ve pik saat taşıt yoğunlukları verilmiştir.

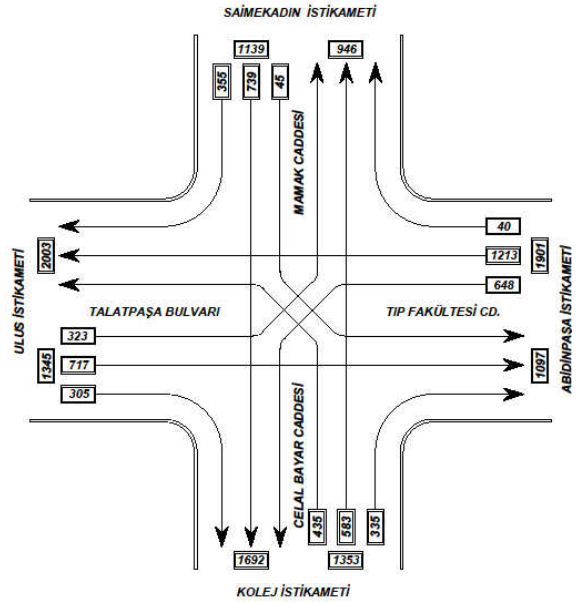
- 1) Tıp Fakültesi Caddesi - Münzeviler Caddesi Kesişimi Kavşağı (Şekil 2)
- 2) Mareşal Fevzi Çakmak Caddesi - Akdeniz Caddesi Kesişimi Kavşağı (Anıttepe Kavşağı) (Şekil 3).
- 3) Talat Paşa Bulvarı - Cemal Gürsel Caddesi Kesişimi Kavşağı (Dikimevi Kavşağı) (Şekil 4).



Şekil 2. Tıp Fakültesi Caddesi - Münzeviler Caddesi Kesişimi Kavşağı.



Şekil 3. Anıttepe Kavşağı.



Şekil 4. Dikimevi Kavşağı.

Yapılan etüt çalışmalarında elde edilen sonuçlar karşılaştırmalı biçimde Tablo 3'de yer almaktadır.

Tablo 3. Değerlendirilen kavşaklardan elde edilen puanlar.

	Kavşak: 1	Kavşak: 2	Kavşak: 3
KAVŞAK KAPASİTE ANALİZİ	20,00	20,00	0,00
TRAFİK İŞARET VE LEVHALARI	3,00	6,00	2,00
YÖNLENDİRME LEVHALARI	2,50	5,00	2,50
KAVŞAK GEOMETRİSİ	7,22	8,89	0,56
KAPLAMA	3,33	6,67	0,00
SİNYALİZASYON SİSTEMİ	0,00	0,00	0,00
YAYA GEÇİTLERİ	7,00	10,00	3,00
SÜRÜCÜ GÖRÜŞÜNÜ ENGELLEYEN UNSURLAR	5,00	5,00	1,25
KAVŞAK DENETİMİ	5,00	5,00	10,00
<b>GENEL TOPLAM</b>	<b>53,05</b>	<b>66,56</b>	<b>19,31</b>

İncelenen üç kavşak arasında, 3 numaralı kavşağın en düşük puan alan, yani en yetersiz kavşak olduğu görülmektedir. Bu kavşağın diğer iki kavşaktan yetersiz olması ve 50 puanın altında kalmasının başlıca sebepleri;

- Kavşakta sürücü görüşünü engelleyen birden fazla obje bulunması,
- Yaya geçidinin yerinin, kaplamasının uygun olmaması ve yaya geçidi çizgilerinin bulunmaması,
- Kaplamada bozukluklar olması ve drenaj sisteminin olmaması,
- Kavşak geometrisinin kabul edilebilir standartların dışında olması,
- Kavşağın mevcut kapasitesinin yetersiz olması olarak özetlenebilir.

İncelenen diğer iki kavşakta kapasite mevcut haliyle yeterli olmasına rağmen 1 numaralı kavşaktaki trafik işaret ve levhaları ile yönlendirme levhalarında bariz şekilde eksiklikler bulunması ve kaplama bozuklukları kavşağın daha düşük puan almasına neden olmuştur.

Ayrıca sinyalizasyon sisteminin el ile kumandalı olması, yatay trafik işaretlerinde şerit çizgilerin dışında bir uygulama olmaması ve kavşak drenajına yönelik bir imalatın bulunmaması incelenen her üç kavşaktaki genel eksikliklerdir.

Bu sayısal değerlendirme sisteminin kentteki tüm sinyalize kavşaklara uygulanıp ona göre bir acil müdahale sıralaması yapılması çok daha anlamlı olmakla beraber, örnek teşkil etmesi açısından “trafik işaret ve levhaları” parametresi incelenen üç kavşak için analiz edilmiştir (Tablo 4).

Tablo 4. Trafik işaret ve levhaları parametresi.

TRAFİK İŞARET VE LEVHALARI				
YATAY		Kavşak : 1	Kavşak : 2	Kavşak : 3
Şerit Çizgileri	Görünür		2.00	
	Silik	1.00		
	Yok			0.00
Kavşak içi yönlendirme okları	Görünür			
	Silik			
	Yok	0.00	0.00	0.00
İkaz işaretleri (hız limitleri)	Var			
	Yok	0.00	0.00	0.00
DÜŞEY				
Kavşak yaklaşım levhası	Uygun yerde		2.00	
	Uygun yerde değil			
	Yok	0.00		0.00
Kavşak içi yönlendirme	Var	2.00	2.00	2.00
	Yok			
	<b>Toplam</b>	3.00	6.00	2.00
	<b>%10'a Karşılık Gelen Toplam</b>	<b>3.00</b>	<b>6.00</b>	<b>2.00</b>

Tablodaki verilere göre yerel yönetim tarafından kent genelinde “şerit çizgileri” çizim/bakım işi yapılmak istendiğinde; bu üç kavşak için öncelik sırası 3-1-2 şeklinde olacaktır. Yine düşey işaretleme çalışması yapıldığında 2 nolu kavşak liste dışı bırakılacaktır.

### 3. Sonuç ve öneriler

Kentlerde nüfusun artması, hızla gelişen teknoloji ve artan araç sayısı, ulaşım talebindeki artışı da beraberinde getirmektedir. Günümüzde özellikle büyük kentlerde ciddi trafik sorunları yaşanmaktadır. Bu sorunların yaşandığı başlıca yerler ise, kentsel ulaşımın kilit noktaları olan kavşaklardır. Kavşaklar hem trafik gecikmelerinin hem de trafik kazalarının en fazla yaşandığı kentsel alanlardır. Bu nedenle, şehir içi kavşaklarda gerek güvenlik gerekse kapasite açısından düzenli ve sistemli iyileştirmeler yapılması büyük önem taşımaktadır.

Bu çalışmada, hizmet veren bir kavşağın değerlendirilebilmesi için bir puantaj tablosu oluşturulmuştur. Oluşturulan kavşak değerlendirme puantaj tablosunda 9 ana parametre ve 35 alt parametre bulunmaktadır. İlk parametre olan “kavşak kapasite analizi” için kavşak da pik saat trafik sayımı yapıp YOGT değerlerinin hesaplanması, diğer 8 parametre için ise yerinde inceleme ve değerlendirme yapılması gerekmektedir. Yapılan sonuç değerlendirmesi, ideal bir kavşak “100” puan alacak şekilde düzenlenmiştir. İnceleme sonucunda elde edilen puanın ideal bir kavşağa ne kadar uzakta olduğu veya ideal kavşağa ulaşabilmek için hangi parametrelerde düzeltmelere gidilmesi gerektiği konusunda somut veriler sunmaktadır.

Yerel yönetimlerin görev kapsamına giren şehir içi kavşak düzenlemeleri uygulamaları sırasında bu yöntemin kullanılmasının, iyileştirme çalışmaları için ciddi anlamda veri tabanı oluşturacağı düşünülmektedir. Oluşturulan bu sayısal kavşak bilgilerinin iki şekilde kullanılması önerilmektedir. İlk olarak; “100” puan üzerinden, beklentiye göre daha önceden belirlenmiş bir baraj puanının altında kalan kavşaklar, en düşük puan alan kavşaktan başlamak üzere iyileştirme çalışmalarına tabi tutulabilecektir. İkinci olarak ise; her bir kavşak parametresi ayrı ayrı ve tüm kavşaklar için değerlendirmeye alınabilecektir. Örneğin “Kaplama” parametresi tüm kavşaklar için uygulanır ve en az puan alan kavşaktan en çok puan alan kavşağa doğru sıralanır. Yerel yönetimler kaplama ile ilgili çalışma yapacağı zaman bu sıralamayı bir öncelik tablosu olarak kullanabileceklerdir. Bu sayede maddi kaynaklar da daha etkin kullanılmış olacaktır.

Çalışma kapsamında oluşturulan sayısal değerlendirme sisteminin işlevselliğini denemek amacı ile Ankara kenti içinden üç adet kavşak seçilmiştir. Bu üç kavşakta pik saat trafik sayımları yapılmış, güvenlik parametreleri gözlemlenmiş ve elde edilen bilgiler sayısallaştırılmıştır. Sayısallaştırma sonucu kavşakların almış olduğu toplam puanlar yorumlanmış ve örnek olarak “trafik işaret ve levhaları” parametresi için kavşaklar arasında öncelikli müdahale sıralaması yapılmıştır. Ancak kentsel ulaşım ilkeleri açısından, kavşakları kent bağlamından bağımsız olarak değerlendirmemek ve bir altyapı kararı verilirken kent ulaşım ağının bütününe ele almak gerekmektedir. Bu nedenle çalışmanın, kent ulaşım ağının içinde bulunan tüm sinyalize ana kavşakların bu yöntemle incelenmesi ile en sağlıklı sonucu vereceği düşünülmektedir. Bunların yanında; parametreler veya kavşak sayıları artırılarak analizin kapsamı ve detayının da artırılmaya müsait olması durumu yöntemi geliştirilebilir ve uygulanabilir kılmaktadır

## Kaynaklar

- [1] Karayolları Genel Müdürlüğü, **Karayolu Tasarımı El Kitabı**, 100-120, Ankara, (2005).
- [2] Çetin, M., Sinyalize kavşaklarda doygun akım oranının belirlenmesinde yeni bir yaklaşım, Doktora Tezi, Pamukkale Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Denizli, (2015).
- [3] Murat, Y.Ş., Çakıcı, M., Sinyalize Dönel Kavşaklar için Hesap Yöntemi Önerisi ve Performans Analizi, **İnşaat Mühendisleri Odası Teknik Dergisi**, 7569-7592, (2016).
- [4] Murat Ş., Sinyalize kavşaklardaki taşıt gecikmelerinin bulanık mantık ile modellenmesi, **İnşaat Mühendisleri Odası Teknik Dergisi**, 3903-3916, (2006).
- [5] Akçelik, R. (2005). Capacity and performance analysis of roundabout metering signals. TRB National Roundabout Conference, Vail, Colorado.
- [6] Yıldız, D., Kapasite, güvenlik ve maliyet analizi ve geliştirilmesi ile optimize edilmiş kavşak tipini belirleyen program üretilmesi, Yüksek Lisans Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, (2013).
- [7] Yüksel, E., Modern dönel kavşakların kapasite ve trafik güvenliği yönünden incelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, (2007).
- [8] Tanyel, S., Çalışkanelli, S. P., Aydın, M. M., Utku, S. B., Yuvarlakada kavşaklardaki ağır araç etkisinin incelenmesi, **TMMOB İnşaat Mühendisleri Odası Teknik Dergisi**, 24(4), 6479-6504, (2013).

- [9] Yang, X., Li, X., Xue, K., A New Traffic-Signal Control for Modern Roundabouts: Method and Application, **IEEE Transactions on Intelligent Transportation Systems**, 5(4), 282-287, (2004).
- [10] Maher, M., The Optimization of Signal Settings on a Signalized Roundabout Using the Cross-Entropy Method, **Computer-Aided Civil and Infrastructure Engineering**, 23(2), 76-85, (2008).
- [11] Ma, W., Liu, Y., Head, L., Yang, X., Integrated Optimization of Lane Markings and Timings for Signalized Roundabouts, **Transportation Research Part C: Emerging Technologies**, 36, 307-323, (2013).
- [12] Mandavilli, S., Rys, M. J., Russell, E. R., Environmental Impact of Modern Roundabouts, **International Journal of Industrial Ergonomics**, 38(2), 135-142, (2008).
- [13] Sisiopiku, V., Oh, H., Evaluation of Roundabout Performance Using Sidra, **Journal of Transportation Engineering**, 127(2), 143-150, (2001).
- [14] Johnnie, B. E., Ahmed, A., Iman, A., Extent of Delay and Level of Service at Signalized Roundabout, **International Journal of Engineering & Technology**, 2(3), 419-424. (2012).
- [15] Özdirim, M., Trafik Mühendisliği 1, Karayolları Genel Müdürlüğü, 309, (1994)

# İnşaat sektöründe kazı işleri sebepli iş kazaları

Özge AKBOĞA KALE\*, Tuğba ESKİŞAR

<sup>1</sup>Ege Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, İnşaat Mühendisliği Bölümü, İzmir

Geliş Tarihi (Received Date): 10.08.2017

Kabul Tarihi (Accepted Date): 15.01.2018

## Özet

İnşaat sektörü iş kazalarının sıklıkla meydana geldiği bir iş koludur. Bu çalışmada kazı çalışmaları esnasında meydana gelen 92 kazaya ait rapor detaylarıyla incelenmiştir. Raporlara ait bilgiler Amerikan OSHA veri tabanının 1986-2014 yılları arasında meydana gelen kazalardan ilgili anahtar kelimeler kullanılarak ayıklanmıştır. Raporların analizinde tek değişkenli sıklık analizi kullanılmış kazaların nasıl ve neden olduğu irdelenmiştir. Kazı çalışmalarında iş kazaları %60,9 oranında ölümlle sonuçlanmıştır. Güvenlik ekipmanının sağlanmaması en sık gözlenen güvensiz harekettir. Bu analiz ile bulunan sonuçlar Türkiye’de benzer şekilde meydana gelecek kazalara dair önlem alınması için etkin stratejilerin geliştirilmesi ve uygulanmasında fikir verecektir.

**Anahtar kelimeler:** Kazı işleri, iş kazaları, veri madenciliği.

## Occupational accidents occurred in excavation works in construction industry

### Abstract

Construction industry is a branch in which occupational accidents frequently occurred. In this study reports of 92 accidents which occurred during excavation works are investigated in detail. The information is gathered from OSHA in the 1986-2014 time frame by applying descriptive key words. Major relationships between how and why the accidents occurred are revealed by performing univariate analysis. Majority of the accidents ended up with fatality with a percentage of 60,9%. Absence of safety equipment was found to be the most observed unsafe act. The results of the study would

\* Özge AKBOĞA KALE, ozge.akboga@ege.edu.tr, <https://orcid.org/0000-0002-3848-0578>

Tuğba ESKİŞAR, tugba.eskisar@ege.edu.tr, <https://orcid.org/0000-0002-0269-2149>



*enlighten to figure out some effective strategies and their application of accidents that may occur in Turkey.*

**Keywords:** *Excavation works, occupational accidents, data mining.*

## 1. Giriş

İnşaat sektörü, iş kazaları riskinin en yüksek olduğu ilk üç endüstride yer almaktadır. İnşaat sektöründeki işçilerin yaşadığı kazalar, diğer mesleklerdeki işçilere oranla üç kat daha fazla ölümlerle ve iki kat daha fazla yaralanma ile sonuçlanmaktadır [1-4]. Bu nedenle, inşaatın her aşamasının ayrı ayrı planlanarak sahada iş güvenliğinin sürekliliğinin sağlanması ihtiyacı doğmaktadır [5].

Kazı çalışmaları, inşaat sektörünün olmazsa olmaz işlerindedir. Şantiye ve yapılan işin niteliğine bağlı olarak birçok kazı türü bulunmaktadır. Açıkta yapılan serbest kazılar, yeraltı, baraj, hidroelektrik santral, yol, tünel, sanat yapıları kazıları, sıyırma, temizlik ve şekil verme kazıları ile hendek kazıları bu kazı türlerinden sadece bazılarıdır. Her kazı çalışması benzer tehlike ve riskler içermekle beraber, çalışma ortamı, kullanılan kazı teknikleri ve iş ekipmanlarına bağlı olarak farklı tehlike ve riskler de içerebilmektedir [6].

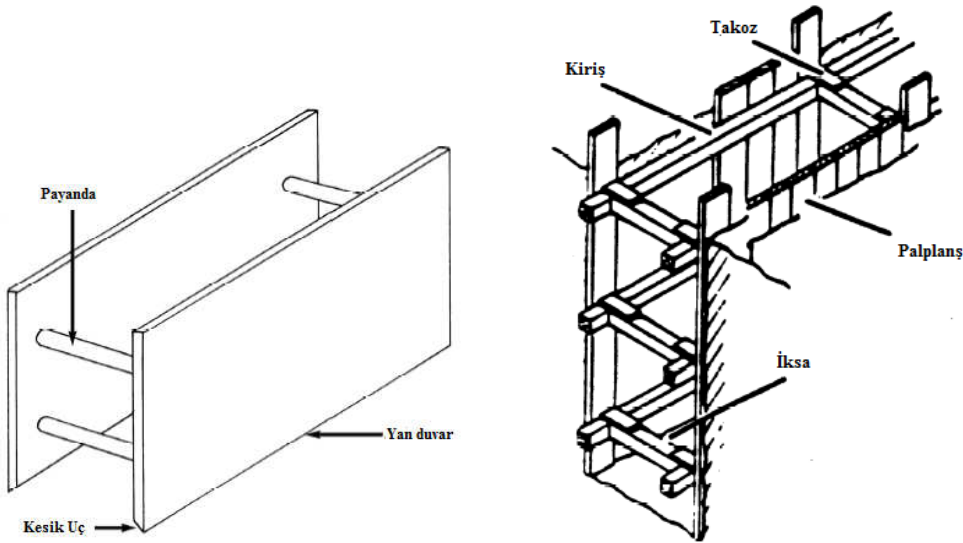
Literatürde sunulan sonuçlar sınırlı olmakla birlikte, kazı çalışmalarında iş güvenliğinin önemine sınırlı sayıda araştırmacı tarafından değinilmiştir. Stanevich ve Middleton (1988), Ulusal Mesleki Güvenlik ve Sağlık Enstitüsü (NIOSH) verilerine dayandırdıkları çalışmalarında 85 adet kazı göçmesinin 92 kişinin ölümüne neden olduğunu belirtmişlerdir [7]. Suruda vd. (1988) inşaat sektöründe hendek kazısı göçmesi sonucu ölümlerle sonuçlanan olayları araştırmak için 1974'ten 1986'ya kadar olan OSHA araştırmalarından elde edilen 306 ölümcül vakayı incelemiştir. Hendek kazısı göçmesi kaynaklı ölümlerin inşaat işçilerinde önemli bir risk olduğunu ancak uygun koruyucu önlemlerle çözüme ulaşmanın da mümkün olduğunu belirtmişlerdir [8]. Hinze ve Bren (1996), göçme ve diğer kazı kazaları nedeniyle yılda 100 ölüm olasılığının bulunduğunu belirtmişlerdir [9]. Lew vd. (2002) kazı alanındaki yetkili kişinin kazı güvenliği üzerindeki rolünü tartışmıştır ve “Fatality Assessment and Control Evaluation” (FACE) adlı bir program dahilinde “Bureau of Labor Statistics” kayıtlarına dayanan kazaların özelliklerini analiz etmiştir [10]. Suruda vd. (2002), ABD'nin 47 eyaletinde revizyon öncesi ve sonrası (1989'da) beşer yıllık periyotlarda inşaat sektöründeki hendek kazısı göçmesi nedeniyle meydana gelen ölümleri incelemiştir [11]. Fransız “Fédération Nationale des Travaux Publics” [12] tarafından yapılan çalışmalar, Fransız inşaat sektöründe, geoteknik mühendislik sektöründe kazaların hem daha yaygın (ortalamadan % 12 daha büyük) hem de daha şiddetli (ortalamadan % 47 daha büyük) olduğunu belirtmektedir [13]. Plog vd. (2006), Kaliforniya'da Mesleki Güvenlik ve Sağlık Dairesi tarafından yürütülen bir araştırmanın parçası olarak Ocak 1993 - Haziran 2004 tarihleri arasında meydana gelen kazı sebepli ciddi yaralanmalı veya ölümcül 162 olayı ayrıntılı bir şekilde analiz etmiştir [14]. 2000 ve 2009 yılları arasında, hendek kazısı/kazı çalışması sırasında 350 işçi ölmüştür. Bu da kazı göçmesi sonucu yılda ortalama 35 ölümlerle sonuçlanan kaza gerçekleştiğini göstermektedir [15]. OSHA, 2016 yılında hendek kazısı göçmelerinde 23 işçinin öldüğünü ve 12 kişinin yaralandığını bildirmiştir [16]. Durumu Türk inşaat sektörü açısından ele alacak olursak; Müngen (2011) incelediği 2398 can kaybı arasında kazı kenarı çökmesi sonucu

%5,8 oranında can kaybı meydana geldiğini belirtmiştir [17]. Şantiye tiplerine göre kazı kenarı çökmesi sonucu can kayıpları sınıflandırılacak olursa, bina inşaatı şantiyelerinde %3,9, yol inşaatı şantiyelerinde %1,8, kanal inşaatı şantiyelerinde %46,3, tünel inşaatı şantiyelerinde %4,2 oranında can kaybı meydana gelmiştir [17].

Ölümler ve yaralanmalarla sonuçlanan birçok kazaya olmuştur olsa da, kazaya raporları son derece sınırlı bilgiler içermekte ve kazı çalışmalarına ilişkin bilginin bulunması, önceki şartnamelerin olayların ayrıntılı özelliklerini tanımlamasını zorunlu tutmadığından kazaya detaylarına ait bilgilerin bir araya getirilmesi güç olmaktadır. Geoteknik mühendisliği uygulamalarında işle ilgili kazalar hakkında bilgi veri tabanı oluşturmak için inşaat endüstrisinin geoteknik branşında kazı çalışmalarında meydana gelen kazaların temel nedenlerini belirlemek için saha çalışmalarının yeterli ve doğru bir şekilde veri madenciliği yapılması ve veri setlerinin analizi gerekmektedir. Yapılan çalışmada inşaat sektöründe kazı işlerinde meydana gelmiş kazaların kazaya kök sebeplerini belirlemek amacıyla incelenmiştir. Kazalara neden olan güvensiz hareketler de sunulmuş ve tartışılmıştır.

## 2. Kazı işleri, zemin tipleri ve potansiyel tehlikeler

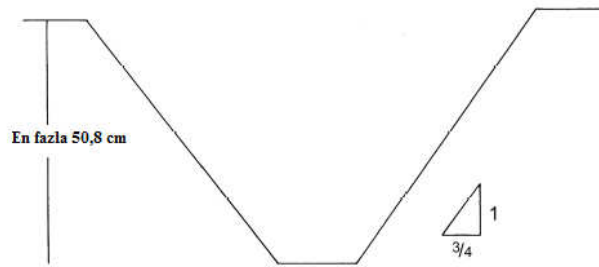
Kazı çalışmalarında görev alan işçiler çeşitli tehlikelere maruz kalmaktadır. Bunların içinde en sık karşılaşılan ve en tehlikelisi göçmelerin yaşamasıdır. OSHA, olası göçmelerden işçileri korumak için kazının uygun bir eğim ile veya basamaklı bir şekilde açılmasını, kazı kenarlarının desteklenmesini veya kazı kenarı ile çalışma alanı arasında koruyucu bir kalkanın bulunmasını önermektedir (Şekil 1). Zeminin türü, kazının derinliği, zeminin su içeriği, hava ve iklim koşulları nedeniyle oluşan değişimler, çevrede yürütülen diğer inşaat çalışmaları gibi faktörler kazı alanına uygun bir koruyucu sistemin tasarımını karmaşık bir hale getirmektedir. Söz konusu standartta göçmeye karşı istenen seviyede koruma sağlayacak sekiz farklı yaklaşım önerilmektedir. Bu yaklaşımlardan birisi yatay:düşey oranı 1.5:1 yani yatay ile yaklaşık 34°'lik açı yapacak şekilde kazı kenarlarına eğim verilmesidir. Bu eğim veya daha azı tüm zemin türleri için güvenli olarak tanımlanmaktadır [18].



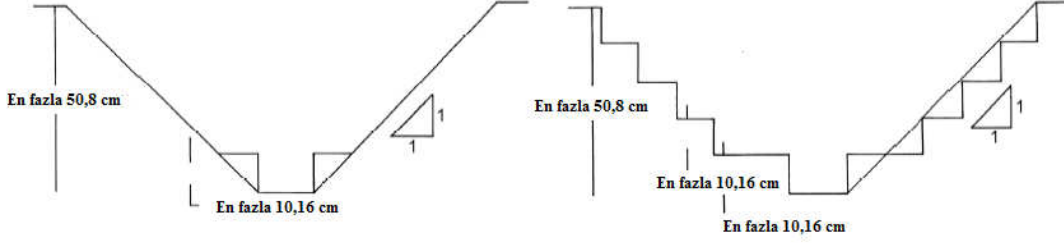
Şekil 1: Kazı kalkanı (sol) ve kapalı iksa örneği (sağ) [19].

Derinliği 6m'den az olan tüm basit kazılar için müsaade edilen maksimum eğim 1.5:1'dir. Bir ikinci yaklaşım ise profesyonel bir mühendisin onayını almış tablo ve grafikler kullanılarak iksa sisteminin veya eğim açısının tasarlanmasıdır. Müteahhit profesyonel bir mühendis tarafından sahaya özel olarak tasarlanmış bir kazı kutusu veya kalkanlar kullanabilirler. OSHA standardı kalkanların kullanımına iksa sistemlerinin kullanılması kadar güvenilir bir sistem oluşturulduğu takdirde müsaade etmektedir.

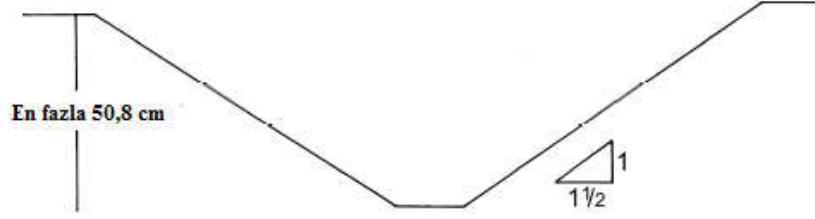
Zeminlerde 1.5'den az derinlikteki kazılarda ve duraylı kayalarda yetkili kişi olası bir göçmenin bulunmadığını belirttiği takdirde koruyucu sistem kullanılmayabilir. Burada konunun doğru olarak ele alınabilmesi için OSHA tarafından kabul edilen zemin sınıflamasının iyi bilinmesi gerekir. Standartta, zemin 3 tür olarak ele alınır ve kayalar için ayrı bir sınıf vardır. Duraylı kayaçtan A tipi zeminden, B ve C tipi zeminlere geçildikçe stabilite, rijitlik ve bağıl yoğunluk azalmaktadır. Zemin türleri, zeminin endeks ve mühendislik özelliklerine ve de çevresel koşullara göre belirlenir. Zeminlerin mühendislik özellikleri gerçek zemin davranışı ile ilişkilendirilir, bu nedenle OSHA standardındaki sınıflandırma zemin özelliklerini inceleyerek yapılır. OSHA sisteminde sınıflandırma için laboratuvar veya arazi verileri kullanılabilir. Dane elek analizi (gradasyon) ve özellikle No. 200 elekten geçen ince daneler yüzdesi, çeşitli boyutlarda zemin parçacıklarının miktarını ve çok ince danelerin niteliklerini belirlemek için kullanılır. A tipi zeminler, 144 kPa veya daha fazla serbest basınç dayanımına sahip kohezyonlu zeminlerden oluşur. B tipi zeminler, 48 kPa'dan daha büyük, ancak 144 kPa'dan daha düşük, serbest basınç dayanımına sahip granüler veya kohezyonlu zeminlerdir (Şekil 2). B tipi zemin daha önceden bozunmuşsa, C tipi zemin olarak sınıflandırılır. B tipi zeminler ayrıca, A tipi için serbest basınç dayanımını veya çimentolanma gereksinimlerini karşılayan ancak fisürlü veya titreşime maruz kalmış zeminleri veya duraysız kuru kayaları veya tabakalı olup yalnızca yatay:düşey oranı 4:1'den daha az olan bir eğimde kazılabilen zeminleri içerir (Şekil 3). C tipi zeminler, 48 kPa veya daha düşük bir serbest basınç dayanımına sahip granüler veya kohezyonlu zemin grubunu veya yatay:düşey oranı 4:1'den daha dik eğime sahip tabakalı bir zemin grubunu kapsar (Şekil 4). C tipi zeminler en zayıf koşulları [17] temsil eder. Tabakalı zeminlerde değerlendirme en zayıf koşullara haiz tabaka dikkate alınarak yapılır. Zemin tiplerine göre kazı açıları sert kayada 90°, A tipi zeminde 53°, B tipi zeminde 45°, C tipi zeminde ise 34° olarak azalır [19].



Şekil 2. A tipi zeminde basit şevli kazı [19].



Şekil 3. B tipi zeminde basit şevli kazı (sol) ve kademeli kazı (sağ) [19].



Şekil 4. C tipi zeminde basit şevli kazı [19].

En tehlikeli durumun kazının göçmesi olmasıyla beraber bu duruma sebebiyet veren uygulama hatalarına da değinmek gerekir. Uygun eğimle kazı açılmaması, basamaklı ise doğru uygulamanın yapılmaması, kazı yan yüzlerinin desteklenmemesi, kazı kenarları ile çalışma alanı arasında bir kalkan yerleştirilmesi eksikliği gibi hatalar raporlanmaktadır. Herhangi bir büyük, ağır hareket, çevredeki zeminlerde titreşime neden olur. Bu da göçmelere sebebiyet verebilir. Büyük ekipmanlar, ağır malzemeler veya büyük yığınlar zeminin taşıma gücünü aşarak göçmeye sebep olabilir. Göçmeler dışındaki ikincil tehlikelere karşı da işçiler zemin çalışmalarını sırasında korunmalıdır. Bu tehlikeler kazı içinde veya kazının içine yüksekten düşme, komşu yapıların kazı sonucu zemin desteğinin zayıflaması, düşen yükler ve mobil ekipman, kazı içinde su birikmesi, kazı alanına güvenliksiz giriş ve çıkış, dar alanlarda veya kötü şartlarda çalışma oksijen yetersizliği sebebiyle boğulma, zararlı gazlara maruz kalma, elektrik kablolarına temas ve kurtarma çalışmalarındaki yetersizlikler bulunmaktadır [10,13,19].

### 3. Yöntem

#### 3.1. Verilerin elde edilmesi

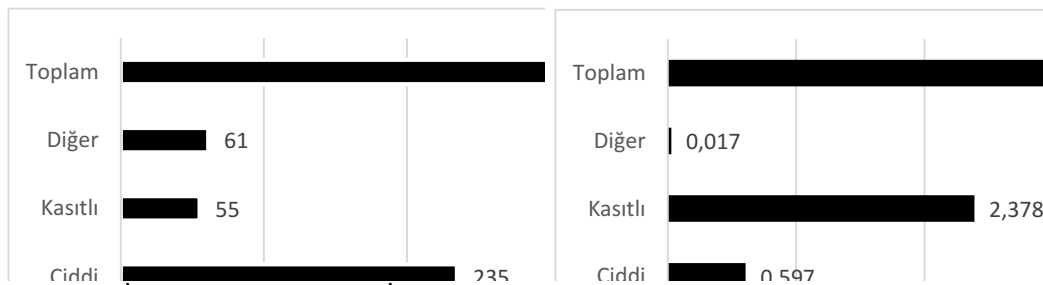
İş kazalarına ilişkin güncel verilerin elde edilmesinin oldukça zor olduğu birçok araştırmacı tarafından bilinmektedir. Firmalar kayıt altına aldıkları kaza geçmişlerini araştırmacılarla paylaşmayı tercih etmemekte, itibar zedelenmesi ve imaj kaybı gibi endişeler taşımaktadır. Dolayısıyla araştırmacıların firmalarla iletişime geçerek geçmiş iş kazalarına ilişkin bir veri seti elde etmesi oldukça güçtür. Ayrıca geniş bir veri seti elde etmek için oldukça fazla sayıda firmayla iş birliği yapılması zorunluluğu bir başka kısıttır.

Bu sebeplerden iş sağlığı ve güvenliğine ilişkin yapılan çalışmalarda çoğunlukla Sosyal Güvenlik Kurumu istatistik yıllıkları kullanılmaktadır. Fakat düzenli olarak yayınlanan yıllıklar da bir takım kısıtlara sahiptir. Örneğin; sektörel bazda kaza sıklıklarına erişim imkânı sağlayan bu platform maalesef kaza kök sebeplerinin araştırılması aşamasında yetersiz kalmaktadır. Örneğin, yıllık istatistiklerden inşaat sektöründe kaç kişinin

yaralandığı ya da hayatını kaybettiği öğrenilebilmektedir lakin kaç kişinin yüksekte düştüğü, göçük altında kaldığı ya da düşen cismin altında kaldığı gibi 2. derece kaza bilgileri edinilememektedir. Bu bilgi eksikliği gerek akademik araştırma yapan araştırmacıların gerek sektör paydaşlarının geçmişten ders çıkartarak kazaların tekrarlanmasını önlemek için önereceği önlemleri kısıtlamaktadır. Özellikle inşaat ve maden sektörü gibi can kaybı ve ağır yaralanma ile sonuçlanan iş kazalarının sık yaşandığı sektörlerde kazaların incelenerek kök sebeplerinin araştırılması bir zorunluluktur. Bu sebeple her bir çalışma alanının kendi içinde mercek altına alınması gerekmektedir. Aynı gerekçeyle çalışma kapsamında detaylı olarak incelenen kazı çalışmalarında meydana gelen iş kazalarının Sosyal Güvenlik Kurumu tarafından yayınlanan istatistik yıllıklarından ayıklanması mümkün olmamaktadır. Bu sebeplerden Türk İnşaat Sektöründe kazı işlerinde meydana gelen iş kazalarına erişilememiştir.

Bunun yanında OSHA, 1984-2014 yılları arasında meydana gelen iş kazalarının her biri için detaylı açıklamaya sahiptir ve araştırmacılar akademik çalışmalarda kullanmak için bu vakalara erişme hakkında sahiptir. Çalışmada analiz edilmek üzere kullanılan iş kazaları OSHA arşivinde veri madenciliği yapılarak elde edilmiştir. Veri madenciliğinin sınırlandırılması için Standart Endüstriyel Sınıflandırma Sistemi (SIC) kullanılmıştır. Standart Endüstriyel Sınıflandırma (SIC), endüstrileri dört basamaklı bir kodla sınıflandırmak için kullanılan bir sistemdir [20]. Çalışma kapsamında inşaat ile ilgili SIC kodları (1622, 1623, 1629,1771, 1794) kullanılarak 1984 ve 2013 yılları arasında meydana gelen kazalar araştırılmıştır. Seçilen kodlara istinaden sıralanan iş kazalarından öncelikle geoteknik çalışmalarda meydana gelen kazalar sonrasında ise özellikle kazı işlerinde meydana gelen iş kazaları derlenmiştir. Sonuç olarak, kazı işlerinde meydana gelen yaralanma ve ölüm ile sonuçlanmış toplam 92 iş kazası veri setini oluşturmuştur.

Veri setini oluşturan vakaların ihlal ve cezaları, şirketlerin kaza sonrası sorumluluklarını vurgulamak için özet olarak Şekil 5'de sunulmuştur. Ciddi ihlaller; firmaların tehlikenin farkında olmasına rağmen çalışanları korumaması ya da korumada yetersiz kalması olarak tanımlanmaktadır. Kasıtlı ihlaller ise; işverenin OSHA kurallarını kasıtlı olarak ihlal ettiği ya da açık ve bilinçli olarak işçi güvenliğini göz ardı ettiği durumlardır ve işverene yüksek cezalar verilmektedir. İncelenen 92 iş kazasında ciddi, kasıtlı ve tekrarlanan gibi kategorilerde 351 ihlal tespit edilmiştir. Ciddi ihlaller en sık gözlenen ihlal çeşidi olmuştur. En yüksek ceza çeşidi ise kasıtlı cezalardır.



Şekil 5. İncelenen kazalarda ihlal sıklığı (sol) and Cezaların maddi değeri (M\$) (sağ).

### 3.2. Tek değişkenli sıklık analizi

İş kazası istatistiklerinde kullanılan veri sınıflamaları, değişkenlerin her kategorideki dağılımı ve değişkenlik oranı, problemleri alanları belirlemek ve geçmiş kazalardan ders çıkarmak için oldukça önemlidir. Bu sebeple tek değişkenli sıklık analizi, genellikle, farklı çalışma alanlarında ve çeşitli veritabanlarında istatistiksel analiz gerçekleştiren

araştırmacılar tarafından kullanılan ilk analiz olmaktadır [21,22]. Analizin temel amacı, veri setini açıklamak ve araştırmacıya yaratılan değişkenlerin kategorik dağılımlarını göstermektir [23]. Bu araştırmada OSHA sınıflamalarını kullanarak, kategori sayıları değişken olan, 16 değişken oluşturulmuştur. Bazı değişkenler için kategoriler arasında konsolidasyon uygulanmıştır. Sonuç olarak, 16 değişkenin tek değişkenli sıklık analizi sonuçları sıklık tabloları ve grafikler kullanılarak sunulmuştur.

#### 4. Tek değişkenli sıklık analizi bulguları

Elde edilen bulgulara göre kazazedelerin % 69.2'si yeni bir proje üzerinde çalışmakta veya mevcut bir projeye yeni eklemeler yapmaktaydı. Proje son kullanımı açısından yapılan değerlendirmede kazazedelerin sıklıkla kanalizasyon/su arıtma (%23,3), kazı, dolgu (%20,0) ve konut (%17,8) projelerinde çalıştığı belirlenmiştir. Lew ve arkadaşları (2002) ile Suruda ve arkadaşları (1988) benzer şekilde kazı işlerinde meydana gelen ölümlü iş kazalarının en sık olarak kanalizasyon ve su arıtma projelerinde meydana geldiğini belirtmiştir [8,10]. Çalışmada 500.000 dolardan daha az bütçeye sahip projelerde iş kazalarının daha sık meydana geldiği gözlenmiştir. Sınırlı bütçeli projelerin çoğunlukla küçük ve orta ölçekli müteahhit firmalar tarafından yürütüldüğü ve bu şirketlerin kurumsal şirketlerle karşılaştırıldığında işçi sağlığı ve iş güvenliği önlemlerine daha az önem verdiği düşünülmektedir. Abraham (2003), ölümle sonuçlanan iş kazalarının %72'sinin 1 milyon dolardan az bütçeli projelerde meydana geldiğini belirtmiştir [24]. Çalışmada kaza meydana gelen kazı çalışmalarının derinlikleri incelenmiştir. Bulgulara göre en sık kaza gözlenen kazı derinliği aralıkları 3,0-4,5 m (%39,1) ve 1,5-3,0 m (%33,7)'dir. Kazılar derinlikleri dikkate alınarak 3 m'nin üzerindeki kazılar derin ve 3m'den az olan kazılar ise sığ kazılar olmak üzere iki kategoriye ayrılmıştır. Kazaların derin kazılarda (%58,7) nispeten daha fazla meydana geldiği gözlenmiştir (Tablo 1). Veri setinde kazı çalışmasına ilişkin ek açıklamalarda bulunulmuş, kaza meydana gelmiş kazılar dik kazı (%26,5), rögar kazısı (%20,6), dar kazı (%17,6), dar-derin olmayan kazı (%11,8), dik-derin kazı (%5,9) ve diğer (%17,6) olarak sınıflandırılmıştır.

Tablo 1. Proje karakteristiklerinin sıklık dağılımı.

Değişkenler	Kategoriler	Sıklık	Yüzde	Toplam Yüzde
Proje Son Kullanımı	Kanalizasyon/Su arıtma	21	23,3	23,3
	Kazı, dolgu	18	20,0	43,3
	Konut	16	17,8	61,1
	Boru hattı	15	16,7	77,8
	Ticari bina	9	10,0	87,8
	Ağır inşaat	6	6,7	94,4
	Yol inşaatı	5	5,6	100,0
Proje Tipi	Yeni proje ya da yeni eklenti	45	69,2	69,2
	Bakım ya da onarım	15	23,1	92,3
	Değişim ya da yenileme	3	4,6	96,9
	Diğer	2	3,1	100,0
Proje Bütçesi (\$)	<50000	12	28,6	28,6
	50000-250000	5	11,9	40,5
	250000-500000	5	11,9	52,4
	500000-1000000	4	9,5	61,9
	1000000-5000000	11	26,2	88,1
	5000000-20000000	3	7,1	95,2
>20000000	2	4,8	100,0	

Tablo 1. (Devam).

	0-1,5	7	7,6	7,6
Kazı Derinliği (m)	1,5-3,0	31	33,7	41,3
	3,0-4,5	36	39,1	80,4
	4,5-6,0	11	12,0	92,4
	6,0-7,5	3	3,3	95,7
	>7,5	4	4,3	100,0
Kazı Tipi	Derin	54	58,7	58,7
	Sığ	38	41,3	100,0

Veri setinde incelenen vakaların yarısından fazlası (% 60,9) can kaybıyla sonuçlanırken % 32,6'sı hastane tedavisi gerektiren yaralanmalara neden olmuştur. Kazaların yalnızca % 6,5'i hastane tedavisi gerektirmeyen yaralanmalarla sonuçlanmıştır. Yaralanma tipi değişkeni incelendiğinde ölüm ve yaralanmaların neredeyse yarısının havasızlıktan boğulma (%52,2) sonucu meydana geldiği görülmektedir. Kırıklar (%30,4) ve çürük/sıyrık/kesikler (%14,1) takip eden değişken kategorileridir. Benzer şekilde Plog ve ark. (2006) kırık, çürük/sıyrık/kesik ve havasızlıktan boğulmayı en sık meydana gelen üç yaralanma çeşidi olarak belirlemiştir [14]. Bulgular, hendek çökmesi (%53,3), duvar çökmesi (%21,7) ve düşen cismin çarpması (%9,8) kategorilerinin en sık gözlenen kaza tipleri olduğunu gösterirken bu kazaların kanal/boru döşeme (%50) ve kazı (%38,0) aktiviteleri sırasında meydana geldiğini göstermektedir. Lew ve arkadaşları (2002), kazı işlerinde en sık meydana gelen kaza tipi olarak hendek göçüklerine işaret ederken, Plog ve arkadaşları (2006) hendek göçükleri ve düşen cisim çarpmalarına dikkat çekmiştir [10,14]. Brooks (2016) ise ölümlerin yarısından fazlasının kazı duvarlarının çökmesinin bir sonucu olduğunu belirtmiştir [16]. Güvensiz hareket değişkeninin kategorileri geçmiş çalışmalarda kullanılan sınıflandırmaya göre hazırlanmıştır [25-27]. Bulgulara göre güvenlik ekipmanının sağlanmaması (%60,9) diğer kategorilere göre en sık gözlenen ve ön plana çıkan güvensiz hareket olmuştur. Meydana gelmiş 37 iş kazasında (%40,2) hendek göçmesini engelleyecek iksanın kullanılmadığı, eğitim verilmediği ve kalkan kullanılmadığı açık bir şekilde belirtilmiştir. Benzer şekilde Arboleda ve Abraham (2004) güvenlik ekipmanının sağlanmamasının %42,2 oranında kazaya sebebiyet verdiğini belirtmiştir [28]. (Tablo 2).

Tablo 2. Kaza karakteristiklerinin sıklık dağılımı.

Değişkenler	Kategoriler	Sıklık	Yüzde	Toplam Yüzde
Yaralanma Derecesi	Ölüm	56	60,9	60,9
	Yaralanma (Tedavi gereken)	30	32,6	93,5
	Yaralanma (Hastane tedavisi gerekmeyen)	6	6,5	100,0
Yaralanma Tipi	Havasızlıktan boğulma	48	52,2	52,2
	Kırık	28	30,4	82,6
	Çürük/Sıyrık/Kesik	13	14,1	96,7
	Burkulma/İncinme	3	3,3	100,0
Yürütülen aktivite	Kanal açma/ boru döşeme	46	50,0	50,0
	Kazı	35	38,0	88,0
	Diğer aktiviteler	7	7,6	95,7
	Dolgu ve sıkıştırma	4	4,0	100,0

Tablo 2. (Devam).

Kaza Tipi	Hendek göçmesi	49	53,3	53,3
	Kazı duvarı çökmesi	20	21,7	75,0
	Düşen cismin çarpması	9	9,8	84,8
	Yapı çökmesi	7	7,6	92,4
	Yüksekten düşme	3	3,3	95,7
	Ezilme/üzerinden geçme/sıkışma	2	2,2	97,8
	Diğer	2	2,2	100,0
Güvensiz Hareket	Güvenlik ekipmanının sağlanmaması	56	60,9	60,9
	Güvenliğe yönelik zayıf tutum	10	10,9	71,7
	Güvensiz saha koşulları	10	10,9	82,6
	Güvensiz yöntem/yanlış iş sırası	9	9,8	92,4
	Tanımlanamayan güvensiz hareket	4	4,3	96,7
	Eksik güvenlik uygulaması	3	3,3	100,0

Kazazede karakteristiklerinde incelenen meslek değişkenine göre kazazedelerin çoğu düz işçiler (%21,7) ve başka yerde sınıflandırılmayan inşaat işlerini yürüten işçilerdir (%10,9). Benzer şekilde Plog ve arkadaşları (2006) tam olarak aynı bulguyu elde etmiştir [14]. Bu noktada dikkat çekici olan detay çalışanların %48,9'unun meslek detayının bilinmemesidir. Bu bilginin eksik olmasının nedeni muhtemelen kaza bildirim raporlarının doldurulmasındaki ihmallerdir. Şüphesiz kaza geçiren çalışanların meslek dağılımlarının bilinmesi hangi meslek gruplarının kazı çalışmalarında risk altında olduğunun tespit edilmesi için oldukça önemlidir. Her bir meslek grubuna özel iş güvenliği önlemlerinin alınabilmesi için gerek Türkiye'de gerek uluslar arası düzeyde işverenlerin bu bilgiyi paylaşması gerekmektedir. Çalışanların sendika durumu incelendiğinde sadece %10,9 oranında sendikalı iş gücünün kazı işlerinde hizmet verdiği belirlenmiştir (Tablo 3). Sendikal işçilerin yüksek işgücü maliyetlerinin bu önemli farkı yarattığı düşünülmektedir [23].

Tablo 3. Kazazede karakteristiklerinin sıklık dağılımı.

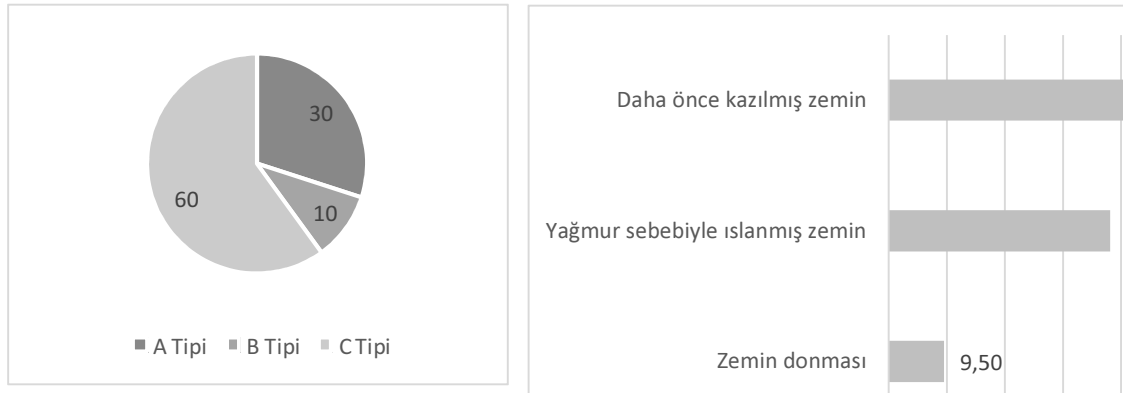
Değişkenler	Kategoriler	Sıklık	Yüzde	Toplam Yüzde
Meslek	Meslek belirtilmemiş	45	48,9	48,9
	Düz işçi	20	21,7	70,7
	Başka yerde sınıflandırılmamış inşaat işleri	10	10,9	81,5
	Denetçi	8	8,7	90,2
	Operatör	6	6,5	96,7
	Satış ve diğer ticari hizmetler	3	3,3	100,0
	Sendika Durumu	Sendikalı	10	10,9
	Sendikasız	82	89,1	100,0

Araştırmanın diğer bir yönü kazaların meydana geldiği zemin koşullarını belirlemektir. Sağlam olmayan, zayıf, yumuşak, örselenmiş zeminlerin kazalara daha müsait olduğu bilinmektedir. Bu gibi durumların incelenen veri setindeki kazalarda mevcut olup olmadığı sorgulanmıştır.

Zemin türü, zeminin su içeriği, çevresel koşullar, kazı alanının dolgu alanlarına yakınlığı, makine, ekipman veya araçların ağırlığı ve ve makinelerden ve motorlu taşıtlardan gelen titreşimler gibi faktörler zeminin dayanıklılığını değiştirmekte ve



işçilerin karşılaştığı tehlikeleri büyük ölçüde etkilemektedir [29]. Düşük serbest basınç mukavemetine sahip zeminler, zayıf granüler zeminler, özellikle kuru koşullara yakın doygun olmayan kumlar, lös ve siltli zeminler gerekli önlemlerin alınmaması durumunda stabilite problemlerine neden olabilmektedir. Veri seti kapsamında zemin tipleri incelendiğinde çoğunlukla gevşek granüler zemin ve zayıf kohezyonlu zeminlerden oluşan C tipi zeminler (%60,0) kazalara neden olan bir faktör olmuştur (Şekil 6). Zeminin mukavemeti azaldıkça, hendek göçmeleri, düzlem veya dönme hareketleri, devrilmeler, kaymalar, yapıların devrilmesi veya yatması gözlenebilir. Bu çalışmada zemin koşulları, zeminin daha önce kazılmış olması, yağmur sebebiyle ıslanmış olması ve zemin donması açısından değerlendirilmiştir. Yeraltı su seviyesindeki ciddi değişimler, şiddetli yağmur veya toprağın su içeriğini arttıran herhangi bir aktiviteden dolayı toprak katlarının doyması, zemin dayanımının azalmasına neden olmaktadır. İncelenen veri setindeki vakalarda zemin koşulları incelendiğinde %38,10 oranında yağmur dolayısıyla ıslanmış zemin tespit edilmiştir (Şekil 6). Zeminde meydana gelen dayanım kaybı mevsimlik buzlanma ve çözülmenin bir sonucu olarak da görülebilir. Zemin donduğunda, zemin suyu hacimce genişlemekte ve zeminin mikro gözeneklerinde hasara neden olmaktadır. Zemin çatlamakta ve dayanımını kaybetmektedir. Sınırlı iklim bölgelerinde gözlenen bu durum incelenen kazalarda benzer durum %9,5 oranında gözlenmiştir. Tüm bunların ötesinde, zeminin doğal çökme durumunun değiştirilmesi en önemli zemin koşullarından biridir ve değişim oranına göre zemin dayanımı değiştirmektedir. Zemin çalışmaları sırasında bu durumun göz ardı edilmesi durumunda iş kazalarına sebebiyet verebilmektedir. Nitekim incelenen kazalarda bu durum %52,4 ile en sık karşılaşılan zemin koşulu olarak karşımıza çıkmıştır (Şekil 6).



Şekil 6. Zemin tiplerinin (sol) ve zemin koşullarının (%) (sağ) dağılımı.

## 5. Sonuçlar ve tartışma

Bu çalışma, inşaat sürecinin bir parçası olarak incelenen kazı çalışmalarını iş güvenliği açısından irdelemiştir. Konunun araştırma ihtiyaçlarını vurgulamak için, kazı çalışmalarında esnasında meydana gelen kazalar ile ilgili OSHA veri tabanı kapsamlı bir şekilde araştırılmış ve kaza kök sebeplerini araştırmak için 92 vaka incelenmiştir. Her bir vakaya ilişkin kaza bilgileri, kazayı tanımlamak ve istatistiksel analizde yorumlamak için, oluşturulan değişkenler ve kategorilerine göre sınıflandırılmıştır. Her değişken, sıklığına göre yorumlanmıştır.

İstatiksel analizler, kazı çalışmalarında iş güvenliğinin önemini ve ciddiyetini ortaya koymaktadır. Çalışma bulguları kazı çalışmalarında meydana gelmiş incelenen iş kazalarının %60,9 oranında ölümlerle sonuçlandığını göstermektedir. Bunun yanında ölüm ve yaralanmalarla sonuçlanan iş kazalarının sonucu olarak, işverenler işledikleri ihlaller doğrultusunda yüksek oranlarda ceza ödemektedir. Çalışma kapsamında incelenen kazalar için işverenler 351 ihlal neticesinde toplam yaklaşık 3 milyon dolar ceza ödemek durumunda kalmıştır. Bu nedenle, geçmiş kazalardan ders alınarak kazaların sıklığını ve şiddetini azaltmak için yapılabileceklerin tartışılması gerekmektedir. Bulgulara göre güvenlik ekipmanının sağlanmaması (%60,9) diğer kategorilere göre en sık gözlenen ve ön plana çıkan güvensiz hareket olmuştur. Meydana gelmiş 37 iş kazasında (%40,2) hendek göçmesini engelleyecek iksanın kullanılmadığı, eğitim verilmediği ve kalkan kullanılmadığı açık bir şekilde belirtilmiştir.

Bu durum açık bir şekilde kazaların ciddi bir oranının tedbirsizlik ve ihmallerden kaynaklandığını ortaya koymaktadır. Ulusal mevzuatta olası kazaların önüne geçmek için alınması gereken önlemler açık bir şekilde belirtmiştir. Kazı çalışmalarında dikkat edilmesi gereken hususların ve alınacak önlemlerin belirlenmesi ve bu çalışmaların sağlıklı ve güvenli şekilde yürütülebilmesi amacıyla ülkemiz mevzuatında yer alan en önemli düzenleme 28786 Sayılı Yapı İşlerinde İş Sağlığı ve Güvenliği Yönetmeliği (2013) 'dir. Bu düzenlemenin dışında ayrıca 26199 Sayılı Büyükşehir Belediyeleri Koordinasyon Merkezleri Yönetmeliği (2006) ve 26435 Sayılı Alt Yapılar İçin Afet Yönetmeliği (2007)'nde de kazı işleri ile ilgili bazı hükümler bulunmaktadır. Yapı İşlerinde İş Sağlığı ve Güvenliği Yönetmeliği, kazı işleri ile ilgili İSG hükümlerinin yer aldığı en kapsamlı yönetmeliktir. Yönetmelikte kazı işi öncesi ve kazı çalışması sırasında yerine getirilmesi gereken hususlar belirtilmektedir.

Kazılarda zemin yapısı, iklim koşulları, kazı alanı yakınlarında meydana gelebilecek sarsıntılar, çevredeki su kaynakları ve fazla yük kuvvetleri göz önüne alınarak uygun şev açılarının belirlenmesi ve/veya statik hesabı yapılmış uygun destek ve setlerin kullanılması ile kazı yüzeyleri, şevlerin eğimi ve yüksekliğinin zeminin yapısına, sağlamlığına ve çalışma yöntemlerine uygun seçilmesi ve kazılarda yan duvarların göçmemesi için gerekli tedbirlerin alınması bilhassa kanal kazısı çalışmalarının güvenliği açısından yönetmelikte geçen önemli hükümlerendir.

Kazı çalışmalarında iş kazası meydana gelmemesi için alınması gereken önlemleri bir rehber niteliğinde sıralayan ulusal mevzuat dışında, analizi yapılan 92 adet iş kazasının sıklık dağılımları da çalışanların hangi risklerle karşı karşıya kaldığını özetler niteliktedir. Ulusal mevzuata uygun çalışılması ve çalışmada önerilen önlemlerin alınması durumunda kazı işlerindeki kaza sıklığını ve şiddetini azaltmak mümkündür.

## Kaynaklar

- [1] Baldaconi, A., ve Santis, P. D, Risk assessment in construction field in Italy,: **National Institute for Insurance against injuries at Work**, Rome, Italy (2000).
- [2] Bomel, Ltd, Improving health and safety in construction phase 1: data collection, review and structuring. Contract Research Report 386/2001. **Sudbury: HSE Books**. (2001).

- [3] Akboğa, Ö., and Baradan, S., Safety in ready mixed concrete industry: descriptive analysis of injuries and development of preventive measures, **Industrial Health**, 55, 1-13, (2017).
- [4] <https://www.osha.gov/oshstats/commonstats.html> (2 Şubat 2017).
- [5] <http://pmbook.ce.cmu.edu/index.html> (5 Şubat 2017).
- [6] Kanal Kazısı Çalışmalarında İş Sağlığı ve Güvenliği Rehberi, İş Sağlığı ve Güvenliği Genel Müdürlüğü İş Sağlığı ve Güvenliği Araştırma ve Geliştirme Enstitüsü Başkanlığı, **Çalışma ve Sosyal Güvenlik Bakanlığı**
- [7] Stanevich, R.L., ve Middleton, D. C., An Exploratory analysis of excavation cave-in fatalities, **Professional Safety, Health Premium Collection**, 33, 2. (1988).
- [8] Suruda, A.J., Smith, A., ve Baker, S. P., Deaths from trench cave-in in the construction industry, **Journal of Occupational Medicine**, 30 (7), 552–555, (1988).
- [9] Hinze, J., ve Bren, K., Identifying OSHA paragraphs of particular interest, **Journal of Construction Engineering and Management**, ASCE, 122(1): 98-100, (1996).
- [10] Lew, J., Abraham, D., Wirahadikusumah, R., Irizarry, J., ve Arboleda C., Excavation and trenching safety: existing standards and challenges, Implement. Safety Health Construct. Sites, CIB W099 Conf., S. Rowlinson, ed., **International Council for Research and Innovation in Building and Construction**, Hong Kong, 103–109, (2002).
- [11] Suruda, A., Whiteker, B., Blosswick, D., Philips, P., ve Sesek, R., Impact of the OSHA trench and excavation standard on fatal injury in the construction industry, **American College of Occupational and Environmental Medicine**, 44, 10, (2002).
- [12] French Fédération Nationale des Travaux Publics, Statistiques accidents du travail et maladies dans les Travaux Publics, (2001).
- [13] Skinner, H., Safer foundations by design, **Health and Safety Executive**, Research Report 319. (2005).
- [14] Plog, B.A., Materna, B., Vannoy, J., ve Gillen, M., Strategies to prevent trenching-related injuries and deaths, **The Center to Protect Workers' Rights** (2006).
- [15] Bureau of Labor Statistics, Census of fatal occupational injuries (2000–2009), **Washington, D.C. Bureau of Labor Statistics**, (2010).
- [16] Brooks, S.D., Trench cave-in fatalities in the U.S, **The Utility Connection**, A Technical Publication of ASSE'S Utilities Practice Specialty, (2016).
- [17] Müngen, U., İnşaat Sektörümüzdeki Başlıca İş Kazası Tipleri, **Türkiye Mühendislik Haberleri**, 469 (5), 32-39, (2011).
- [18] [https://www.osha.gov/pls/oshaweb/owadisp.show\\_document?p\\_table=STANDARDS&p\\_id=10931](https://www.osha.gov/pls/oshaweb/owadisp.show_document?p_table=STANDARDS&p_id=10931) (28 Nisan 2017).
- [19] Hughes, D. A., A Basic Guide to OSHA Excavations Standard, Construction Education and Research Institute, Department of Civil Engineering at N.C. State University, (2009).
- [20] [https://www.osha.gov/tutorials/sic\\_help.html](https://www.osha.gov/tutorials/sic_help.html) (22 Şubat 2017).
- [21] Hatipkarasulu, Y., Project level analysis of special trade contractor fatalities using accident investigation reports, **Journal of Safety Research**. 41,451–7, (2010).
- [22] Hinze, J., Pedersen, C., ve Fredley, J., Identifying root causes of construction injuries, **Journal of Construction Engineering and Management**, ASCE. 124, 67–71, (1998).

- [23] Kazan, E., Analysis of fatal and nonfatal accidents involving earthmoving equipment operators and on-foot workers, PhD Thesis, Submitted to the Graduate School of Wayne State University Detroit, Michigan, 173 p. (2013).
- [24] [https://engineering.purdue.edu/CSA/reports/Abraham\\_Trenching\\_Revise.pdf](https://engineering.purdue.edu/CSA/reports/Abraham_Trenching_Revise.pdf) (27 Nisan 2017).
- [25] Toole, T. M., Construction site safety roles, **Journal of Construction Engineering and Management**, ASCE, 128(3), 203–210, (2002).
- [26] Abdelhamid, T. S., ve Everett, J. G., Identifying root causes of construction accidents, **Journal of Construction Engineering and Management**, ASCE, 126(1), 52–60, (2000).
- [27] Suraji, A., Duff, A. R., ve Peckitt S. J., Development of causal model of construction accident causation, **Journal of Construction Engineering and Management**, ASCE, 127(4), 337–344, (2001).
- [28] Arboleda, C. A., ve Abraham D. M., Fatalities in trenching operations- analysis using models of accident causation, **Journal of Construction Engineering and Management**, ASCE, 130(2), 273-280, (2004).
- [29] Lentz, T. J., Afanuh, S., ve Gillen, M., Preventing worker deaths from trench cave-ins, The National Institute for Occupational Safety and Health, **Workplace Solutions**, (2011).

# Manufacturing of new type curvilinear tooth profiled involute gears using 3D printing

Mahir UZUN<sup>1\*</sup>, Yılmaz GÜR<sup>2</sup>, Üsâme Ali USCA<sup>3</sup>

<sup>\*1,3</sup> Bingol University, Mechanical Engineering Department, Bingol, TURKEY

<sup>2</sup> Balıkesir University, Mechanical Engineering Department, Cagis Campus, Balıkesir, TURKEY

Geliş Tarihi (Received Date): 21.09.2017

Kabul Tarihi (Accepted Date): 04.01.2018

## Abstract

Curvilinear profiled involute gears have more favorable working conditions compared to spur gears and arrow profiled gears. However, these gears cannot be manufactured by conventional manufacturing methods. The use of curvilinear profiled gears was not widespread in the industry due to these difficulties encountered in the manufacturing. In this study, the existing manufacturing methods of current gears have been investigated. In addition to CNC manufacturing method, which eliminated the difficulties encountered in the present manufacturing methods, 3D printers were used to manufacture curvilinear involute gears and presented as an alternative manufacturing method.

**Keywords:** Curvilinear involute profiled gears, 3D printers, gear manufacturing methods, nonstandard gears.

## Yeni tip eğrisel diş profilli dişlilerin 3 Boyutlu baskı metoduyla üretimi

## Özet

Eğrisel evolvent profilli dişliler, düz dişliler ve ok profilli dişlilere kıyasla daha elverişli çalışma koşullarına sahiptir. Bununla birlikte, bu dişliler geleneksel üretim yöntemleriyle üretilemezler. Eğrisel profilli dişlilerin kullanımı, imalatta karşılaşılan bu zorluklardan ötürü endüstride kullanımları yaygın değildir. Bu çalışmada mevcut dişlilerin mevcut üretim yöntemleri incelenmiştir. Mevcut üretim yöntemlerinde karşılaşılan zorlukları ortadan kaldıran CNC üretim yöntemine ek olarak, eğrisel

\* Mahir UZUN, muzun@bingol.edu.tr, <https://orcid.org/0000-0002-0907-6875>

Yılmaz GÜR, ygur@balikesir.edu.tr, <http://orcid.org/0000-0003-1709-1298>

Usame Ali USCA, ausca@bingol.edu.tr, <https://orcid.org/0000-0001-5160-5526>

*evolvent profilli dişliler üretmek için 3D yazıcılar kullanılmış ve alternatif üretim yöntemi olarak sunulmuştur.*

**Anahtar kelimeler:** *Eğrisel diş profilli dişliler, 3D yazıcılar, dişli imalat yöntemleri, standart dışı dişliler.*

## 1. Introduction

The manufacturing methods of non-standard curvilinear involute profiled cylindrical gears should be improved due to their advantages. If difficulties encountered during manufacturing can be overcome, use of these gears will become widespread in the industry because of their advantages compared to spur gear and herringbone gears. Since tooth profiles of these gears are convex-concave, they cannot be produced by standard manufacturing methods; however, they can be manufactured with special machined and methods. While manufacturing these gears with new methods, separate size of cutters and tool holders are needed for each gear module and radius of curvature. This situation causes both waste of time and higher costs. Successful manufacturing methods have been developed with CNC machines; however, having only one manufacturing methods to produce these gears is a disadvantage. Therefore, non-standard curvilinear involute profiled cylindrical gears are not widely used in industry. However, if more proper manufacturing methods can be developed to produce these gears, the usability of these gears will become widespread in industry. Because these gears have many advantages such as ability of carrying loads, balancing axial forces, quiet functioning and lubricating properties compared to spur and herringbone gears.

Forster has developed a machine named also Forster, and manufactured curvilinear involute profiled cylindrical gears [1]. Recently, there are some ongoing studies to manufacture these gears, developed a special cutting tool in order to produce these gears on conventional milling machines and suggested that these gears can be manufactured by laser sintering method in the relevant study [2]. Unlike the current cutters, a cylindrical head cutter was developed and plastic gears were manufactured by connecting this cutter with a mandrel. The optimization of geometry of the gear sides, effects of curvature radius on the sliding speed, effects of curvature radius on the gripping and performance of tooth profiles also was analyzed [3]. Than gears which manufactured with different geometry and shear rate were examined [4]. Non-standard gear geometry was simulated and investigated on their study [5]. In addition to all these studies, it is important to see that there are various studies being conducted on the designs of CNC milling machines and similar machines unlike traditional manufacturing methods to produce these gears with special tools and cutters lately in the industry. Epicycloid planet gear of cycloid drivers were designed and machined [6]. In another work, straight bevel gear was manufactured using end mill with CNC machine [7]. Spur gear in Ti-6Al-4V alloy was manufactured with electrical discharge method [8]. In a study, was suggested a new method for manufacturing curvilinear gears [9]. The investigation was made which on using the CNC milling machines to manufacture these gears and estimated production times [10]. Curvilinear gears were manufactured successfully using the CNC milling machines [11, 12].

Fused deposition modeling (FDM) is an Additive Manufacturing (AM) technology invented by Scott Crump and patented in 1990's as "an apparatus for creating three-

dimensional objects by fused deposition modelling method". In this method a movable extrusion head moves along the "X" and "Y" directions in a predetermined pattern to form the three dimensional object while the building platform moves down in "Z" direction by the thickness of one layer [13,14]. When the extruded material that its temperature is controlled is discharged on the building platform, and it solidifies substantially instantaneously. The material extruded from the extrusion nozzle in multiple layers adhere to each other to produce the 3-dimensional object. (Fig. 1). Self-hardening any material such as waxes, thermoplastic resins, epoxies, foaming plastics, Acrylonitrile Butadiene Styrene (ABS) and Polylactic Acid (PLA), which adheres to the previous layer when solidified, can be used. Digital production process starts with the generating of 3D model of the gear. 3D Computer-Aided Design (CAD) model data then converted to StereoLithography (STL) file format in order to further process it in a slicing software which is MakerWare™ in this case. 3D model of the gear are sliced into successive 2D layers. Both layers and travel movements of the extrusion head unit are calculated in MakerWare™ slicing process. No support structure is needed for this gear model because there is no overhangs, cavities and bridges. All these slicing data are then exported to either "gcode" or "x3g" file format to print the gear model in a 3D FDM printer.

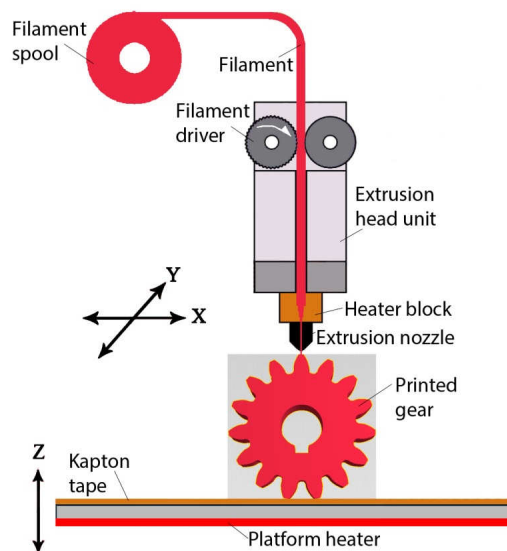


Figure 1. FDM digital fabrication method [15].

In this study, plastic curvilinear involute gears were manufactured using 3D FMD printer and their accuracy values were presented by performing geometric measurements with the aim of promoting the use of these gears in the industry. In this way, alternative manufacturing method is investigated for the production of a curvilinear tooth profiles gear.

## 2. Material and method

### 2.1. 3D modeling of the gear

In recent years, as a result of improvements in 3D printers, very complex and diverse parts can be manufactured. In this study, it has been investigated to see whether curvilinear involute profiled gears, which were proved to be useful in the literature and

have only one successful manufacturing method, can be produced using 3D printers. Firstly, a involute gear which has a specially developed tooth profile is modeled in a CAD software as a 3D model (Fig.2). Generated of 3d model, the size of the gear is given in Table1. The outside diameter of the gear is 103.6 mm, the thickness is 20 mm and number of teeth is 15. When the modeling is completed, 3D model data is exported to “STL” file format in order to prepare the model for slicing process.



Figure.2. 3D modeling of an involute gear in a CAD software.

### 2.2. Slicing of the involute gear into layers

MakerWare™ version 3.4.1.48 slicing software is used for calculation both for the movements of the extrusion nozzle along the “X” and “Y” axes and also for the number of layers to process. Initially 3D model of the gear is placed onto the building platform and orientated. The orientation of the model not only affects the dimensional accuracy and the surface quality but also whether support structures are needed or not. The thicknesses of the layers also play an important role on the surface quality. As a rule “The thinner the layer is the higher the surface smoothness”. In the slicing process, 3D model of the involute gear is sliced into successive 2D layers. The number of layers was 161 (Fig.3) and the height of a layer was 125  $\mu\text{m}$ . The estimated time to complete the printing was calculated as 26 hours and material used during the printing process as 126 grams by the slicing software.

Table.1. Size of the gear.

Magnitudes	Symbol	Application
Module	$m$	6
Number of teeth	$Z$	15
Outside diameter	$D_a$	103,6 mm
Tooth width	$b$	20 mm



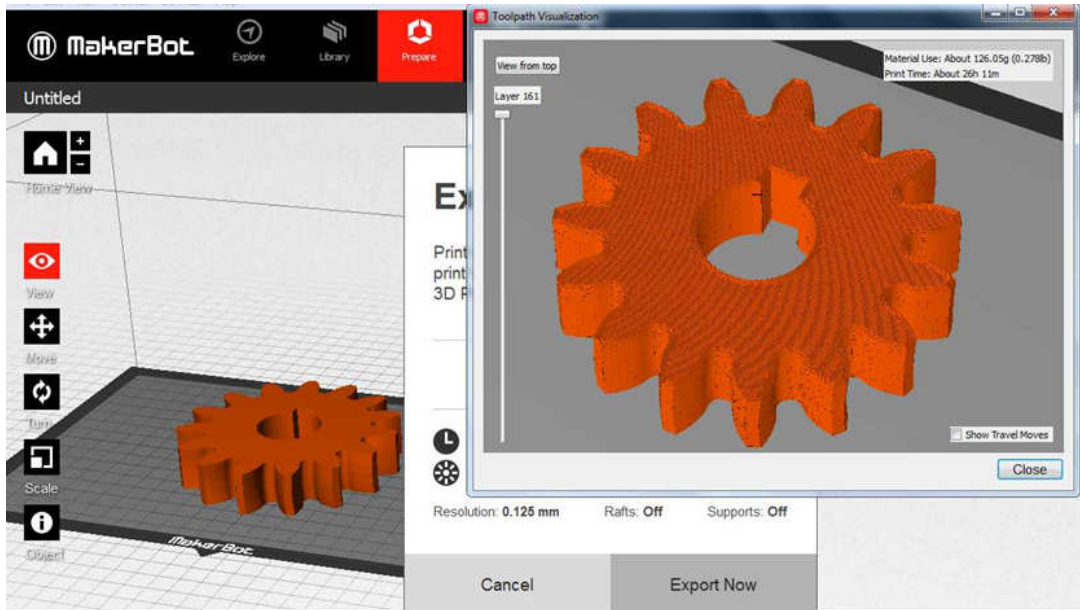


Figure.3.Slicing of the 3D gear model into layers and calculation of the head unit movements.

### 2.3. 3D printing of the involute gear

Flashforge Creator 3D FDM printer showed in (Fig.4) was used for printing of the involute gear. When gear is manufactured, Consumable material is ABS (Acrylonitrile butadiene styrene) plastic is used. It's chemical formula  $(C_8H_8)_x \cdot (C_4H_6)_y \cdot (C_3H_3N)_z$  and properties are given in Table2. The diameter of the ABS plastic filament was 1.75 mm. Building platform of the 3D printer both was preheated to 110 °C and also was covered with heat resistant kapton tape in order to ensure that the involute gear sticks well to the platform. The temperature of the platform was held constant during the printing process at 110 °C.

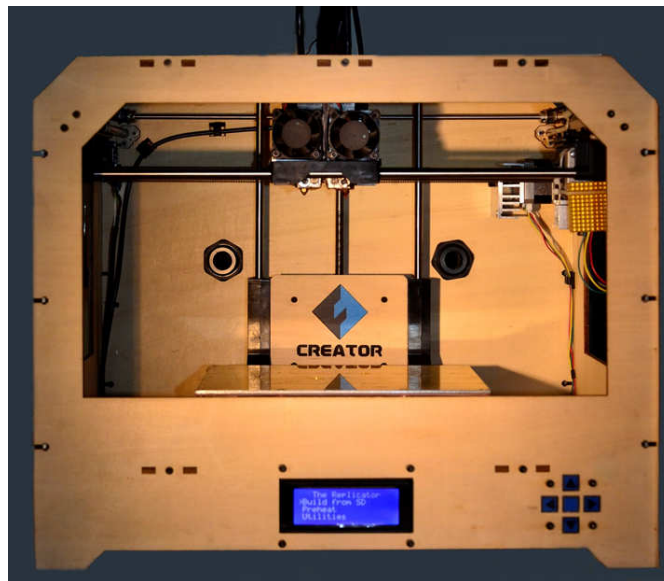


Figure. 4. Flashforge Creator 3D FDM printer.

Table.2. Properties of ABS Plastic materials.

Properties	Magnitude
Density (g/cc) Melt Flow 18 - 23 g/10 min	1.04
Melt Flow (g/10 min.)	18-23
Hardness, Rockwell R	103-112
Tensile Strength, Yield(MPa)	42.5-44.5
Maximum Service Temperature, Air( $^{\circ}$ C)	89
Softening Point, ( $^{\circ}$ C)	89

ABS filament plastic was heated up to 226  $^{\circ}$ C inside the extrusion head unit in order to melt it. 3D fabrication took about 26 hours and approximately 126 grams ABS filament is consumed during the process. The printed involute gear is showed in (Fig.5).

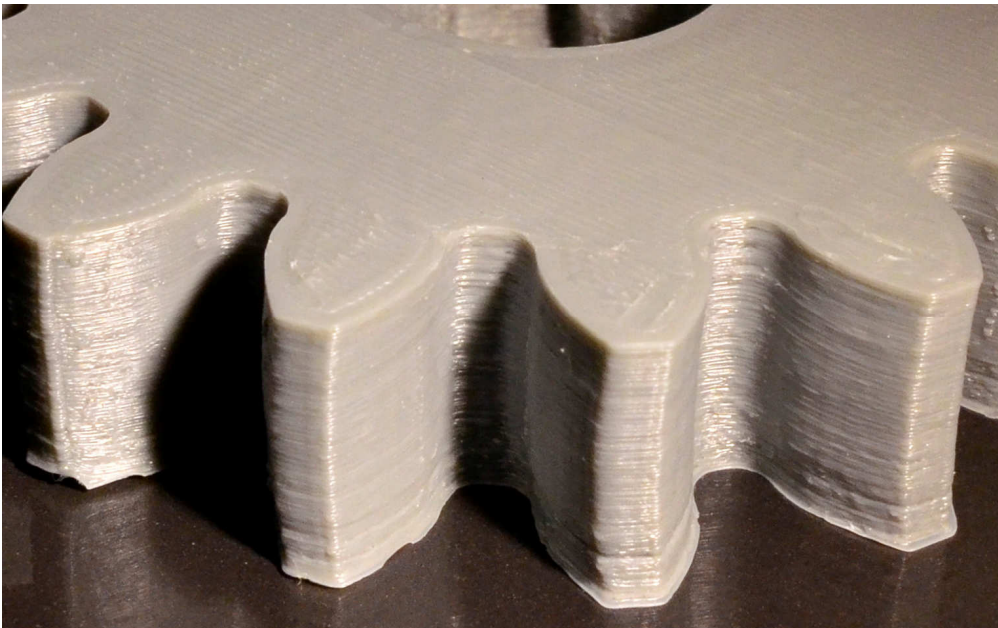


Figure.5. 3D printed involute gear in a FDM printer.

The manufactured gears have been subjected to experimental measurements for the purpose of proving the geometric accuracy by using 3D scanning method with a precision value of 0.001 mm. 3D model of the manufactured gear was created by using 3D scanning model. Measurements were performed on 8 different points of 3D models obtained both after manufacturing and during the design phase over their starting, mid and endings across sides of the gears (Fig.6). The values measured were comparatively presented (Fig.7).

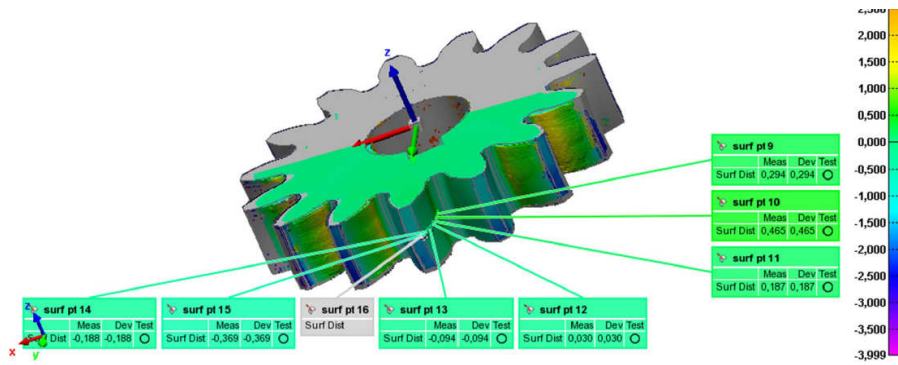


Figure.6. Experimental measurements on 3D model and scanning model.

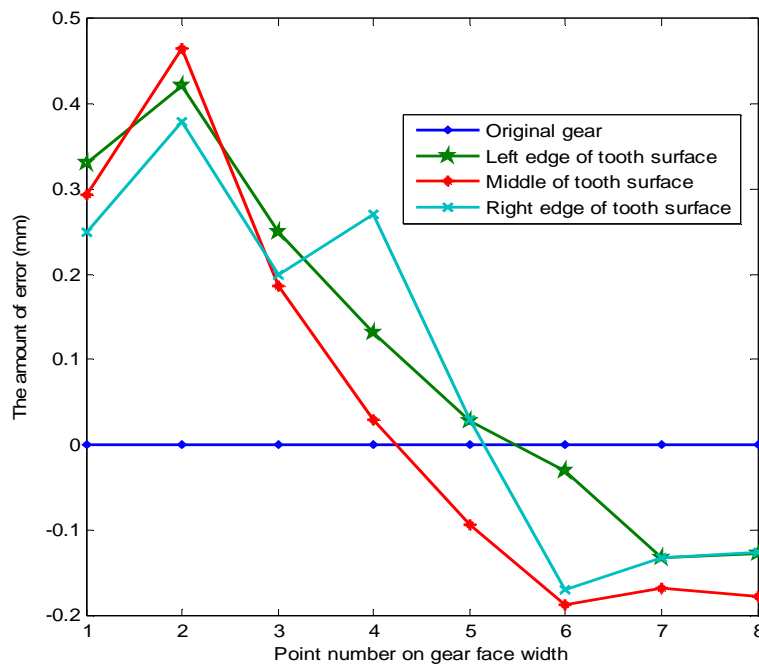


Figure.7. The comparatively measured values of gear.

### 3. Result and discussion

In this study, the current methods used or manufacturing of curvilinear involute profiled gears were investigated and it has been seen that these gears can be produced with a full accurate geometry by using spherical and flat-fronted finger cutters on at least four axial CNC machines. In addition to this method, curvilinear involute profiled gears were produced by using 3D printer in order to have an alternative method. The models of current gears were created by 3D scanning method in order to determine the geometrical accuracy of the manufactured gears. Measurements were taken on one tooth of the gear and deviation values are removed. In the measurements performed on the tooth profile of the gear manufactured by a 3D printer, a little positive deviation was seen in the areas close to root of the tooth, while negative deviation was seen at the points close to the top of tooth compared to the actual models. It has been also seen that this negative

situation was caused by rapid cooling of the plastic material used to manufacture gears with a 3D printer. In addition, on the side profile of the tooth, it has been seen that lines created by each layer during manufacturing has caused surface roughness. In addition, the production of the gear took about 26 hours, which can be considered as a long time. If this manufacturing method developed for plastic material can be applied on metal materials successfully and resulting surface roughness can be eliminated by developing a suitable grinding method, and manufacturing time can be reduced to reasonable values; a successful manufacturing method would be achieved in addition to the limited manufacturing methods, which are obstacles for widespread use of curvilinear involute profiled gears, which were proven to be advantageous, in the industry. Thus, an alternative method for the manufacture of these gears will be developed.

## References

- [1] İleri, H., **Machine elements**, İstanbul Technical University Library, 721, 793-795, (1963).
- [2] Bryan, N.V, Douglas, W., Laurentia, A., Gabriel, A., Non-standard cylindrical gears, International Conference on Gears, Germany, VDI report 1665, 1, 311-326, (2002).
- [3] Laurantia, A., Gabriel, A., Alexandru, E., Iulian, G.B., Synthesis and Analysis of Plastic Curved Face width Spur Gears, The Annals of University of Galati Fascicle VIII, ISSN1221-4590, TRIBOLOGY, (2005).
- [4] Laurantia, A., Gabriel, A., Douglas, W., Optimization of The Tooth Flank Geometry for Non-Standard Spur Gear, The Annals of University of Galati Fascicle VIII, ISSN1221-4590,TRIBOLOGY, (2006).
- [5] Laurantia, A., Douglas, W., Gabriel, A., Influence of Non-Standard Geometry of Plastic Gear on Sliding Velocities, The Annals of University of Galati Fascicle VIII, ISSN1221-4590, TRIBOLOGY., (2004).
- [6] Laurantia, A., Gabriel, A., Epureanu, A., Oancea, N., Walton, D., Numerical simulation and generation of curved face width gears. **International Journal of Machine Tools and Manufacture**, 42 (1), 1-6, ( 2002).
- [7] Lai, TS., Design and machining of epicycloid planet gear of cycloid drives. **The International Journal of Advanced Manufacturing Technology**, 28 (7-8), 665-670, (2006).
- [8] Ozel, C., İnan, A., Ozler, L., An investigation on manufacturing of the straight bevel gear using end mill by CNC milling machine. **Journal of Manufacturing Science and Engineering, Transaction of the ASME.**, 127, 503-511, (2005).
- [9] Talon, J.L.H., Ortega, J.C.C., Gomez, C.L., Sancho, E.R. and Olmos, E.F., Manufacture of a spur tooth gear in Ti-6Al-4V alloy by electrical discharge. **Computer-Aided Design**, 42, 221-230, (2010).
- [10] Uzun, M., Ozel, C., İnan, A., Investigation of Manufacturing Possibilities of Non-standard Curve Linear Profiled Cylindrical Involute Gears With CNC Milling Machine, MATIT, 125-133, (2011).
- [11] Uzun, M., The investigation on manufacturing time of a new type concave-convex gear by a CNC milling machine. **The International Journal of Advanced Manufacturing Technology**, 77(5-8), 1275-1280, (2015).
- [12] Uzun, M., İnan, A., Manufacturing the new type concave-convex profile involute gears modeled by CAD-CAM in CNC milling machines. **Journal of the**

- Brazilian Society of Mechanical Sciences and Engineering**, 37(1), 255-261, (2015).
- [13] Crump, S.S., U.S. Patent 5, 121, 329, Apparatus and method for creating three-dimensional objects, U.S.Class: 364/468, ASSIGNEES: Stratasys, Inc., Minneapolis, MN, (Date of Patent ), (1992).
- [14] MakerBot® MakerWare™, 3D printing software, Retrieved from <http://www.makerbot.com/support/makerware/documentation/slicer/> 23.02.2015), (2014).
- [15] Gur, Y., Additive manufacturing of anatomical models from computed tomography scan data. **MCB: Molecular & Cellular Biomechanics**, 11(4), 249-258, (2014).

# Kazanılmış değer analizi ile inşaat projelerinin performans değerlendirilmesi

A. Erkan KARAMAN<sup>1,\*</sup>, Süleyman SON<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Balıkesir Üniversitesi Müh.-Mim. Fak. Makina Müh. Böl., Çağış kampüsü, Balıkesir.

<sup>2</sup>Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Çağış kampüsü, Balıkesir.

Geliş Tarihi (Received Date): 07.10.2017

Kabul Tarihi (Accepted Date): 07.02.2018

## Özet

Proje yönetiminin en önemli işlevlerinden biri, sürecin izlenmesi ve kontrolüdür. Proje yönetiminde Kazanılmış Değer Analizi (KDA), maliyet, zamanlama ve teknik performansı birleştiren, iyi bilinen bir yönetim sistemidir. Bu analiz, bir projenin performansını ve ilerlemesini ölçmek ve kontrol etmek için çok önemli bir teknik olup çeşitli sektörlerde kullanılmaktadır. Ayrıca, yaygın kullanılan bir proje kontrol tekniği olduğu ve iş performansının nicel ölçümünü sağladığından kapsamlı inşaat projelerinin yönetim sürecinde de kullanılmaktadır. Bu analiz, maliyet ve zamanlama varyanslarının ve performans endekslerinin hesaplanmasına ve proje maliyetini ve program süresini tahmin etmesine olanak tanır. Bu çalışmada, yapımı tamamlanmış bir inşaat projesine ait bazı iş kalemlerinin Kazanılmış Değer Analizine göre değerlendirmesi yapılmış, süre ve maliyet performanslarına ilişkin analiz sonuçları incelenmiştir.

**Anahtar kelimeler:** Kazanılmış değer analizi, maliyet kontrolü, proje performansı.

## Performance evaluation of construction project with earned value analysis method

### Abstract

One of the most important functions of project management is process monitoring and control. Earned Value Analysis (EVM) in project management is a well-known management system that combines cost, timing and technical performance. This method is a very important technique for measuring and controlling the performance and progress of a project and is used in various sectors. It is also used in the management process of comprehensive construction projects as it is a widely used project control

\* A. Erkan KARAMAN, ekaraman@balikesir.edu.tr, <https://orcid.org/0000-0003-1958-9743>  
Süleyman SON, suleyman.son@ronesans.com, <https://orcid.org/0000-0003-1806-0821>

*technique and provides quantitative measurement of business performance. It enables cost and timing variances and performance indices to be calculated and project cost and project duration estimation. In this study, some work items belonging to a completed construction project were evaluated according to the method of Earned Value Analysis and the results of the analysis of time and cost performance were examined.*

**Keywords:** *Earned value analysis, cost control, project performance.*

## 1. Giriş

İnşaat endüstrisi, dünyadaki en hızlı gelişen endüstrilerden biridir. İnşaat sektörü hem küresel düzeyde hem de ulusal düzeyde önemli bir endüstri dalıdır [1]. İnşaat projeleri turizm, sanayi, enerji gibi sektörlerle çok sayıda yatırım imkânı sağlamaktadır. Bundan dolayı Türkiye gibi gelişmekte olan ülkeler için inşaat sektörü önemli bir ekonomik göstergedir. Türkiye’deki inşaat endüstrisi gerek ekonomik büyümede gerekse yarattığı istihdam imkânı ile ülke için hayati bir rol oynamaktadır.

Geçmişte inşaat projelerinin ilerlemesi sadece iki parametreyle izleniyordu: (1) Planlanan maliyet, (2) Gerçekleşen maliyet. Bu parametreler yöneticiye planlanan ve harcananların karşılaştırılması bakımından yardımcı olsa da projenin ilerleyişi ile ilgili bilgiler içermemektedir. Kazanılmış Değer Analiz Yönetiminin geliştirilmesi, geleneksel proje yönetim tekniklerine ilişkin eksikliklerin üstesinden gelinmesine yardımcı olmuş, proje ilerleyişi hakkında yöneticilere bilgiler sunmuştur [1].

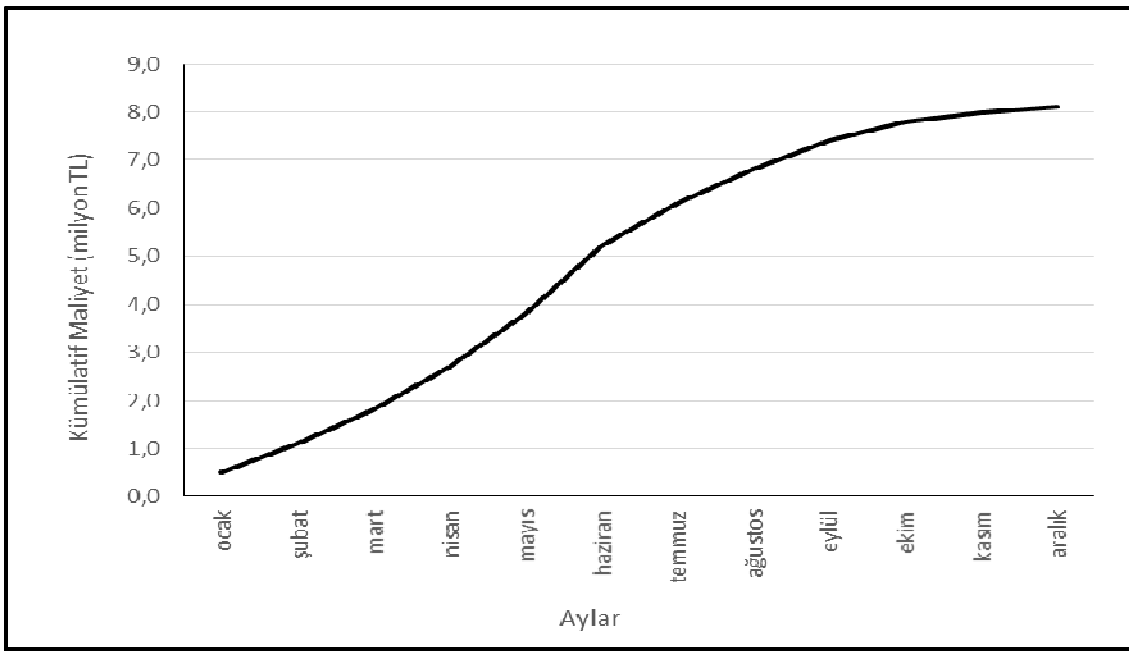
Literatür araştırması yapıldığında, Suketu (2002) [2] Kazanılmış Değer Analizini proje yönetiminin daha iyi gerçekleştirilmesi adına iyi bir yöntem olarak tanımlamıştır. Bu yöntem ile maliyet, zaman çizelgesi ve kapsam birleştirilerek, ilerleyiş performansı ve proje tamamlanma tarihlerinin tahmin edilmesi için kullanılabilmesi belirtilmiştir. Agata (2008) [3] Kazanılmış Değer Analizinin uygulanması durumunda, bu yöntemin amaca uygun kullanılması gerektiğini açıklamış; projedeki ilerlemelerin izlenmesini, proje durumunun belirlenmesini (süresinde mi? ve bütçesinde mi?), bunların projenin sonucu üzerindeki toplam etkisini kabaca tahmin etmeyi kolaylaştırdığını belirtmiştir. Shaik ve diğerleri (2014) tarafından yapılan başka bir çalışmada, bir inşaat projesinin zamanında tamamlanmasına odaklanılmış, Kazanılmış Değer Analizinin sunmuş olduğu izleme ve kontrol rolü proje genelinde incelenmiştir. Yapılan çalışma sonucunda, Kazanılmış Değer Analizi uygulanarak projenin başında potansiyel bir sorunun tespit edilmesi ve bu durumun düzeltilmesi için bir şeyler yapmasına olanak sağlanmıştır [4].

Bu çalışmada ilk olarak Kazanılmış Değer Analizi incelenmiş, analizi teşkil eden parametreler açıklanmıştır. Daha sonra gerçekleştirilmiş olan bir inşaat projesine ilişkin bazı iş kalemleri üzerinden “Kazanılmış Değer Analizi” uygulaması yapılmış, iş kalemlerinin performansına ilişkin değerlendirmelerde bulunulmuştur.

## 2. Proje maliyeti

Proje bütçesinin büyük kısmı inşaat sürecinde tüketilmektedir. Bu nedenle, proje yöneticilerinin en önemli sorumluluklarından biri iş paketleri ile ilgili maliyetleri

kontrol altında tutmaktır. Bir projenin maliyeti genellikle doğrudan, dolaylı ve genel gider maliyetleri olarak üç sınıfa ayrılabilir. Bütçeleme süreci boyunca, bu masrafların tamamı bir maliyet taban çizgisi geliştirmek üzere toplanır. Maliyet taban çizgisi, mevcut ve gelecekteki proje maliyeti performansını ölçmek ve izlemek için kullanılacak olan kümülatif, zaman aşamalı bir bütçe olarak tanımlanmaktadır [5]. Grafik olarak S-eğrisi şeklinde temsil edilir ve önemli bir maliyet izleme aracıdır. Bu eğri kullanılarak projedeki nakit akışları belirli bir süre boyunca görülebilir ve gelecekteki harcama eğilimlerinin tahmin edilmesi mümkün olur. Neale ve Neale (1989), S-eğrisinin inşaat projelerinde nakit akışlarını yönetmek için önemli bir araç olduğunu belirtmiştir [6]. Bu eğri, bütçe dağılımına göre inşaat harcamalarının miktarını belirtir. S-eğrisi, maliyet yönetimi için uygun bir araçtır. Yöneticinin maliyet eğilimlerini öngörmesini mümkün kılacak farklı maliyet senaryoları üretebilir [7]. Şekil 1’de maliyet tahminlerinin birikim değerlerine dayanan tipik S-eğrisinin bir örneği gösterilmiştir.



Şekil 1. Zamana bağlı kümülatif maliyet değişimini gösteren S-eğrisi.

Eski yaklaşımlarda, zaman ve maliyet analizi için genellikle ayrı ayrı ve doğrudan izleme kullanılırdı. Kenley (2003), inşaat projelerinde zaman ve maliyet yönetimi için doğrudan izleme tekniklerini tanımlamıştır. Doğrudan izlemede, zaman ve maliyet performans göstergeleri arasında bölünme vardır. Her ikisi de, planlanan ve gerçek değerlerini öngörülen zaman aralıklarında karşılaştırarak ölçmekte fakat birbirlerine olan etkileri gözükmemektedir. Doğrudan izleme teknikleri, harcanan para miktarı karşılığında ne üretildiğine, ne oranda planlanan çizelgeye göre üretim yapıldığına dair bilgi içermemektedir. Başka bir deyişle, projenin maliyet performansına karşı zamanı ilişkilendirmemektedir [8]. Etkili bir proje performans kontrolü sadece projenin gerçek fiziksel seyrinin izlenmesi ile elde edilemez. [9]. Bu yaklaşım, belirli bir dönem boyunca tamamlanan işin değerini dikkate almadığı için aldatıcı olabilmektedir. Kazanılmış Değer Analizi doğrudan izleme tekniklerinin bu eksikliğini ortadan kaldırmakta, harcanan para ve işin tamamlanma süresi arasında ilişki kurarak daha gerçekçi bir analiz yapılmasına olanak sağlamaktadır [10].



### 3. Kazanılmış değer analizi

Kazanılmış Değer Analizi (KDA), maliyet, zamanlama ve teknik performansı birleştiren bir proje kontrol tekniğidir. Bitmiş bir çalışmanın kazanç değerini kanıtlar ve projenin performansını belirlemek ve gelecekteki eğilimlerini tahmin etmek için gerçek maliyet ve planlanan maliyet ile karşılaştırır. KDA, aynı zamanda, bütün bir projenin performans ölçümünü sağlamak için zaman ve maliyet parametrelerinin karmaşık etkileşimi için entegre, dolaylı veya uzaktan izleme tekniği olarak tanımlanmaktadır [8]. Projenin performansını değerlendirmek için müşteriye ve yükleniciye yardımcı olan etkili ve kullanışlı bir proje aracıdır. Önceki bölümde tartıştığımız gibi geleneksel proje performansı ölçümü yaklaşımı, ilerleme raporlaması sırasında genellikle zaman ve maliyet parametrelerini ayırır. Bununla birlikte, KDA, zaman ve maliyet işlevlerini bütünleştirir ve proje yöneticisinin proje performansını gözle dahi takip edebilmesine olanak sağlar.

Kazanılmış Değer kavramı 1967'de ABD Savunma Bakanlığı tarafından ortaya çıkartıldı ve daha sonra Maliyet/Zamanlama Kontrol Sistemleri Kriterleri (C/SCSC) ile adlandırılan 35 kritere dayalı bir yaklaşım olarak geliştirildi. Başlangıçta, C/SCSC'nin mali kontrol aracı olduğu kabul edildi ancak bu yöntemin kullanımı proje yönetiminde çok sınırlıydı. Yöntem 1996 yılında ABD endüstrisi tarafından revize edildi ve Kazanılmış Değer Analizi (KDA) olarak yeniden adlandırıldı. O zamandan beri, Birleşik Devletler Enerji Bakanlığı, NASA ve ABD Savunma Edinimi Bölümü gibi pek çok ABD devlet kurumları tarafından yaygın olarak kabul gören bir araç olarak kullanılmaktadır [10].

İnşaat sektöründe, KDA bir zaman ve maliyet kontrol aracı olarak kullanılmaktadır. Planlama ve yönetim işlevlerini bir araya getirme yeteneğine sahiptir. Son on yılda birçok gelişmiş ülke, kamu ve özel sektör tarafından finanse edilen inşaat projelerinde KDA tekniği uygulamaya koymuş ve uygulamalarında kayda değer ilerlemeler kaydetmiştir. Güney Kore Kongresi, Temmuz 2000'de değeri 50 milyon USD'den fazla tutan inşaat projelerinde, Kazanılmış Değer Yönetimi Sisteminin (KDYS) kullanımını zorunlu kılan 'Kamu İnşaat Sektörü Tasarrufunun Etkin Planı' adlı bir kanun tasarısını kabul etmiştir [11].

Kazanılmış Değer Analizi üç boyutlu bir yaklaşımdır ve aşağıdaki veri kaynaklarına dayanmaktadır [12]:

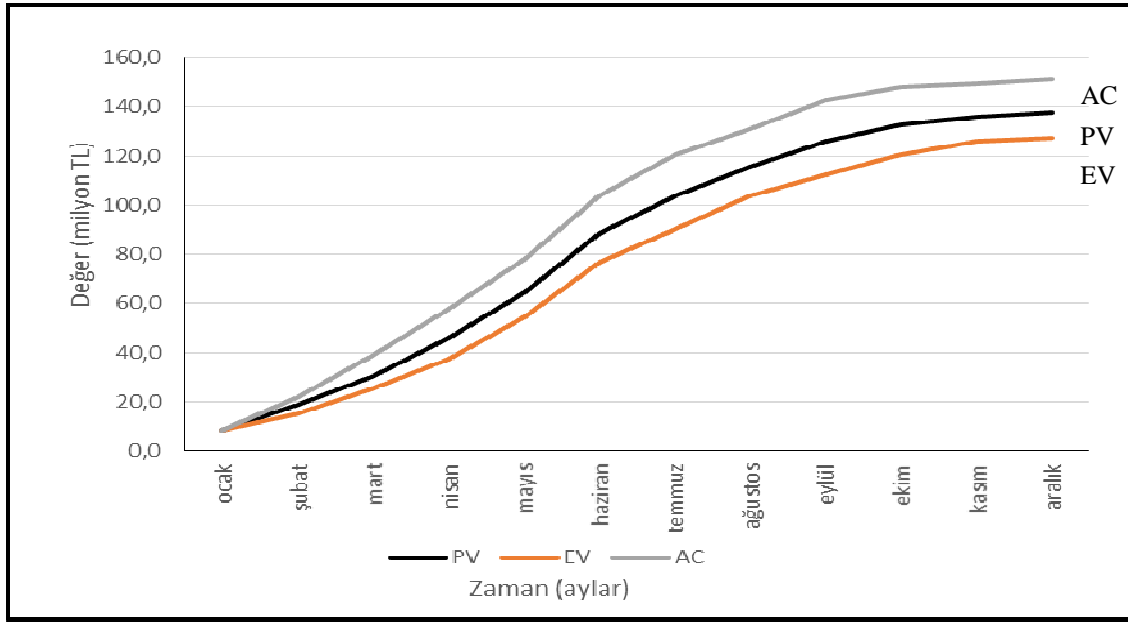
- ❖ Planlanan Değer (PV), proje takviminin herhangi bir tarihine kadar planlanan tüm işlerin toplam bütçesidir. Planlanan İşin Bütçelenmiş Maliyeti olarak da bilinir. Projenin performansı PV üzerinden ölçülür. Genel olarak zamana karşı bütçeyi gösteren S şekilli bir eğri grafiği ile gösterilir.
- ❖ Gerçekleşen Değer (AC), projenin herhangi bir anında tamamlanmış olan tüm işler için harcanmış olan kaynakların toplamıdır. Yapılan İşin Gerçek Maliyeti olarak da bilinir.
- ❖ Kazanılmış Değer (EV), Projenin herhangi bir anında tamamlanmış olan işlerin toplam değeridir. Yapılan işin bütçelenmiş maliyeti olarak da bilinir. Bu değer PV cinsinden ölçülür.

$$EV = \sum_{\text{Başlangıç}}^{\text{Şimdiki zaman}} PV (\text{tamamlanan}) \quad (1)$$

Ya da;

$$EV = \text{Tamamlanma Yüzdesi} \times \text{BAC (İş sonu itibarıyla bütçelenen değer)} \quad (2)$$

KDA bu üç veri kaynağını alır ve planlanmış işin bütçelenmiş değerini (PV) tamamlanan fiziksel işin Kazanılmış Değeriyle (EV) ve işin Gerçekleşen Değeri (AV) ile karşılaştırabilir. Bu nedenle, KDA kullanılarak elde edilen performans verileri gerçekleştirilen gerçek işin objektif bir ölçütüdür. Şekil 3, KDA yaklaşımının bir grafiksel örneğini göstermektedir.



Şekil 2. Planlanan değer (PV), Gerçekleşen Değer (AC) ve Kazanılmış Değer (EV)'nin görünümü [12].

#### 4. Kazanılmış değer yönetiminde sapmalar ve performans

Sapmalar, bu temel verileri karşılaştırarak projenin mevcut durumunu gösterir. Projelerde mevcut durumu değerlendirmek üzere sapmalar düzenli olarak ölçülmeli, raporlanmalı ve düzeltici faaliyetlerle düzenlenmelidir. Endeksler, bütçenin ve zamanın ne kadar verimli kullanıldığına göstergesidir; projedeki ilerleme eğilimini temsil eder. Geçmişteki eğilimler geleceği belirler ilkesinden yola çıkarak, endeksler gelecek tahminlemesi için de kullanılır. Projenin tamamlanma tarihi ve ne kadar bütçeyle tamamlanacağı bilgileri, endeksler kullanarak tahmin edilir [12].

##### 4.1. İş Programı sapması (SV)

Belli bir zaman için planlanmış olan işlerin değeri ile tamamlanmış olan işlerin değeri arasındaki farka karşılık gelir ve projenin iş programının ne kadar önünde ya da arkasında olduğunu gösterir. Takvim sapmasının eksi değeri sadece projenin planan takvimden geride olduğunu gösterir, doğrudan ne kadar geciktiği ile ilgili olarak bilgi vermez [12].

$$SV = EV - PV \quad (3)$$

#### 4.2. Maliyet sapması (CV)

Belli bir zaman için tamamlanmış olan işlerin değeri ile gerçekleşen maliyetinin arasındaki farktır. Maliyet Sapması proje maliyetinin planlanmış bütçenin altında ya da üstünde olduğunu gösterir. Maliyet sapmasının eksi değerde olması proje maliyetlerinin planlanan bütçeyi sapma miktarı kadar aştığına işaret eder [12].

$$CV = EV - AC \quad (4)$$

#### 4.3. Planlama performans indeksi (SPI)

Projedeki zamanın ve takvimin ne kadar etkin kullandığını gösterir. Planlama performans indeksi tamamlanmış olan işlerin değerinin planlanmış değere bölünmesiyle hesaplanır.

$$SPI = EV / PV \quad (5)$$

Eğer: SPI=1 Gerçekleşen iş programı planlanan ile aynı  
 SPI>1 Gerçekleşen ilerleme planlanandan daha hızlı  
 SPI<1 Gerçekleşen ilerleme planlanandan daha yavaş

#### 4.4. Maliyet performans indeksi (CPI)

Mali kaynakların ne kadar etkin kullanıldığını gösterir ve tamamlanmış olan işlerin değerinin gerçek maliyetine bölünmesiyle elde edilir.

$$CPI = EV / AC \quad (6)$$

Eğer: CPI = 1 Maliyet performansı tam, gerçekleşen işin maliyeti bütçelenen maliyete eşit  
 CPI < 1 Gerçekleşen işin maliyeti, planlanmış bütçenin üstünde  
 CPI > 1 Gerçekleşen işin maliyeti, planlanmış bütçenin altında

### 5. Örnek olay incelemesi

Bu çalışmada Türkmenistan'da yapılan bir gübre fabrikasına ilişkin beş iş kalemi incelenmiştir. Fabrika amonyak ve üre üretim tesisleri, enerji üretimi, atık su arıtma ve azot üretiminin yanı sıra yardımcı binalar ve teknik hacimlerden oluşmaktadır. Tesis doğalgaz kullanarak günlük 1.200 ton amonyak ve 1.925 ton üre üretecektir. Mühendislik-Tedarik-Yapım (EPC) + Birim fiyat olarak imzalanan projenin oturduğu alan 470 000 m<sup>2</sup>, kapalı alan 95000 m<sup>2</sup> ve inşaat süresi 42 aydır. Projenin planlanması ve yönetimi aşamasında Primavera P6 ve Excel tabloları kullanılmıştır.

İşverenden alınan ihale dokümanlarına ve iş miktarlarına göre planlama yapılmış ve iş programı hazırlanmıştır. Her bir iş kalemi için, uzman kişilerin görüşleri alınmış, piyasa araştırması yapılmış, daha önce yapılan benzer işler karşılaştırılarak adam saat, malzeme ve ekipman miktarları çıkartılmış, iş programı üzerinde kaynak dağıtımları yapılarak işin başından sonuna kadar zamana yayılı olarak çalıştırılacak direk ve endirekt eleman sayıları, ekipmanlar ve kullanılacak malzeme miktarları çıkarılmıştır. Bunların parasal karşılıkları ile çarpılarak işin toplam teklif bütçesi bulunmuş, %4

indirim yapılarak iş alınmıştır. İş alındıktan sonra teklif bütçesi tekrar incelenmiş, iş programı detaylandırılmış, iş kalemleri için harcanacak adam saat, malzeme ve ekipman miktarları tekrar değerlendirilerek gerekli düzeltmeler yapılmış ve üst yönetimden onay alınarak açılış bütçesi yayınlanmıştır. Üç aylık periyodlarla güncel olarak iş programına göre işin gidişatı, yapılan imalat miktarları, bu imalatlar için harcanan malzeme, ekipman ve adam saat harcamaları çıkartılarak açılış bütçesine göre kontrol edilmiştir.

Bu çalışmada projeye ilişkin incelenen beş iş kalemine ait (beton işleri, çelik yapı montajı, ekipman montajı, izolasyon işleri, boru işleri) bütçe değerleri kontrol edilmiş, Planlama ve Maliyet Performans İndeksi Tablo 1 ve 2 de gösterilmiştir. Tablo 1 ve 2’de gösterilen ETC değeri kalan iş miktarının gerçekleşen birim ad-saat değerleri ile çarpılmasıyla bulunmuştur.

Tablo 1. Ocak 2013 maliyet kontrolü için hazırlanan kazanılmış değer analiz parametreleri.

Bütçe Kodu	Yapılan İş	Açılış Bütçesi		Güncel Bütçe		Kazanılmış Değer	İş Programı sapması	Maliyet sapması	Planlama Performans İndeksi	Maliyet performans İndeksi
		Toplam	Planlanan	Gerçeklesen	Kalan					
		BAC	PV	AC	ETC					
033000	Beton işleri	1,553,719	1,516,183	2,247,277	1,891,894	1,457,081	(59,102)	(790,195)	0.96	0.65
051000	Çelik yapı montajı	624,938	624,638	218,072	261,478	304,944	(319,694)	86,872	0.49	1.40
182100	Ekipman montajı	1,612,709	1,449,366	392,810	467,447	512,102	(937,264)	119,292	0.35	1.30
183000	İzolasyon işleri	1,185,543	440,593	-	535,808	-	(440,593)	-	-	-
182200	Boru işleri	3,481,472	2,601,200	1,267,367	2,104,532	1,270,526	(1,330,674)	3,159	0.49	1.00

Tablo 2. Ocak 2014 maliyet kontrolü için hazırlanan kazanılmış değer analiz parametreleri.

Bütçe Kodu	Yapılan İş	Açılış Bütçesi		Güncel Bütçe		Kazanılmış Değer	İş Programı sapması	Maliyet sapması	Planlama Performans İndeksi	Maliyet performans İndeksi
		Toplam	Planlanan	Gerçeklesen	Kalan					
		BAC	PV	AC	ETC					
033000	Beton işleri	1,553,719	1,553,719	3,922,593	216,569	4,064,261	2,510,542	141,668	2.62	1.04
051000	Çelik yapı montajı	624,938	624,938	441,381	38,169	438,047	(186,891)	(3,334)	0.70	0.99
182100	Ekipman montajı	1,612,709	1,612,709	835,888	24,369	848,009	(764,700)	12,121	0.53	1.01
183000	Izolasyon işleri	1,185,543	1,185,543	234,867	300,941	229,095	(956,449)	(5,773)	0.19	0.98
182200	Boru işleri	3,481,472	3,481,472	3,201,769	170,130	3,419,355	(62,117)	217,586	0.98	1.07

Beton işleri için Ocak 2013 analiz parametrelerine bakıldığında SPI=0.96, CPI=0.65 olduğu görülmektedir. SPI değeri planlara çok yakın ilerlediğini, CPI değeri gerçekleşen maliyetin bütçelenen maliyetin çok üzerine çıktığını göstermektedir. Planlanandan daha fazla adam saat harcandığı, kazanılmış adam saatin gerçekleşen adam saatten daha az olduğu, iş programından geriye kalındığı ve maliyetin yükseldiği görülmektedir. Ocak 2014 analiz parametrelerine bakıldığında SPI=2.62, CPI=1.04 olduğu görülmektedir. SPI >> 1 olmasının sebebi imalatta, planlanandan daha fazla beton işçiliğinin gerçekleştiği olarak yorumlanmaktadır. Bu durum yanlış öngörü ve planlamanın bariz bir örneğidir. Bunun sebebi, endüstriyel projelerde beton işlerinin bağımsız değil diğer aktivitelerle direkt ilgili olması ve bu durumun başlangıçta öngörülememesidir.

Ocak 2013 parametrelerinde çelik yapı montajı işi, iş programının çok gerisinde (SPI=0.49) yürütüldüğü ve maliyetinin de bütçedeki karşılığının altında kaldığı (CPI=1.40) görülmektedir. İş programının gerisinde kalma durumu Ocak 2014'de de devam etmekte olup (SPI=0.70), gerçekleşme maliyeti ise bütçedeki ile örtüşmektedir (CPI=0.99).

Ekipman montajı işinde Ocak 2013 itibarıyla gerçekleşen planlanandan az, kazanılmış miktar gerçekleşenden yüksektir (SPI=0.35). İş programında gecikme olmasına rağmen gerçekleşen maliyette azalma olmuştur (CPI=1.30). Ocak 2014 itibarıyla gerçekleşen planlanandan az, kazanılmış miktar gerçekleşenden yüksektir. İş programında gecikme olmasına rağmen, maliyet planlananla yaklaşık aynı seviyededir (CPI=1.01).

İzolasyon işlerinde; Ocak 2013 itibarıyla gerçekleşen miktar sıfırdır, başlaması gereken iş henüz başlamamıştır. Ayrıca, kalan miktar kontrol edildiğinde, açılış bütçesindeki değerler neredeyse yarısı olduğu görülmektedir. Bunun sebebi, birim imalat için planlanan adam saat değerinin yanlış olmasındandır. Ocak 2014 itibarıyla gerçekleşen miktar planlanandan oldukça düşüktür. İş programında gecikilmiş (SPI=0.19) olmasına rağmen maliyet bir miktar yükselmiştir (CPI=0.98).

Son olarak boru işlerinde, Ocak 2013 itibarıyla gerçekleşen planlanandan az, kazanılmış miktar gerçekleşenle aynı seviyededir. İş programında gecikme olmasına rağmen maliyet planlananla aynıdır (SPI=0.49 - CPI=1.00). Ocak 2014 itibarıyla gerçekleşen planlanandan az, kazanılmış miktar gerçekleşenden yüksektir. İş programında bir miktar gecikme olmasına rağmen, maliyet planlanandan daha düşüktür (SPI=0.98 - CPI=1.07).

## 6. Sonuçlar

Kazanılmış Değer Analizi, zamanaşımı kaynaklı gecikmeleri ve bütçe aşım noktalarını tanımlamak ve işin ilerlemesini değerlendirmek için kanıtlanmış bir yöntemdir. Belirli bir görev için kazanılmış değer gerçekleştirilen işin bütçelenen maliyeti olarak hesaplanır ve “zaman, işin tamamlanması ve bütçenin” bir fonksiyonudur. Kazanılmış Değer Analizi ile maliyet kontrolü, inşaat projelerinin finans yönetimi için de etkili bir yaklaşımdır. Proje analizinden elde edilen Kazanılmış Değer Performans İndeksleri ve Sapmaları, projelerin mevcut ve gelecekteki ilerleme durumunun izlenmesine, gerektiğinde müdahale edilmesine olanak sağlar.

Çalışma kapsamında incelenen bazı iş kalemlerinin 2014 bütçe verilerine bakıldığında beton işleri iş kalemi hariç diğer iş kalemi verilerinin güncel bütçe değerlerinin açılış bütçesinin ya altında ya da açılış bütçesine çok yakın kaldığı görülmektedir. Bu da maliyet performansı (CPI) açısından planlanan iş kalemlerinin ön görülen bütçesine yakın tamamlandığını göstermektedir. Beton işleri imalatı için planlama aşamasında adam-saat tahmininin sağlıklı yapılamamasından kaynaklanan ciddi bir bütçe revizyonu yapıldığı görülmektedir. İncelenen iş kalemlerine planlama performansı (SPI) açısından bakıldığında iş kalemlerinin tamamında takvimsel bir gecikmenin olduğu görülmektedir.

İnşaat projelerinde bütçe; planlama, hazırlama, uygulama, kontrol ve düzeltici önlemlerin alınmasında, kısacası her adımda “dinamik” olmalıdır. Bunun için gerekli altyapı ve eleman temini zamanında yapılmalıdır. Aksi takdirde, dünyada hızla gelişen teknoloji sayesinde rekabetin daha da arttığı günümüz iş ortamında başarılı olmak mümkün değildir.

### Kaynaklar

- [1] Vyas, A.B., Birajdar, B.V., Tracking of construction projects by earned value management, **International Journal of Engineering Research & Technology (IJERT)**, 5(3), 829-831, (2016).
- [2] Suketu, N., An introduction to earned value analysis, PMI, **Great lakes chapter**, (2002).
- [3] Czarnigowska A., Earned value method as a tool for project control, **Budownictwo i Architektura**, 3, 15-32, (2008).
- [4] Shaik, M. M., Devanand, R., & Harsha, H. N., An analysis on resource planning, cost estimation & tracking of project by earned value management. **International Journal of Engineering & Innovative Technology**, 4(4),42-48, (2014).
- [5] PMI, **Project management body of knowledge**, 3rd Edition, (2004).
- [6] Neale, H., and Neale, D., **Construction planning**, London: Thomas Telford, (1989).
- [7] Kern, P.A., and Formoso T. C., Guidelines for improving cost management in fast, complex and uncertain construction projects, **Proc. of 12th Annual Conference on Lean Construction**, Denmark, (2004).
- [8] Kenley, R., Managing through earned value, **in Financing Construction**, London and New York: Spon Press, 105 – 135, (2003).
- [9] Ahuja, H.N., Dozzi, S.P., and Abourizk, S.M., Plan implementation, monitoring, and control, **in Project Management Techniques in Planning and Controlling Construction Projects**, vol. II, New York: Wiley, 274 – 277, (1994).
- [10] Khamidi, M.F., Khan, W.A., Idrus, A., The cost monitoring of construction projects through earned value analysis, **2011 International Conference on Economics and Finance Research IPEDR**, 4, IACSIT Press, Singapore, (2011).
- [11] Kwon, O., Kim, S., Paek, J., and Eom, S., Application of earned value in Korean construction industry – a case study, **Journal of Asian Architecture and Building Engineering**, 7, 69 – 76, (2008).
- [12] Son, S., Uluslararası endüstriyel projelerde bütçe planlama, **Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü**, Yüksek Lisans Tezi, (2015).

# Silika destekli Ni(II)-salisilaldimin kompleksinin sentezi, karakterizasyonu ve hidrojen üretimindeki katalitik etkisinin incelenmesi

Dilek KILINÇ\*

Siirt Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü, Siirt, Türkiye

Geliş Tarihi (Received Date): 14.11.2017

Kabul Tarihi (Accepted Date): 21.02.2018

## Özet

Silika destekli Ni (II)-Schiff Bazı kompleksinin hazırlanması amacıyla, daha önceki çalışmamızda sentezlenen [1] Ni(II)-Schiff Bazı Kompleksi, SiO<sub>2</sub> üzerine tutturularak SiO<sub>2</sub> destekli Ni(II)-Schiff Bazı kompleksi elde edildi. Hazırlanan bu SiO<sub>2</sub> destekli kompleks, katalitik aktivitesine bakılmak üzere hidrojen üretim için NaBH<sub>4</sub>'ün hidroliz reaksiyonunda katalizör olarak kullanıldı. Hazırlanan bu katalizörün yapısı FT-IR, SEM, XRD, BET analizi gibi spektroskopik yöntemlerle aydınlatıldı. SiO<sub>2</sub> destekli Ni(II)-Schiff Bazı kompleksinin katalizör olarak kullanıldığı NaBH<sub>4</sub>'ün hidroliz reaksiyonu; NaOH ve NaBH<sub>4</sub> konsantrasyonuna, katalizör miktarına, SiO<sub>2</sub> destekli Ni(II)-Schiff Bazı kompleks katalizörünün içerisinde bulunan Ni (II)-Schiff Bazı kompleksinin yüzdesine ve sıcaklığa bağlı olarak incelendi. NaBH<sub>4</sub>'ün hidroliz reaksiyonuna ait maksimum reaksiyon hızı (R<sub>0</sub>) 13005 mL H<sub>2</sub> g<sup>-1</sup> kat. dk<sup>-1</sup>, reaksiyonun aktivasyon enerjisi (E<sub>a</sub>) ise 16,633 kJ/mol olarak, reaksiyon hız mertebesi n ise 0,3 olarak hesaplanmıştır.

**Anahtar Kelimeler:** Hidroliz, hidrojen üretimi, salisilaldimin kompleksi, kataliz.

## Investigation of synthesis, characterization and catalytic effect on hydrogen production of silica supported-Ni(II)-salicylaldimine complex

### Abstract

For preparing SiO<sub>2</sub> supported Ni (II)-Schiff Base complex, Ni (II)-Schiff Base complex, which was synthesized in our previous work, was used and supported on SiO<sub>2</sub>. This

\* Dilek KILINÇ, dkilinc@siirt.edu.tr., <https://orcid.org/0000-0002-0171-2371>

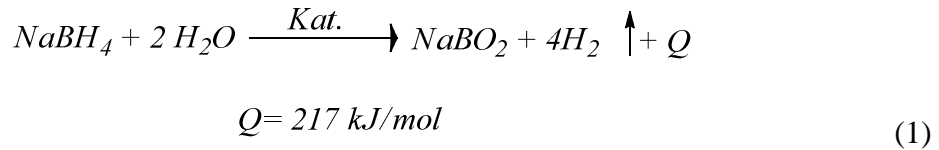
*SiO<sub>2</sub> supported complex was used as a catalyst in hydrolysis reaction of NaBH<sub>4</sub> for hydrogen production, to look at its catalytic activity. The structure of this prepared catalyst was illuminated by spectroscopic methods such as FT-IR, SEM, XRD, BET analysis. The SiO<sub>2</sub> supported Ni(II)-Schiff complex catalyzed hydrolysis reaction was investigated depending on the concentration of NaOH and NaBH<sub>4</sub>, amount of catalyst percentage of Ni (II) -Schiff complex in the SiO<sub>2</sub> supported Ni (II)-Schiff complex catalyst and the temperature. The maximum reaction rate (R<sub>0</sub>) for the hydrolysis reaction of NaBH<sub>4</sub> is 13005 mL H<sub>2</sub> g<sup>-1</sup>. min, the activation energy of the reaction (E<sub>a</sub>) is 16,633 kJ/mol, and the reaction rate n is 0.3.*

**Keywords:** Hydrolysis, hydrogen production, salicylalimine complex, catalysis.

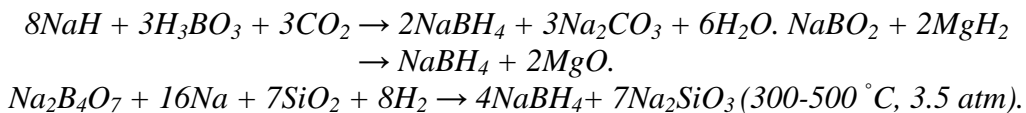
## 1. Giriş

Hidrojen, geleneksel fosil yakıt rezervlerinin tükenmesinden dolayı dünyanın artan enerji taleplerini karşılamak amacıyla olası enerji alternatiflerinden biri olarak düşünülmektedir. Aynı zamanda hidrojen çevreye duyarlı olması nedeniyle yakın gelecekte verimli bir şekilde kullanılacak bir enerji taşıyıcısı niteliğindedir. Hidrojen, moleküler (basınçlı kaplar, sıvılaştırılmış H<sub>2</sub> tankları), atomik (metal hidrürler) veya hidrür formlarında (protide bileşikler) depolanan, temiz ve ekonomik potansiyel bir enerji taşıyıcısıdır. Sıvı-fazlı kimyasal hidrojen ile ilgili hidrojen depolama teknikleri, sulu NaBH<sub>4</sub>, H<sub>3</sub>NBH<sub>3</sub>, N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>BH<sub>3</sub> ve HCO<sub>2</sub>H gibi depolama malzemeleri büyük ilgi görmüştür [2]. Katalitik bor hidrürlerin hidrolizinden H<sub>2</sub> oluşması, birçok avantajından ötürü yerleşik yakıt hücrelerine H<sub>2</sub> tedarik etmenin en uygun yollarından biridir [3-5].

NaBH<sub>4</sub>, % 10,8 hidrojen depolayabilen, stabil, yanmaz, kullanımı kolay ve toksik olmayan kimyasal bir hidrür bileşiğidir. Oluşan reaksiyon yan ürünlerinin (NaBO<sub>2</sub>) çevre açısından iyi huylu ve geri dönüşümlü olması, H<sub>2</sub> üretim oranlarının kolayca kontrol edilebilir bir yapıya sahip olması sebebiyle metal bor hidrürler arasında sodyum bor hidrür (NaBH<sub>4</sub>) önemli bir yere sahiptir [6]. NaBH<sub>4</sub> hidroliz reaksiyonu, aşağıda eşitlik (1) de verilmiştir



Boratlarda NaBH<sub>4</sub>'e geri dönüşümü farklı şekillerde gerçekleştirilebilir. Bu amaçla çeşitli kimyasal reaksiyon denklemleri verilmiştir [7-9].



NaBO<sub>2</sub>'nin NaBH<sub>4</sub>'e indirgenmesi için metan veya kok kullanımı, Kojima ve arkadaşları tarafından önerilmiştir [9]. Çeşitli gruplar incelenmiş ayrıca boratların bor hidrürlere tek aşamalı elektrolitik dönüşümleri de araştırmıştır [10].



NaBH<sub>4</sub>'ün hidroliz reaksiyonu, bir katalizör varlığında çok hızlıdır ve reaksiyonun gerçekleşmesi için dışarıdan ısı vermeye gerek yoktur. Soy metaller, Ru [11,12], Rh [13], Pt [14] ve Pd [15] gibi farklı katalizörler, Ni ve Ni bazlı [16,17], Co ve Co bazlı [18-21] geçiş metalleri ve Co-B [22-24], Ni-B [25], Co-B-P [20], Co-Ni-P-B [26] ve Co-W-B [27] gibi metal borürler katalizör olarak NaBH<sub>4</sub>'ün hidrolizinde kapsamlı bir şekilde incelenmiştir [28,29].

Genellikle, koordinasyon kimyasında, salisilaldiminler en fazla incelenen bileşiklerdir. Bunun nedeni salisilaldimin ligantlarının kolay sentezlenebilmesi, çok değişik türlerinin (iki-, üç-, dört-, beş- dişli ve ayrıca alifatik ve aromatik aminlerin değişik çeşitlerinin kullanılabilmesi) metallerle kolaylıkla tek çekirdekli, iki çekirdekli metal kompleksler oluşturabilmeleri, bunun yanında bu bileşiklerde süstituentlerin elektronik ve sterik etkileri ile fiziksel ve kimyasal özellikleri arasında yapı-özellik bağlantılarının daha doğru incelenmesinden de kaynaklanmaktadır.

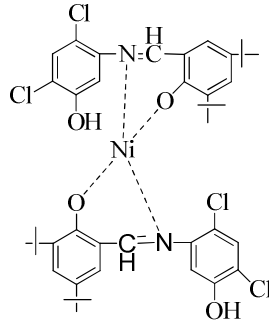
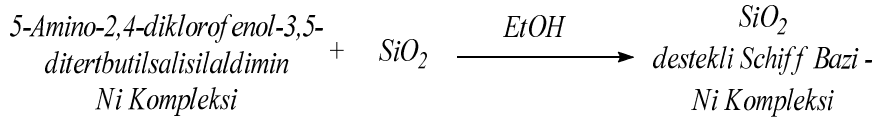
Aromatik salisilaldiminler ve onların geçiş metal kompleksleri, “model bileşikler” olarak birçok enzimin, metal iyonu taşıyan aktif merkezlerindeki rolünün ve fonksiyonlarının açıklaması, gerçekleşen elektron transferi reaksiyonların aydınlatılması, küçük moleküllerin (örneğin O<sub>2</sub>, NO gibi önemli iki atomlu radikallerin) aktivasyonu ve transferi, elektronik, sterik ve geometrik faktörlerin rolünü açıklamasından dolayı ve ayrıca bir çok reaksiyonda katalizör olarak kullanılmalarından dolayı araştırmacılar tarafından hep ilgi çekici olmuş ve bu bileşiklerle ilgili birçok çalışma yapılmıştır. Fakat bu komplekslerin NaBH<sub>4</sub>'ün hidroliz reaksiyonunda katalizör olarak kullanıldığı çalışmalar oldukça sınırlıdır.

Bu çalışmada, daha önce sentezlediğimiz [1] salisilaldimin-Ni Schiff Bazı kompleksi SiO<sub>2</sub> üzerine tutturularak, silika destekli Schiff Bazı-Ni(II) kompleksinin hazırlanması ve bu kompleksin sodyum bor hidrürün hidrolizinden hidrojen üretimi reaksiyonundaki katalitik etkisinin incelenmesi amaçlanmıştır. SiO<sub>2</sub> destekli Schiff Bazı-Ni(II) kompleksi katalizörlüğündeki sodyum bor hidrürün hidroliz reaksiyonu, NaBH<sub>4</sub> ve NaOH konsantrasyonu, katalizör miktarı, toplam katalizör içindeki Schiff Bazı-Ni(II) kompleks yüzdesi ve sıcaklık gibi parametrelere bağlı olarak incelendi. Ayrıca SiO<sub>2</sub> destekli Schiff Bazı-Ni(II) kompleksinin yapısı SEM, XRD, BET ve FT-IR gibi analiz yöntemleri kullanılarak aydınlatıldı.

## 2. Materyal ve metot

### 2.1. SiO<sub>2</sub> destekli Ni(II)-Schiff bazı kompleks katalizörünün hazırlanması

SiO<sub>2</sub> destekli Ni(II)-Schiff Bazı kompleks katalizörü, daha önceki çalışmamızda sentezlenen ve farklı yüzdelerde alınan 5-Amino-2,4-diklorofenol-3,5-ditertbütilsalisilaldimin-Ni(II)-Schiff Bazı kompleksi[1] ile, 1mmol silisyum dioksitin, etanol içerisindeki çözeltisinin 48 saat süreyle mekanik karıştırma yönteminin uygulanmasıyla hazırlandı. Filtrasyon işleminden sonra vakum altında kurutuldu. Hazırlanan SiO<sub>2</sub> destekli 5-Amino-2,4-diklorofenol-3,5-ditertbütilsalisilaldimin-Ni kompleksinin oluşum reaksiyonu ve 5-Amino-2,4-diklorofenol-3,5-ditertbütilsalisilaldimin-Ni kompleksinin yapısı Şekil 1 de verilmiştir.



*5-Amino-2,4-diklorofenol-3,5-ditert-butilsalisilaldimin-Ni Kompleksi*

Şekil 1. SiO<sub>2</sub> destekli 5-amino-2,4-diklorofenol-3,5-ditertbutilsalisilaldimin-Ni kompleksinin hazırlanması

### 2.2.Sodyum bor hidrürün hidroliz reaksiyonu için genel prosedür

Sodyum bor hidrürün (NaBH<sub>4</sub>) hidrolizi için gereken reaksiyon sistemi, 10 mL çözelti içine % 2.0 NaBH<sub>4</sub>, % 10 NaOH, ve 15 mg katalizörün 50 mL lik bir balona eklenmesinden oluşmaktadır. Hidroliz reaksiyonunda elde edilen hidrojen hacmi, farklı reaksiyon koşullarında, dereceli bir silindir ile ölçülmüştür. 30 °C de sodyum bor hidrürün hidroliz reaksiyonundan elde edilmesi beklenen hidrojenin hacmi, Eşitlik (1)'e göre teorik olarak 560 mL olmalıdır.

## 3.Deneysel çalışmalar ve karakterizasyon

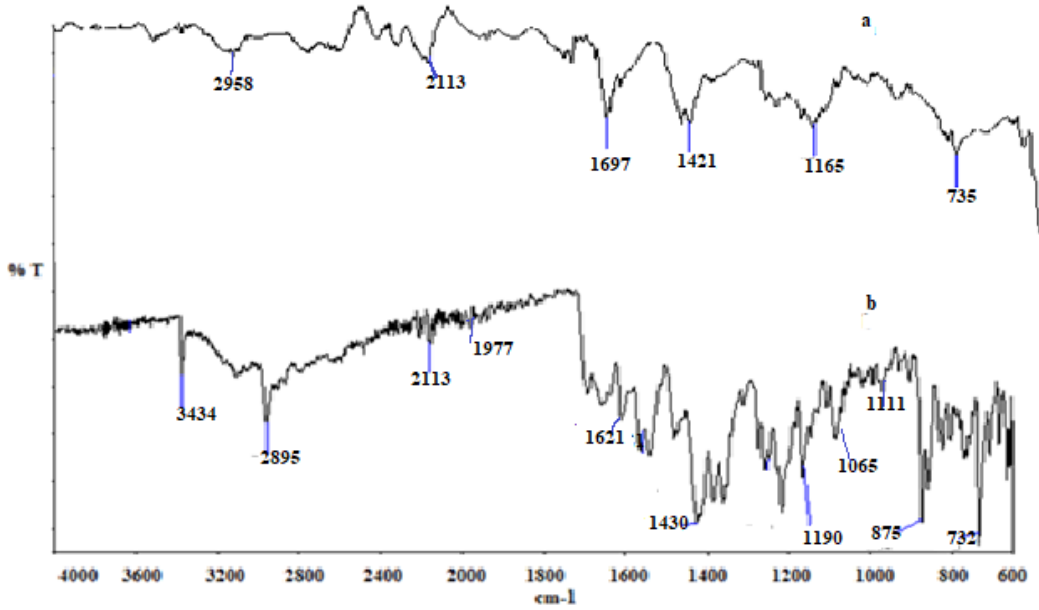
### 3.1. SiO<sub>2</sub> destekli Ni(II)-Schiff bazı kompleks katalizörünün karakterizasyonu

#### FT-IR Spektrumları

Şekil 2'de, kızılötesi spektrumu kullanılarak, Ni(II)-Schiff Bazı kompleksi ve SiO<sub>2</sub> destekli-Ni(II)-Schiff Bazı kompleks katalizörlerin yapılarının aydınlatılması hedeflenmiştir. Ni(II)-Schiff Bazı Kompleks katalizörünün ve SiO<sub>2</sub> destekli-Ni (II)-Schiff Bazı kompleks katalizörünün FT-IR spektrumları kısmen birbirine benzer bulunmuştur. Öte yandan, bazı zirvelerde pik yoğunlukları azalırken bazı pik yoğunlukları da artmıştır. Ayrıca, bazı tepe frekanslarında da değişiklikler vardır. Örneğin, azometin grubunun zirvesi, nikel bazlı kompleks spektrumunda 1621 cm<sup>-1</sup> de gözlemlenirken, SiO<sub>2</sub> destekli-Ni(II)-Schiff Bazı kompleks katalizöründe, bu bant 1697 cm<sup>-1</sup>'e kaymıştır ve nispeten daha zayıftır. Bunun nedeni muhtemelen azometin grubundaki azot atomlarının nikel metal ile koordinasyonundan kaynaklanmaktadır [30]. Muhtemelen azometin C=N grubunun p / p \*, n / p \* ve d-d geçişleri ve metal ile ligand arasındaki elektron etkileşimleri bizi bu sonuca götürmektedir.

Aynı zamanda, liganda fenolik CO' in 1000-1200 cm<sup>-1</sup> deki tepeler hem yoğunluklarında bir azalma hem de kompleks içindeki daha düşük dalga boylarına geçiş ve SiO<sub>2</sub> destekli Ni(II)-Schiff Bazı kompleksi için yaklaşık 1065 cm<sup>-1</sup> deki muamele

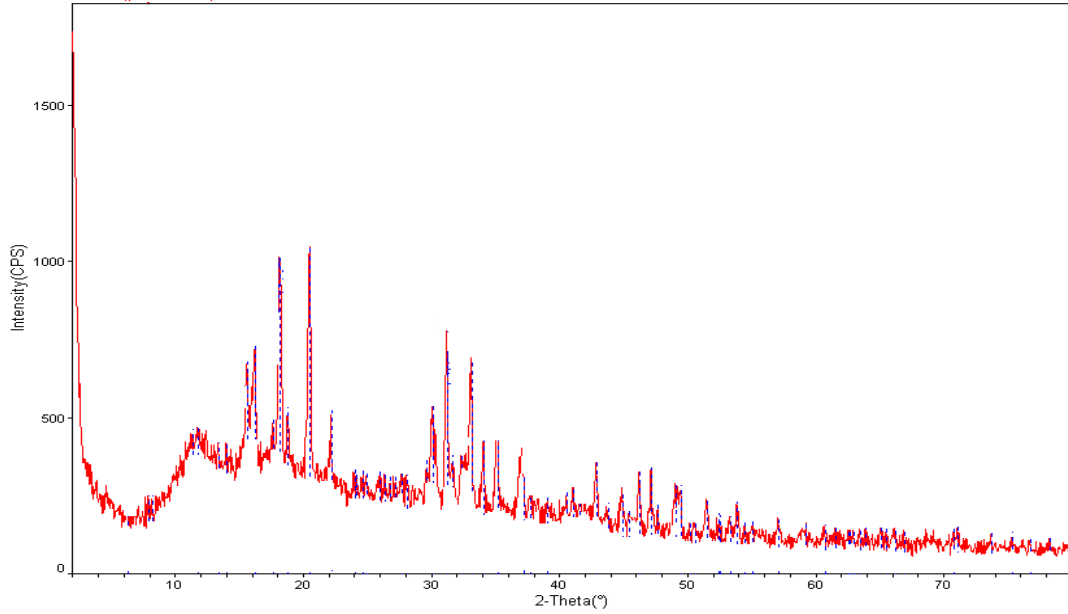
CO germe titreşimlerine karşılık gelir. Bu sonuç, fenolik oksijenin metal iyonuna koordinasyonunun bir göstergesidir [31]. 2958 ve 2895  $\text{cm}^{-1}$  arasında bulunan pikler, saf Ni(II)-Schiff Bazı kompleksi ve  $\text{SiO}_2$  destekli-Ni(II)-Schiff Bazı kompleksi katalizöründeki serbest OH ya da molekül içi  $\text{OH}\cdots\text{N}$  gruplarından ötürüdür. Saf Ni(II)-Schiff Bazı kompleksinde bulunmayan fakat  $\text{SiO}_2$  destekli-Ni(II)-Schiff Bazı kompleks katalizöründe 1977-2105  $\text{cm}^{-1}$  de gözlemlenen zirve pikleri, serbest OH gruplarını ifade etmektedir. 1111, 3434  $\text{cm}^{-1}$  de gözlemlenen ve saf Ni(II)-Schiff Bazı kompleksinin FT-IR spektrumunda bulunmayan pikler silisyum dioksitten kaynaklanmaktadır.



Şekil 2. (a) Ni(II)-Schiff Bazı kompleksine ve (b)  $\text{SiO}_2$  destekli-Ni(II)-Schiff Bazı kompleksine ait FT-IR spektrumları.

### X-Ray Difraktogramları

Hidroliz reaksiyonunda katalizör olarak kullanılan  $\text{SiO}_2$  destekli-Ni(II)-Schiff Bazı kompleksinin XRD parametreleri Şekil 3'de gösterilmiştir.  $\text{SiO}_2$  destekli-Ni(II) kompleksinin ana tepeleri, 692, 776, 1019, 1048 deki yansımaları karşılık gelen değerler sırasıyla 33,141; 31,241; 18,201; 20,559 da elde edildi. Şekil 3'te gösterildiği gibi, diğer değerler ise sırasıyla 15,640; 16,280; 17,663; 18,823; 22,218; 30,140; 34,119; 35,162; 37,218; 42,901; 47,221; 53,917; 57,100 olarak verilmiştir. Saf Ni Schiff Bazı kompleksinin XRD spektrumunda bulunmayan, 2 Theta üzerindeki 10-50 arasındaki kısımda gözlemlenen amorfluk ise ortamda bulunan silisyum dioksitin kendi yapısından kaynaklanmaktadır. Bu sonuçlar doğrultusunda yapının geneline baktığımızda,  $\text{SiO}_2$  destekli-Ni(II) Schiff Bazı kompleksinin, kristal bir yapı niteliği taşıdığını göstermektedir.



Şekil 3. SiO<sub>2</sub> ile desteklenen Ni(II)-Schiff Bazı kompleksinin XRD görüntüsü

#### ***Yüzey alan analizi (BET)***

Spesifik yüzey alanı, toplam gözenek hacmi, Ni(II)-Schiff Bazı kompleksinin ve SiO<sub>2</sub> ile desteklenen Ni(II)-Schiff Bazı kompleksinin ortalama çapları Tablo 1'de özetlenmiştir. SiO<sub>2</sub> destekli Ni(II)-Schiff Bazı kompleks katalizörünün daha yüksek yüzey alanına sahip olduğu gözlemlenmiştir. Kullanılan SiO<sub>2</sub> destekli -Ni(II)-Schiff Bazı kompleksinin gözenek hacmi, Ni(II)-Schiff Bazı kompleksinden daha yüksektir. Ni(II)-Schiff Bazı kompleksinin BET yüzey alanı 48,456 m<sup>2</sup>/g [1] iken, SiO<sub>2</sub> destekli -Ni (II)-Schiff Bazı kompleksinin BET yüzey alanının 59,266 m<sup>2</sup>/g olduğu görülmüştür. Katalizörlerde gözlemlenen bu farklı yüzey alanları, silisyum dioksitin yüzey alanının yapıyı etkilemesinden kaynaklanmaktadır. SiO<sub>2</sub> destekli-Ni(II)-Schiff Bazı kompleks katalizörünün, yüksek yüzey alanına (% 22 artış) bağlı olarak Ni(II)-Schiff Bazı kompleks katalizörü ile karşılaştırıldığında daha yüksek bir katalitik aktivite gösterdiği söylenebilir.

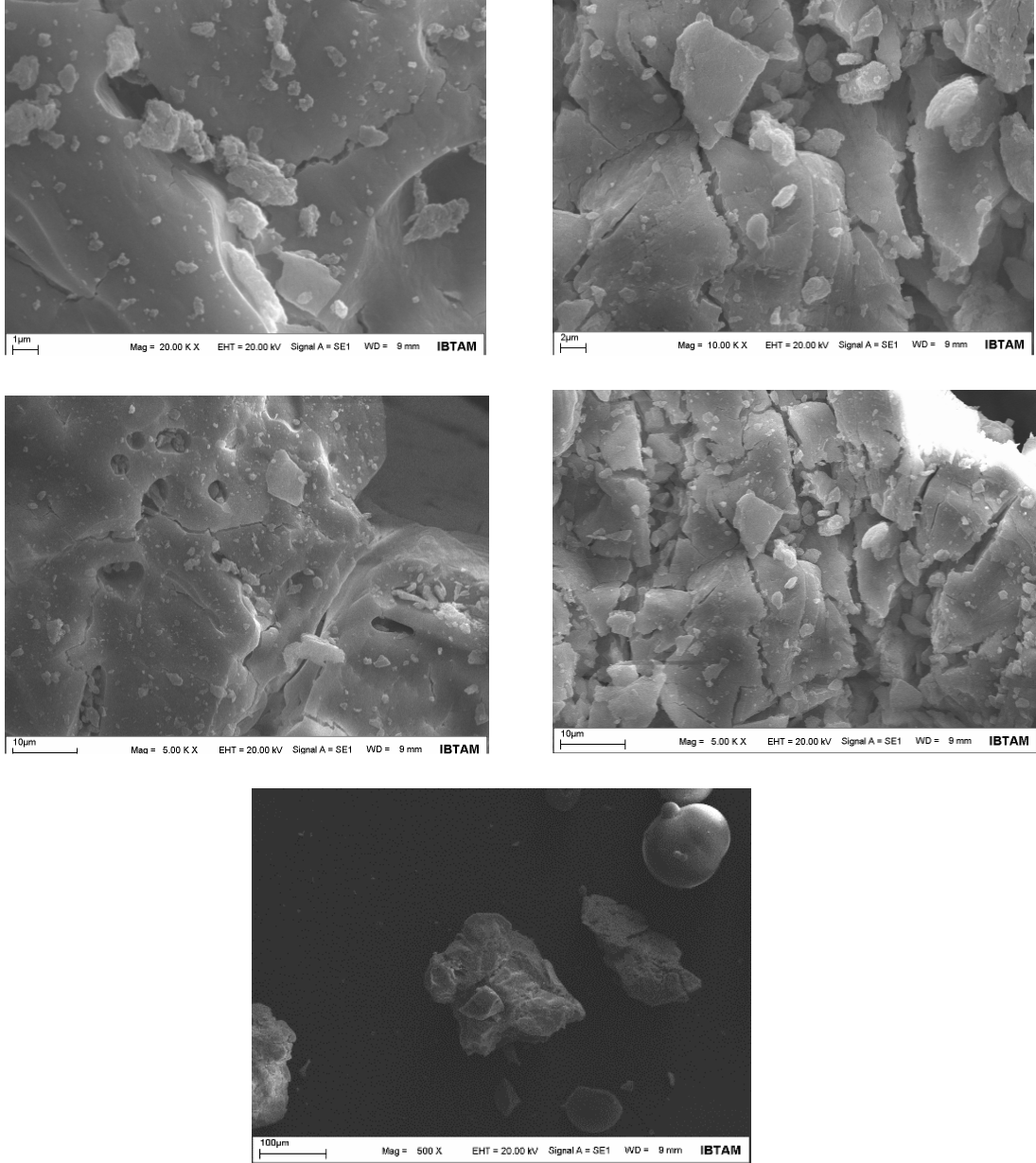
Tablo 1. Hazırlanan SiO<sub>2</sub> destekli Ni(II)-Schiff Bazı kompleksi BET analizi sonuçları.

<b>Katalizör</b>	<b>S BET ( m<sup>2</sup>/g )</b>	<b>Gözenek oranı (nm)</b>	<b>Gözenek hacmi ( cm<sup>3</sup>/g )</b>
Ni(II)-Schiff Bazı kompleksi	48,456	14,7427	0,1784
SiO <sub>2</sub> destekli-Ni (II)-Schiff Bazı kompleksi	59,266	15,695	0,2468

#### ***Taramalı elektron mikroskobu analizi (SEM)***

Taramalı elektron mikroskobu (SEM), SiO<sub>2</sub> destekli-Ni(II)-Schiff Bazı kompleks katalizörünün mikroskobik görüntüsünü incelemek amacıyla kullanılmıştır. SiO<sub>2</sub>

destekli-Ni(II)-Schiff Bazı kompleks katalizörünün SEM görüntüleri Şekil 4 de verilmiştir. Şekil 4. de görüldüğü gibi SiO<sub>2</sub> destekli-Ni(II)-Schiff-Bazı kompleks katalizörünün 1-2 µm ile büyük ebatlı eşit parçacıkların daha büyük yapılar oluşturduğunu ve 10 µm ve 100 µm ile net olarak Ni metal parçacıklarının ve SiO<sub>2</sub> parçacıklarının görüldüğünü göstermektedir. Bu da, SiO<sub>2</sub> destekli kompleksin oluştuğunu ispatlamaktadır.

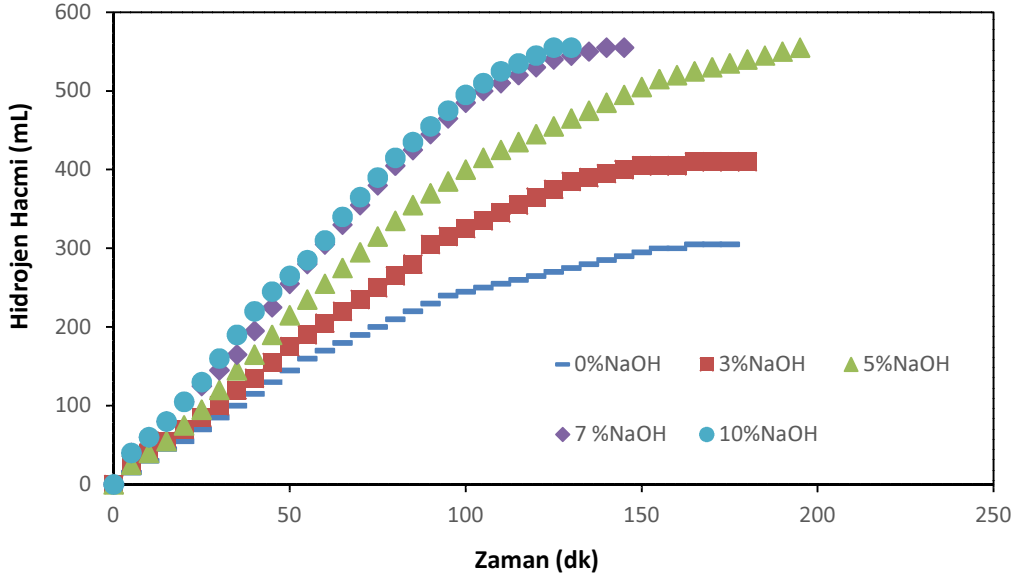


Şekil 4. SiO<sub>2</sub> Destekli Ni(II)-Schiff Bazı kompleksinin SEM görüntüleri (1 µm, 2 µm, 10 µm, 100 µm).

### 3.2. NaOH konsantrasyonunun hidroliz reaksiyonu üzerine etkisi

Şekil 5. de NaOH konsantrasyonunun hidroliz reaksiyonu üzerine etkisini gösteren bir grafik verilmiştir. 30 °C, % 2 NaBH<sub>4</sub> çözeltisi ile toplam 15 mg SiO<sub>2</sub> destekli Ni(II)-Schiff Bazı kompleks katalizörü ve içerisinde bulunan % 5 Ni(II)-Schiff Bazı kompleksi varlığında gerçekleşen NaBH<sub>4</sub>'ün hidroliz reaksiyonunda, % 0, % 3, % 5, % 7, % 10 gibi farklı NaOH konsantrasyonlarının etkisi incelenmiş ve NaBH<sub>4</sub>'ün hidroliz

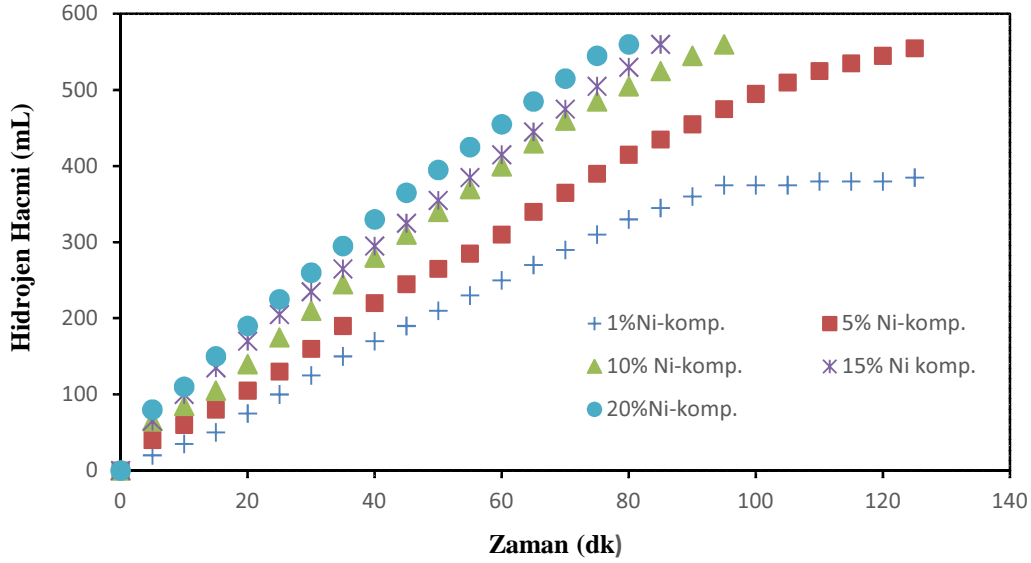
reaksiyonunda maksimum reaksiyon hızının ( $R_0$ ), NaOH konsantrasyonu ile doğru orantılı olarak arttığı gözlemlenmiştir. % 0, % 3, % 5, % 7, % 10 NaOH konsantrasyonlarında sırasıyla maksimum reaksiyon hızının ( $R_0$ ), (4357, 4454, 5989, 6064, 6880 mL H<sub>2</sub> g<sup>-1</sup> kat.dk<sup>-1</sup>) şeklinde arttığı, reaksiyonun tamamlanma süresinin ise azaldığı (195, 145, 130 dk.) gözlemlenmiştir. % 0 ve % 3 NaOH kullanıldığında ise reaksiyon tamamlanamamıştır.



Şekil 5. NaOH konsantrasyonunun hidroliz reaksiyonuna etkisi.

### 3.3. SiO<sub>2</sub> destekli-Ni(II)-Schiff bazı kompleks katalizörü içinde bulunan Ni(II)-Schiff bazı kompleks yüzdesinin hidroliz reaksiyonu üzerine etkisi

Şekil 6. da SiO<sub>2</sub> destekli-Ni(II)-Schiff Bazı kompleks katalizörü içinde bulunan Ni(II)-Schiff Bazı kompleks yüzdesinin hidroliz reaksiyonu üzerine etkisini gösteren bir grafik verilmiştir. 30 °C, % 2.0 NaBH<sub>4</sub> çözeltisi, 15 mg toplam SiO<sub>2</sub> destekli Ni(II)-Schiff Bazı kompleks katalizörü, 10 % NaOH varlığında gerçekleşen NaBH<sub>4</sub>'ün hidroliz reaksiyonunda % 1, % 5, % 10, % 15, ve % 20 gibi farklı yüzdelerdeki Ni(II)-Schiff Bazı kompleksi kullanıldığında, oldukça ilginç sonuçlar elde edildi. Şekil 6 ya baktığımızda, Ni(II)-Schiff Bazı kompleksinin yüzdesi % 1 den % 5'e çıkartıldığında, reaksiyon hızı ( $R_0$ ) azalırken reaksiyon % 1 kompleks kullanıldığında tamamlanamamıştır; Ni(II)-Schiff Bazı kompleksinin yüzdesi % 5 den % 10'a çıkartıldığında reaksiyon daha kısa sürede tamamlanmasına rağmen (125 dk. dan 95 dk. a), reaksiyon hızı ( $R_0$ ) (6880 mL/(g.kat.dk.) dan 4867 mL/(g.kat.dk.) a) azalmaktadır. Tablo 2 ye baktığımız zaman, aynı şekilde Ni(II)-Schiff Bazı kompleksinin yüzdesi % 10 den % 15'e ve % 15 den % 20'e çıkartılığında reaksiyon sırasıyla daha kısa sürede tamamlanmasına rağmen (95 dk. dan 85 dk. a), (85 dk. dan 80 dk. a), maksimum reaksiyon hızının ( $R_0$ ) azaldığı görülmektedir (4867 mL/(g.kat.dk) dan 4400 mL/(g.kat.dk) a) ve (4400 mL/(g.kat.dk) dan 3679 mL/(g.kat.dk) a).



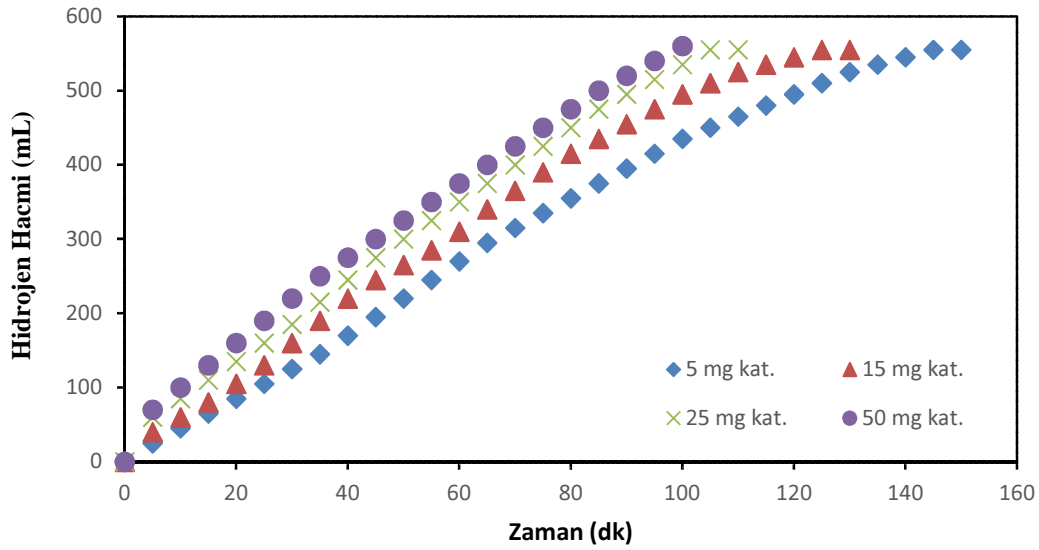
Şekil 6. Ni(II)-Schiff Bazı kompleks yüzdesinin hidroliz reaksiyonuna etkisi.

Tablo 2. SiO<sub>2</sub> Destekli-Ni(II)-Schiff Bazı kompleks katalizörü içinde bulunan farklı Ni(II)-kompleks yüzdeslerinin karşılaştırılması.

Ni(II)- Schiff Bazı kompleks yüzdesi	% 1	% 5	% 10	% 15	% 20
Maksimum reaksiyon hızı (R <sub>0</sub> ) (mL/(g.kat.dk.))	22713 (reaksiyon tamamlanmadı)	6880	4867	4400	3679

### 3.4. Katalizör miktarının hidroliz reaksiyonu üzerine etkisi

Şekil 7. de SiO<sub>2</sub> destekli-Ni(II)-Schiff Bazı kompleks katalizör miktarının hidroliz reaksiyonu üzerine etkisini gösteren bir grafik verilmiştir. 5, 15, 25 ve 50 mg kütleli farklı katalizör miktarları denenerek gerçekleştirilen SiO<sub>2</sub> destekli-Ni(II)-Schiff Bazı kompleksi katalizör miktarının NaBH<sub>4</sub> ün hidroliz reaksiyonuna etkisi, % 2 NaBH<sub>4</sub>, % 10 NaOH çözeltisi, % 5 Ni(II)-Schiff Bazı kompleksi kullanılarak; 30 °C'de incelendi. Şekil 7'de görüldüğü gibi, NaBH<sub>4</sub> hidrolizinde reaksiyon süresi, SiO<sub>2</sub> desteklenmiş-Ni(II)-Schiff Bazı kompleks katalizörü miktarının 5 mg'dan 50 mg'a çıkarılmasıyla gitgide azalmıştır. Fakat Tablo 3'e bakıldığında, sırasıyla 5 mg dan 15 mg'a 25 mg' a ve 50 mg' a çıkarıldığında maksimum reaksiyon hızı (R<sub>0</sub>), giderek azalmaktadır. (Sırasıyla 26152; 13005; 7950; 4555 mL/(g.kat.dk)). Fakat 5 mg katalizör kullanıldığında reaksiyon tamamlanamamıştır. Katalizör miktarının artmasıyla reaksiyon hızının azalması, 15 mg SiO<sub>2</sub> destekli Ni(II)-Schiff Bazı kompleks katalizörüyle katalizör yüzeyinin 15 mg da maksimum doygunluğa ulaştığı, fazlasının ise reaksiyon hızını yavaşlattığı şeklinde açıklanabilir.



Şekil 7. Katalizör miktarının hidroliz reaksiyonuna etkisi.

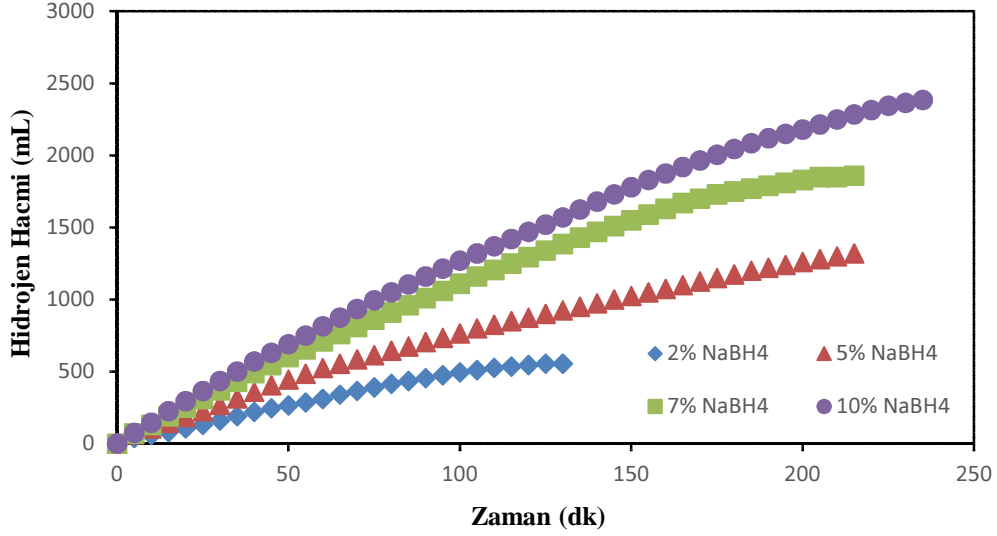
Tablo 3. Farklı katalizör miktarlarının karşılaştırılması.

Katalizör Miktarı	5 mg	15 mg	25 mg	50 mg
Maksimum reaksiyon hızı ( $R_0$ ) (mL/(g.kat.dk))	26152 (reaksiyon tamamlanmadı)	13005	7950	4555

### 3.5. $\text{NaBH}_4$ konsantrasyonunun hidroliz reaksiyonu üzerine etkisi

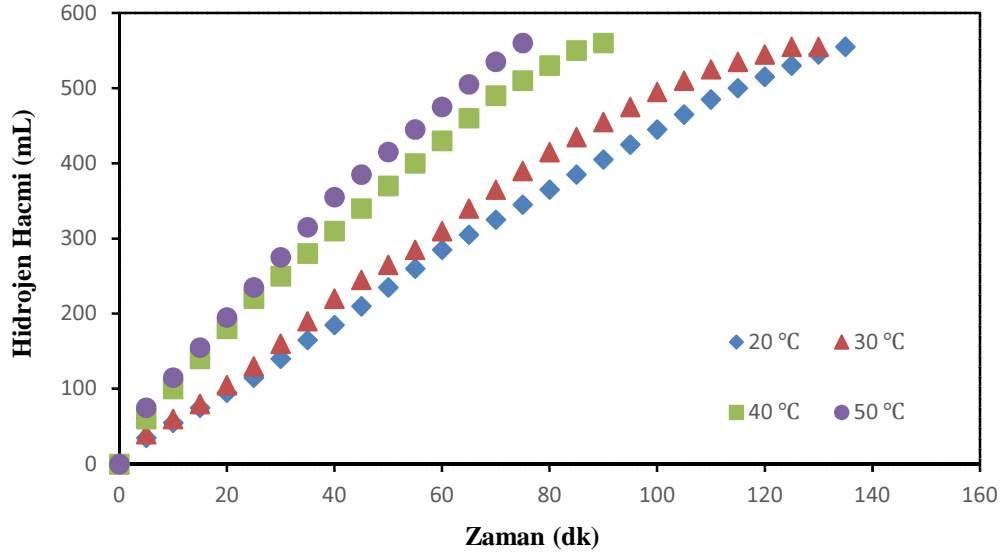
Şekil 8. de  $\text{NaBH}_4$  Konsantrasyonunun Hidroliz Reaksiyonu üzerine etkisini gösteren bir grafik verilmiştir. % 10 NaOH çözeltisi, % 5 Ni(II)-Schiff Bazı kompleksi, toplam 15 mg  $\text{SiO}_2$  destekli-Ni(II)-Schiff Bazı kompleks katalizörü kullanılarak; % 2, 5, 7 ve 10 gibi farklı  $\text{NaBH}_4$  konsantrasyonlarının hidrojen üretim hızı ve katalizörün aktivitesi üzerindeki etkisi 30  $\square$ ' de incelendiğinde,  $\text{NaBH}_4$  konsantrasyonu arttıkça maksimum reaksiyon hızı ( $R_0$ ), artmakta aynı zamanda üretilen hidrojen hacminin artmasına bağlı olarak reaksiyon süresi de artmaktadır. Bu sonuca göre,  $\text{SiO}_2$  destekli-Ni(II)-Schiff Bazı kompleksinin katalitik aktivitesinin ve  $\text{NaBH}_4$  hidroliz reaksiyonunun hızının,  $\text{NaBH}_4$  konsantrasyonuna bağlı olarak değiştiği söylenebilir.



Şekil 8. NaBH<sub>4</sub> konsantrasyonunun hidroliz reaksiyonuna etkisi.

### 3.6. Sıcaklık değişiminin hidroliz reaksiyonu üzerine etkisi

Şekil 9 da sıcaklık değişiminin hidroliz reaksiyonuna etkisini gösteren bir grafik mevcuttur. % 2 NaBH<sub>4</sub>, % 10 NaOH çözeltisi, % 5 Ni(II)-Schiff Bazı kompleksi, toplam 15 mg SiO<sub>2</sub> destekli-Ni(II)-Schiff Bazı kompleks katalizörü kullanılarak, 20, 30, 40, 50 °C farklı sıcaklık aralıklarında, NaBH<sub>4</sub>'ün hidroliz reaksiyonundan hidrojen üretim hızına etkisi incelendiğinde, beklediği gibi sıcaklık artışıyla, reaksiyonun tamamlandığı süre azalırken maksimum reaksiyon hızı (R<sub>0</sub>) artmaktadır (20, 30, 40, 50 °C de sırasıyla 4,857; 7,211; 13,143; 15,459 mL/(g. kat. dk.)).



Şekil 9. Sıcaklık değişiminin hidroliz reaksiyonuna etkisi.

### 3.7. SiO<sub>2</sub> destekli Ni(II)-Schiff Bazı kompleks katalizörlüğünde gerçekleşen NaBH<sub>4</sub>'ün hidroliz reaksiyonunun kinetik verileri

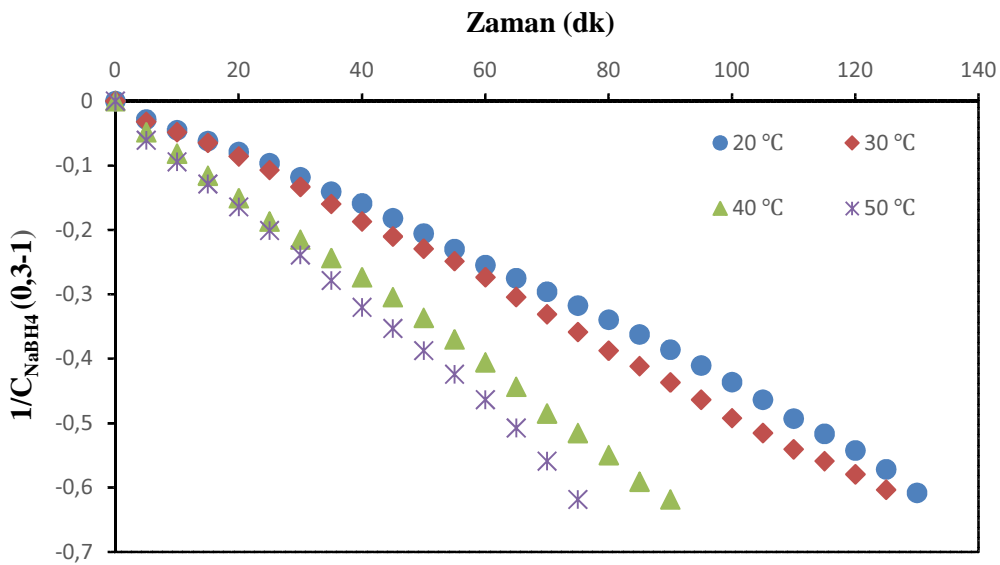
SiO<sub>2</sub> destekli-Ni(II)-Schiff Bazı kompleks katalizörlü Sodyum bor hidrürün n. dereceden hidroliz kinetiği aşağıdaki eşitliklerle tanımlanmıştır;

$$\frac{1}{C_{NaBH_4}^{n-1}} = (n-1)k.t + \frac{1}{C_{NaBH_4}^n} \quad (2)$$

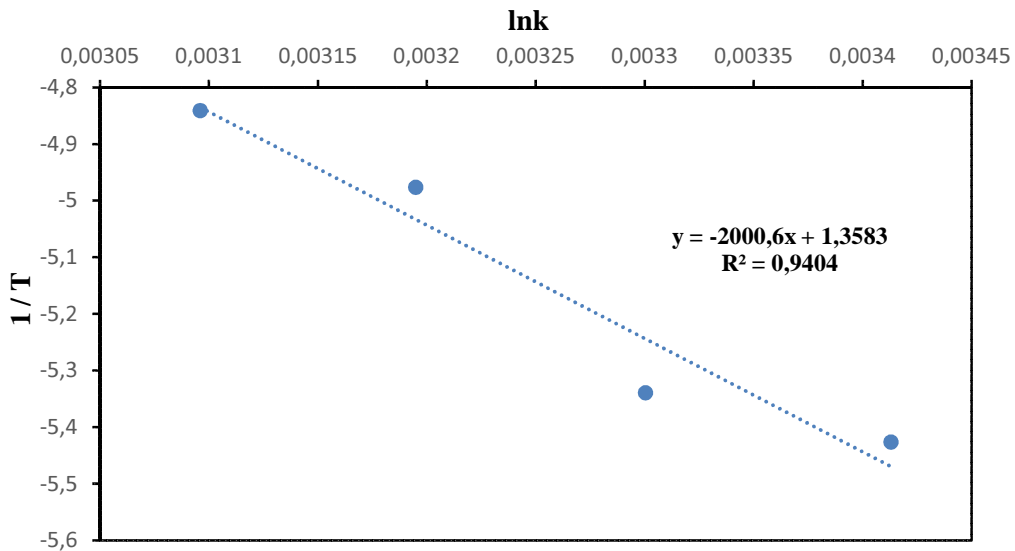
Denklem 2'da en uygun doğru denklemi veren n değeriyle doğruluk katsayısı ile tahmin edilir, ( $R^2$ ).  $\text{SiO}_2$  destekli-Ni(II)-Schiff Bazı kompleks katalizörlü sodyum bor hidrürün hidroliz reaksiyonunda n değeri 0,3 olarak hesaplanmıştır. Şekil 10'dan elde edilen hız sabitleri, Arrhenius denkleminden aktivasyon enerjisini hesaplamak için kullanılmıştır.

$$k=A \cdot \exp(-Ea/RT) \quad (3)$$

k, hidrojen üretim hızı olduğunda, A frekans faktörü, Ea aktivasyon enerjisi ( $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ), R gaz sabiti ( $8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}$ ) ve T çözelti sıcaklığıdır (K). Mutlak sıcaklığın tersinin ( $1/T$ ),  $\ln(k)$ 'a karşı grafiğinin çiziminden, Şekil 11'de verildiği gibi doğrusal bir çizgi elde edildi. Bu çalışmada 20-50 °C sıcaklık aralığında kompleks katalizör varlığında  $\text{NaBH}_4$  hidrolizi reaksiyonunun aktivasyon enerjisi (Ea) 16,633 kJ/mol olarak bulunmuştur.



Şekil 10. 20 °C, 30 °C, 40 °C ve 50 °C sıcaklık derecesinde n. dereceye dayalı lineer regresyon grafiği.



Şekil 11. n. derece reaksiyon moduna göre aktivasyon enerjisi (Ea) eşitliğine ait grafik.

#### 4. Sonuçlar

Silika destekli-Ni(II)-Schiff Bazı kompleks katalizörü varlığında gerçekleşen  $\text{NaBH}_4$ 'ün Hidroliz Reaksiyonunu için kullanılacak katalizör, daha önceki çalışmamızda sentezlenen [1] Ni(II)-Schiff Bazı Kompleksi,  $\text{SiO}_2$  üzerine tutturularak,  $\text{SiO}_2$  destekli Ni(II)-Schiff Bazı kompleksinin hazırlanmasıyla elde edildi. Yapılan çalışma  $\text{NaBH}_4$  konsantrasyonu, NaOH konsantrasyonu, sıcaklık, toplam  $\text{SiO}_2$  destekli Ni(II)-Schiff Bazı kompleks katalizörünün miktarı ve içerisindeki Ni(II)-Schiff Bazı kompleks yüzdesi gibi parametrelere bağlı olarak incelendi.

Bütün sonuçlar incelendiğinde, elde edilen tüm deneysel verilerin birbiriyle uyumlu olduğu gözlemlendi.  $\text{NaBH}_4$  hidroliz reaksiyonunda 15 mg  $\text{SiO}_2$  destekli-Ni(II)-Schiff Bazı kompleks katalizörü ve % 2  $\text{NaBH}_4$  içerisinde, 30 °C de, % 10 NaOH, % 5-Ni-Schiff Bazı kompleksi kullanılarak optimum koşullar sağlandı. Maksimum reaksiyon hızı 30 °C de 13005 mL  $\text{H}_2$  g<sup>-1</sup> kat. min<sup>-1</sup> olarak hesaplandı.  $\text{SiO}_2$  destekli-Ni(II)-Schiff Bazı kompleks katalizörü varlığında gerçekleşen  $\text{NaBH}_4$ 'ün Hidroliz reaksiyonunun aktivasyon enerjisi 16.633 kJ mol<sup>-1</sup> olarak bulundu.  $\text{NaBH}_4$ 'ün hidroliz reaksiyonuna ait maksimum reaksiyon hızları ( $R_0$ ) karşılaştırıldığında, saf nikel (0) katalizörü ve Nikel(II)-Schiff Bazı kompleks katalizörüne göre,  $\text{SiO}_2$  destekli-Ni(II)-Schiff Bazı kompleks katalizörünün maksimum reaksiyon hız ( $R_0$ ) değerini, sırasıyla 772 mL  $\text{H}_2$  g<sup>-1</sup> kat. dk<sup>-1</sup> ve 2240 mL  $\text{H}_2$  g<sup>-1</sup> kat. dk<sup>-1</sup> dan [1] 13005 mL  $\text{H}_2$  g<sup>-1</sup> kat. dk<sup>-1</sup> a yükselttiği gözlemlenmiştir. Tüm bu sonuçlar  $\text{SiO}_2$  destekli Ni(II)-Schiff Bazı kompleksinin, hidrojen üretimi için  $\text{NaBH}_4$  hidrolizinde oldukça etkili bir katalizör olduğunu göstermektedir.

#### Kaynaklar

- [1] Kilinc, D., Sahin, O., Saka, C., Investigation on salicylaldehyde-Ni complex catalyst as an alternative to increasing the performance of catalytic hydrolysis of sodium borohydride, **International Journal of Hydrogen Energy**, 42, 20625-20637 (2017).
- [2] Dicks, A.L., Hydrogen generation from natural gas for the fuel cell systems of tomorrow, **Journal of Power Sources**, 61, 113-124, (1996).
- [3] Kilinc, D., Saka, C., Sahin, O., Hydrogen generation from catalytic hydrolysis of sodium borohydride by a novel Co(II)-Cu(II) based complex catalyst, **Journal of Power Sources**, 217, 256-261, (2012).
- [4] Schuth, F., Bogdanovic, B., Felderhoff, M., Light metal hydrides and complex hydrides for hydrogen storage, **Chemical Communication** 20, 2249-2258, (2004).
- [5] Muir, S.S., Yao, X., Progress in sodium borohydride as a hydrogen storage material: development of hydrolysis catalysts and reaction systems, **International Journal of Hydrogen Energy**, 35, 5983-97, (2011).
- [6] Shang, Y., Chen, R., Hydrogen storage via the hydrolysis of  $\text{NaBH}_4$  basic solution: optimization of  $\text{NaBH}_4$  concentration, **Energy Fuels**, 20, 2142-2148, (2006).

- [7] Chew WM, Ayers OE, Murfree JA, Martignoni P. Solid propellants for generating hydrogen, **US patent no:** 4,061,512, (1977).
- [8] Kojima Y, Haga T. Recycling process of sodium metaborate to sodium borohydride, **International Journal of Hydrogen Energy**, 28, 9, 989–93, (2003).
- [9] Ay M, Midilli A, Dince I. Investigation of hydrogen production from boron compounds for pem fuel cells, **Journal of Power Sources** 157, 104–113, (2006).
- [10] Mazur DJ, Weinberg NL, Guibault LJ, Chin AA, Tomantschger K. One-step electrosynthesis of borohydride, **US patent application no:** 20050224365, (2005).
- [11] Minkina, V., Shabunya, S., Kalinin, V., Martynenko, V., Smirnova, A., Long-term stability of sodium borohydrides for hydrogen generation, **International Journal of Hydrogen Energy**, 33, 5629-5635, (2008).
- [12] Demirci, U.B., Akdim, O., Andrieux, J., Hannauer, J., Chamoun, R., Miele, P., Sodium borohydride hydrolysis as hydrogen generator: issues, state of the art and applicability upstream from a fuel cell, **Fuel Cells**, 10, 335-350, (2010).
- [13] Santos, D.M.F., Sequeira, C.A., Sodium borohydride as a fuel for the future, **Renewable Sustainable Energy Review**, 15, 3980-4001, (2011).
- [14] Kim, T., NaBH<sub>4</sub> (sodium borohydride) hydrogen generator with a volume-exchange fuel tank for small unmanned aerial vehicles powered by a PEM (proton exchange membrane), **Fuel Cell, Energy**, 69, 721-727, (2014).
- [15] Galli, S., De Francesco, M., Monteleone, G., Oronzio, R., Pozio, A., Development of a compact hydrogen generator from sodium borohydride, **International Journal of Hydrogen Energy**, 35, 7344-7349, (2010).
- [16] Kojima, Y., Suzuki, K., Fukumoto, K., Kawai, Y., Kimbara, M., Nakanishi, H., et al., Development of 10 kW-scale hydrogen generator using chemical hydride, **Journal of Power Sources**, 125, 22-26, (2004).
- [17] Zhang, J., Zheng, Y., Gore, J.P., Mudawar, I., Fisher, T.S., Sodium borohydride hydrogen generation system: part II: reactor modeling, **Journal of Power Sources**, 170, 150-159, (2007).
- [18] Shurtleff, K., Ladd, E., Patton, J., Brydon, C., Pearson, K., System for generating hydrogen from a chemical hydride, **United States Patent**, 7651542 B2-(2010).
- [19] Oronzio, R., Monteleone, G., Pozio, A., De Francesco, M., Galli, S., New reactor design for catalytic sodium borohydride hydrolysis, **International Journal of Hydrogen Energy**, 34, 455-460, (2009).
- [20] Amendola, S.C., Sharp-Goldman, S.L., Janjua, M.S., Kelly, M.T., Petillo, P.J., Binder, M., An ultrasafe hydrogen generator: aqueous, alkaline borohydride solutions and Ru catalyst, **Journal of Power Sources**, 85, 186-189, (2000).
- [21] Kong, V.C.Y., Foulkes, F.R., Kirk, D.W., Hinatsu, J.T., Development of hydrogen storage for fuel cell generators: Hydrogen generation using hydrolysis hydrides, **International Journal of Hydrogen Energy**, 24, 665–675, (1999).
- [22] Schlesinger, H.I., Brown, H.C., Finholt, A.E., Gilbreath, J.R., Hoekstra, H.R., Hyde, E.K., Sodium Borohydride, Its Hydrolysis and its Use as a Reducing Agent

- and in the Generation of Hydrogen, **Journal of American Chemical Society**, 75, 215–219, (1953).
- [23] Suda, S., Sun, Y. M., Liu, B. H., Zhou, Y., Morimitsu, S., Arai, K., Tsukamoto, N., Uchida, M., Candra, Y. & Li, Z. P., Catalytic generation of hydrogen by applying fluorinated-metal hydrides as catalysts, **Applied Physics A**, 72, 209-212, (2001).
- [24] Larichev, Y. V., Netskina, O. V., Komova, O. V., Simagina, V. I., Comparative XPS study of Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Rh/TiO<sub>2</sub> as catalysts for NaBH<sub>4</sub> hydrolysis, **International Journal of Hydrogen Energy**, 35, 6501–6507, (2010).
- [25] Dongyan, X., Huamin, Z., Wei, Y., Hydrogen generation from hydrolysis of alkaline sodium borohydride solution using Pt/ C, **Catalysis Communications**, 8, 1767-1771, (2007).
- [26] Li, Q., Chen, Y., Lee, D.J., Li, F., Kim, H., Preparation of Y-zeolite/ CoCl<sub>2</sub> doped PVDF composite nanofiber and its application in hydrogen production, **Energy**, 38, 144-150, (2012).
- [27] Sahin, O., Saka, C., Baytar, O., Hansu, F., Influence of plasma treatment on electrochemical activity of Ni (0)-based catalyst for hydrogen production by hydrolysis of NaBH<sub>4</sub>, **Journal of Power Sources**, 240, 729-735, (2013).
- [28] Sahin, O., Kilinc, D., Saka, C., Bimetallic Co–Ni based complex catalyst for hydrogen production by catalytic hydrolysis of sodium borohydride with an alternative approach, **Journal of Energy Institute**, 89, 617-626, (2016).
- [29] Walter, J.C., Zurawski, A., Montgomery, D., Thornburg, M., and Revankar, S., Sodium borohydride hydrolysis kinetics comparison for nickel, cobalt, and ruthenium boride catalysts, **Journal of Power Sources**, 179, 335–339, (2008).
- [30] Ulusoy, M., Sahin, O., Buyukgungor, O., Cetinkaya B., Imidazolium salicylaldimine frameworks for the preparation of tridentate N-heterocyclic carbene ligands, **Journal of Organomet Chemistry**, 693, 1895-1902, (2008).
- [31] Kurup, M.R.P., Varghese, B., Sithambaresan, M., Krishnan, S., Sheeja, S.R., Suresh, E., Synthesis, spectral characterization and crystal structure of copper (II) complexes of 2-benzoylpyridine-N4-phenylsemicarbazone, **Polyhedron**, 30, 70-78 (2011).

# Determination of environmental noise levels at central Balıkesir hospitals

Atilla MUTLU\*

Balıkesir University Faculty of Engineering  
Department of Environmental Engineering, Cagis Campus, Balıkesir

Geliş Tarihi (Received Date): 01.12.2017  
Kabul Tarihi (Accepted Date): 07.02.2018

## Abstract

*In this study, our goal was to determine of noise sources and emission levels from very sensitive environments, such as hospitals, at downtown of Balıkesir. It was also aimed to create noise pollution maps as the first time for those full-scale hospitals in Balıkesir by carrying out of this study. According to the study results, it was determined that the noise level in Balıkesir State Hospital (BSH), where is located closer to the city center, was higher than the noise levels in Atatürk State Hospital (ASH). In conclusion, the predicted noise values at BSH were higher about 9% (or approximately 7dBA) than the actual measured values. The modeling process was not performed at ASH, due to noise levels of ASH did not exceed the legal limits.*

**Keywords:** Balıkesir, CadnaA, hospitals, noise.

## Balıkesir şehir merkezindeki hastanelere ait çevresel gürültü seviyelerinin belirlenmesi

### Özet

*Bu çalışmada, Balıkesir'de bulunan hastanelerin maruz kaldığı gürültülere ait kaynak ve emisyon seviyelerinin belirlenmesi amaç edilmiştir. İl merkezinde ilk kez yapılan bu çalışma ile hassas yapılardan olan hastanelere ait gürültü kirliliği haritalarının oluşturulması amaçlanmaktadır. Ölçüm sonuçlarına göre şehir merkezine daha yakın olan Balıkesir Devlet Hastanesindeki (BDH) gürültü seviyesinin Atatürk Devlet Hastanesindeki (ADH) ölçümlere göre daha yüksek olduğu tespit edilmiştir. Sonuç olarak, BDH için modellenen gürültü seviyelerinin, gerçek ölçülen değerlerden yaklaşık*

\*Atilla Mutlu, amutlu@balikesir.edu.tr, <http://orcid.org/0000-0002-0777-0863>

*%9 (yaklaşık 7dbA) kadar yüksek olduğu tahmin edilmiştir. ADH'de ölçülmüş değerler yasal sınır değerleri aşmadığı için, bu yerde modelleme yapılmamıştır.*

**Anahtar kelimeler:** *Balikesir, CADnaA, hastaneler, gürültü.*

## 1. Introduction

It is known fact that environmental noise affects human health. Full-scaled hospitals where located in the city downtown are assessed within sensitive areas by the environmental noise regulations [1]. Therefore, hospitals are one of the most sensitive spots in terms of environmental noise. During the health service hours, traffic-related noise arises on the main streets. Patients and medical staff are adversely affected psychologically, biologically and physiologically due to existing environmental noise levels. This situation affects the quality of the health care services [2], [3], [4]. For this reason, it is necessary to identify sources of environmental noise emissions in which hospitals are exposed and it is also required to prepare environmental noise distribution maps in that sensitive areas [5], [6], [7].

In a previous study, correlations between air pollution and traffic related environmental noise levels were examined. As a result of the study, it was determined that there was a positive interaction between air pollution and environmental noise levels caused by traffic [8]. In another study, the noise level of the traffic was defined as the degree of impact. The net noise level from the source and the number of repetitions that occurred during the traffic activities were considered to be the main parameters of the environmental noise impact [9]. Another study reports that tires, which are the most important component of the running mechanism of the vehicles, should be produced in relevant qualities in order to reduce potential asphalt noise [10].

In this study, which was made for the first time in Balikesir downtown, it was aimed to determine the environmental noise levels that the hospitals were exposed during the service hours. It was also intended to prepare environmental noise distribution maps for those full-scaled hospitals.

## 2. Materials and methods

### 2.1. Study area

In this study, environmental noise level measurements were made at Balikesir State Hospital (BSH) and Atatürk State Hospital (ASH) in downtown Balikesir. Balikesir State Hospital has been serving since 1954 and has a capacity of 200 beds [11]. Ataturk State Hospital, has been serving since 1965 and has a capacity of 521 bed [12]. In the scope of the study, the first stage measurements were made at the main entrance where human and traffic activities are highly intensive (see Figure 1).



Figure 1. Balıkesir state hospital (a) and Atatürk state hospital (b).

### 2.2. Study plan and data collection

Measuring procedures for environmental noise levels were selected in order to represent daily activities. Sampling points were selected to characterize overall noise levels for those hospitals. For this reason, the main entrance area of each hospital was selected in this study. Rush hours were determined as morning hours (work starts, beginning of school and patient admission) and evening hours (work off, school day). Measurements were made, on Monday and Wednesdays at the BSH with 3 days a week; only on Fridays at ASH, between 07:30 AM - 6:00 PM. These specific days and time for sampling procedures were determined based on the official permissions from the hospital administrations.

In this study, noise data was collected by using standard (Verified to the IEC61672-1 Class 2) sound level meter (CEM DT-8852). The data collecting time interval was set and also recorded as one minute during the all measurements. Since the study period was limited for 3 months by officials, any seasonal comparisons were not performed on this study.

## 3. Results and discussions

### 3.1. Results of environmental noise measurement at hospitals

The measurement results of the study and the general descriptive statistical parameters of the obtained data are presented in Table.1 and Table.2.

Table 1. Environmental noise levels of Balıkesir state hospital.

Dates	Minimum	Maximum	Means	Std.Dev.
8 April	54.0	79.8	<b>65.9</b>	4.0
10 April	53.0	81.2	63.8	4.8
15 April	52.1	78.7	62.4	4.6
17 April	49.9	85.9	62.3	4.7
22 April	53.2	82.3	63.2	4.7
24 April	49.9	84.6	63.6	4.4



Table 2. (Continued).

29 April	42.5	78.4	57.7	5.4
1 May	43.2	78.7	58.2	5.9
6 May	42.5	78.0	58.5	5.5
8 May	53.5	83.1	62.8	4.2
13 May	48.4	88.6	62.2	5.9
15 May	49.6	80.8	61.6	5.0
20 May	50.7	79.5	62.4	4.5
22 May	48.5	83.0	62.3	4.7
27 May	50.9	79.3	61.9	4.7
29 May	51.0	83.5	<b>65.9</b>	5.1
3 June	53.0	82.1	63.0	4.7
5 June	42.9	78.4	59.0	5.5
10 June	48.7	83.5	62.3	4.5
12 June	49.20	80.40	61.2	5.0

As a result of the measurements that performed in BSH, a total of 21 individual measurements were conducted at the BSH's main entrance. The lowest environmental noise level during measurements was recorded as 42.5 dBA, while the highest level was recorded as 88.6 dBA in BSH. According to statistical analysis results, the morning noise levels were higher than evening noise levels in those collected 21 data sets. The results also show that mean noise levels of 8 April and 29 May exceeded the legal limits (65 dBA).

Daily environmental noise levels in ASH were also measured and the measurement results are presented in Table.2.

Table 2. Environmental noise levels of Atatürk state hospital (ASH).

Dates	Minimum	Maximum	Means	Std.Dev.
5 April	49.5	74.1	55.9	3.0
12 April	49.5	75.3	55.9	2.9
19 April	52.6	72.4	59.3	3.4
26 April	49.9	73.3	59.4	5.4
3 May	51.2	77.0	57.6	2.9
10 May	49.0	74.8	55.4	2.9
17 May	49.7	69.3	55.4	3.4
24 May	50.5	71.4	56.2	3.9
31 May	49.1	73.8	54.8	2.6
7 June	49.9	69.0	55.3	2.8
14 June	49.9	73.4	56.9	3.7

A total of 11 individual measurements were conducted at the ASH's main entrance. The lowest environmental noise level during measurements was recorded as 49 dBA, while the highest level was recorded as 77 dBA in ASH.

### **3.2. Modeling and mapping of environmental noise levels**

Nowadays, the first step to be taken for the environmental noise problem is to determine the current noise level and create noise level maps [13]. Noise maps are considered as a

way of numerically and visually expressing distributions of environmental noise from related sources [14]. In this method, the changes in the potential noise levels from physical factors in the environment are illustrated and also animated on a map. Noise mapping is done by including several preliminary information such as detailed map, road information and population density. Thus, the modeling program also needs certain information such as traffic (route) plans, vehicle numbers, vehicle speeds, vehicle types, road features as inputs are transferred to the noise map program in computer [15]. Vehicle numbers were determined by counting in real time at the intersection of each roads around the hospital. Also, vehicle speeds were gathered from the program by selecting type of the vehicles. The environmental noise levels, for a specific area, obtained from the noise maps are compared to the official limit values that are found in the legislation [16]. The current regulation, Environmental Noise Assessment and Management, states that the weighed noise limits in day time must not exceed 65 dBA for sensitive places such as hospitals [1].

In the second part of the study, environmental noise measurements were conducted at BSH (Balıkesir State Hospital), where local traffic activities are more intense, to ensure the validity of the modeling results. In order to determine noise levels that the BSH may be exposed, a total of 15 measurement points are selected around the hospital (Figure. 2).



Figure 2. Measurement points at BSH (Balıkesir state hospital).

A software named CadnaA (Computer Aided Noise Abatement, DataKustik, 2016) was used to visually express the change in environmental noise levels in study area [17]. In this program, the number of vehicles (normal and heavy vehicles) passing through the near streets, the coordinates of the hospital, all the transportation lines of the hospital area, the technical specifications (one way / two way, lane width) of the roads are used as input parameters. Also, details of receptors to figure out environmental noise levels of hospital has been exposed are indicated on the map. The modeled environmental noise distributions for BSH are presented in Figure 3.

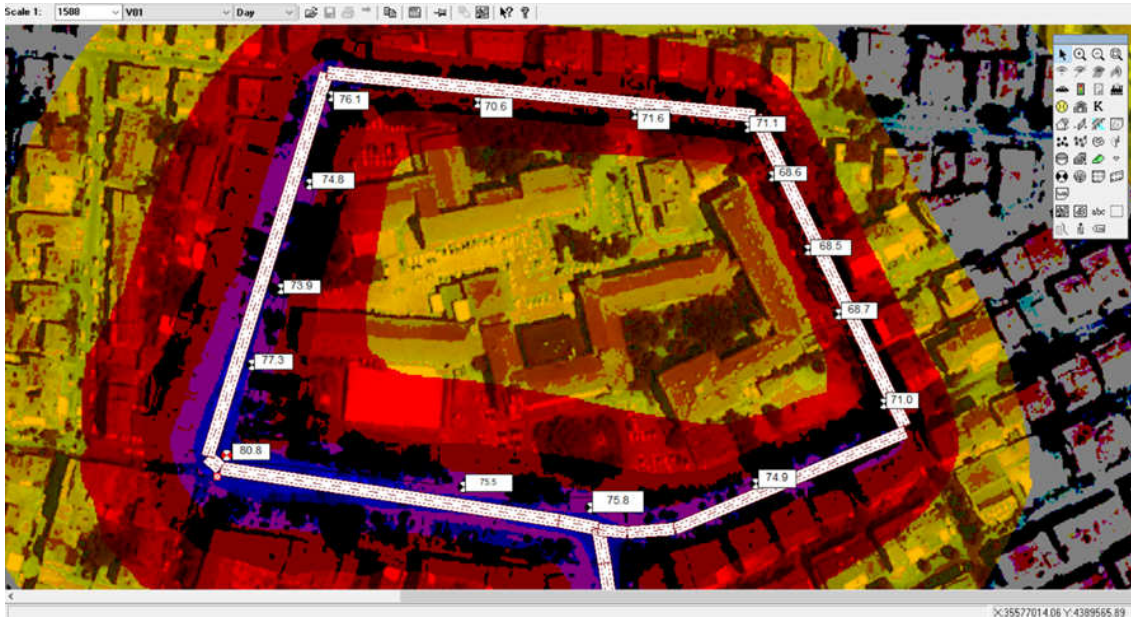


Figure 3. Environmental noise map of BSH.

After mapping, measurements were made at precisely specified receptor points in the model to investigate the validity of the predicted environmental noise levels. For this process, on-site measurements were held regularly on Mondays, Wednesdays and Fridays as three times a week. The overall results of the measurements are presented in Table 3.

Table 3. Environmental noise levels of Balikesir state hospital (BSH).

Measurement Points	Minimum	Maximum	Means	Std. Dev.
Point1	47.0	111	<u>68.7</u>	6.4
Point2	49.9	114.9	<u>68.2</u>	6.6
Point3	48.7	98.9	<u>67.4</u>	6.7
Point4	51	84.6	<u>66.7</u>	5.2
Point5	44.3	84.3	<u>68.3</u>	5.7
Point6	49.6	105.1	<u>66.6</u>	5.8
Point7	50.9	88.4	<u>65.2</u>	5.1
Point8	48.2	89.9	<u>65.6</u>	5.2
Point9	51.2	98.2	64.8	6.4
Point10	50.3	89.9	<u>66.2</u>	5.3
Point11	49.1	102.1	<u>64.1</u>	5.7
Point12	52.2	90.6	<u>66.1</u>	5.1
Point13	51.1	94.5	<u>66.4</u>	6.2
Point14	51.8	92.4	<u>68.0</u>	5.3
Point15	48.5	101.2	<u>67.7</u>	5.7

In the last part of the study, the modeled and also the measured environmental noise levels were compared and the results are presented in Figure 4. Generally, it is determined that the modeled values were higher than the measured values by about 9% (in other words about 7dB) in BSH. The difference might occur due to sensitivity of on-site measurements that may reflects more realistic (or valid) results if they compared with modeled results. According to modeling results, the highest modeled noise levels were predicted at the south-west corner location of the BSH. The highest modeled environmental noise level for BSH was estimated as 80.8 dBA. The south-west corner location has more traffic density than the other sampling point due to number of vehicles that passed and also traffic lights that causes noises during start and stops. The modeling process was not performed at ASH, because environmental noise levels in the Atatürk hospital did not exceed the legal limits.

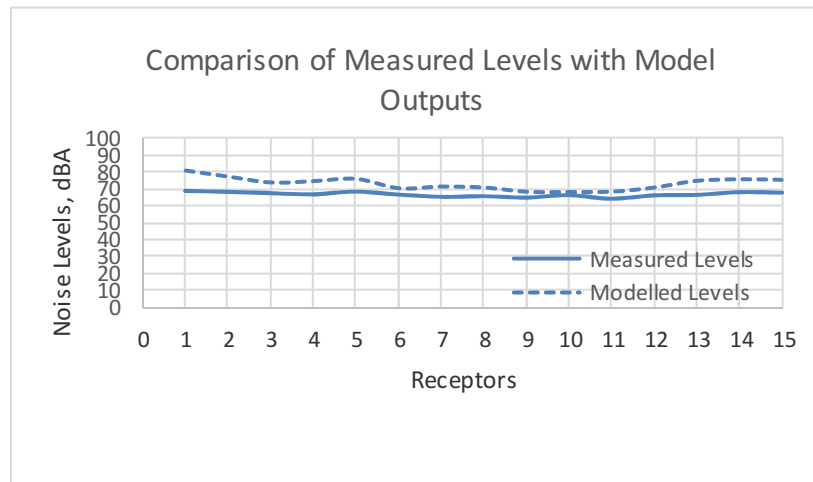


Figure 4. Measured and modeled environmental noise levels of BSH.

In a similar study in Greece stated that environmental noise levels were measured as 52.6 ( $\pm 8.2$  dBA) and 59 ( $\pm 2.2$  dBA), respectively, in two different hospitals [18]. It might be concluded that the measured noise levels at BSH (Balıkesir State Hospital) were about 10% higher than those measured hospitals in Greece. This difference may be occurred that due to the fact that our hospital had more traffic density.

#### 4. Conclusions

The following results were obtained as a result of the studies that carried out in full-scale hospitals in downtown Balıkesir City;

- ✓ The equivalent environmental noise levels in BSH (Balıkesir State Hospital) where is located in Downtown were found to be statistically higher than ASH (Atatürk State Hospital) which is located on the West side of the Downtown. The difference might occur due to highly heavy traffic activities around the BSH.
- ✓ The equivalent environmental noise levels of BSH were found to be higher in morning time than in other time periods for that hospital. In mornings, some traffic activities around the hospital may be reorganized by local officials, For instances, giving permission to enter hospital area only public transportation vehicles rather than private and commercial vehicles, by lessening stop and go

processes of the vehicles via eliminating traffic lights, by making one-way routes around the hospital area.

- ✓ It was determined that the equivalent environmental noise levels in the Atatürk hospital did not exceed the legal limits.
- ✓ When the measurement results are taken into consideration, it was determined that the level of environmental noise in BSH, which is located in the downtown, was higher than the environmental noise level in ASH. The main difference might occur due to highly heavy traffic activities and more patient acceptances in the BSH.
- ✓ As a result of the environmental noise levels obtained from the noise maps, it was understood that the values modeled in BSH, in general, were as high as about 9% (in other words about 7dBA) than the actual measured environmental noise levels. The difference might occur due to sensitivity of on-site measurements that may reflects more realistic (or valid) results if they compared with modeled results.
- ✓ There is a need to carry out more extended study in order to figure out not only traffic but also the other possible noise sources around the hospitals. The future study should be conveyed for longer period to determine whether any seasonal differences are exists.

### Acknowledgement

We would like to express our gratitude to the Balikesir University, the Ministry of Health and the Scientific and Technological Research Council of Turkey (TUBITAK 2209/A) for their support in order to complete this study.

### References

- [1] ÇGDYY, Ministry of Environment and Forestry, Environmental Noise Assessment and Management Regulation, 4 June (2010).
- [2] Suksaard, T., Sukasem, P., Tabucanoo, M., Aoi, 1., Shirai, K., and Tanaka, H., Road traffic noise prediction modeling Thailand, **Applied Acoustics**, 58(2), 123-130, (1999).
- [3] Pamanikabud, P. and Tharasawatpipat, C., Modeling of urban area stop-and-go traffic noise, **Journal of Transportation Engineering- Asce**, 125(2), 152-159, (1999).
- [4] Kumar, K. and Jain, V.K., Autoregressive integrated moving averages (ARIMA) modelling of a traffic noise time series, **Applied Acoustics**, 58(3), 283-294, (1999).
- [5] Harris, R., Cohn, L., and Knudson, S., Evaluation of the federal Highway Administration's Traffic Noise Model, **Journal of Transportation Engineering-Asce**, 126(6), 513-520, (2000).
- [6] Probst, B. and Huber., Calculation and assessment of traffic noise exposure, **Sound and Vibration**, 34(7), 16-20, (2000).
- [7] Baldemir, F. and Akbulut, A., Determination of Noise Level and Sources in Elazığ City Center, **F.Ü. Fen ve Mühendislik Bilimleri Dergisi**, 9(1), 1-16, (1997).
- [8] Clench, J., Bartonova, A., Klaboe, R. And Kolbenstvedt, M., Oslo traffic study-part 1: an integrated approach to assess the combined effects of noise and air pollution on annoyance, **Atmospheric Environment**, 34(27), 4727-4736, (2000).

- [9] Sato, T., Yano, T., Björkman, M., and Rylander, R., Road traffic noise annoyance in relation to average noise level, number of events and maximum noise level, **Journal of Sound and Vibration**, 223(5), 775- 784, (1999).
- [10] Herman, L.A., Analysis of strategies to control traffic noise at the source- Implications for policy makers, **Environmental and social effects of transportation**, 1626, 41-48, (1998).
- [11] Turkey Public Hospitals Authority (TKHK), [Online]. Available: <http://Balikesirdh.saglik.gov.tr>, (2016a)
- [12] Turkey Public Hospitals Authority (TKHK), [Online]. Available: <http://Balikesirataturkdh.saglik.gov.tr>, (2016b)
- [13] Nas, B., Road Traffic Noise Levels in Konya City Using Geographical Information Systems (GIS), **3. Coğrafi Bilgi Sistemleri Bilişim Günleri**, 6-9 October (2004).
- [14] Probst, W. and Huber,B., The Sound Power Level of Cities, **Sound and Vibration**, 37 (5), 14-17, (2003).
- [15] Bıçakçı, T., Environmental noise maps resulting from traffic and Cukurova University Campus sample, Master Thesis, Çukurova University, Adana, Turkey, (2003).
- [16] Kurra, S., **Environmental Noise and Management**, Bahçeşehir Üniversitesi Press, İstanbul, Turkey, (2009).
- [17] DataKustik,CadnaA (Computer Aided Noise Abatement), [Online]. Available: <http://www.datakustik.com/en/products/cadnaa/>, (2016)
- [18] Tsara, V., Nena, E., Serasli, E., Christaki, P., Vasileiadis, V. and Matamis, D., Noise Levels in Greek Hospitals, **Noise and Health**, 10(41), 110-112. DOI: 10.4103/1463-1741.44350, (2008).

# 4,4- bipyridin ve 2-amino-1,4-benzendikarboksilik asit tabanlı yeni bileşiğin sentezlenmesi ve hidrojen bağlı 3D polimerik yapısı

Görkem OYLUMLUOĞLU\*

Fizik Bölümü, Moleküler Nano-Malzeme Laboratuvarı, Muğla Sıtkı Kocman Üniversitesi, Muğla

Geliş Tarihi (Received Date): 23.01.2018

Kabul Tarihi (Accepted Date): 06.03.2018

## Özet

Yeni bileşik,  $[NH_2-BDC][4,4-bpy]$ , ( $NH_2-BDC = 2-amino-1,4-benzen dikarboksilik asit$ ,  $4,4-bipy = 4,4-bipiridin$ ) sentezlendi ve tek kristal X-ışını kırınım metodu ile karakterize edildi. Kristalin yapısal analizi bileşiğin monoklinik uzay grubu  $I 2/a$  ile kristallendiği ve asimetrik biriminin iki yarım  $2-amino-1,4-benzen dikarboksilik asit$  ve  $4,4-bipiridin$  molekülü içerdiğini ve yapıda  $1:1$  oranında kristal oluşturduğunu göstermektedir.  $NH_2-BDC$  molekülü simetri merkezi üzerinde yer alırken  $4,4-bipy$  molekülü iki katlı dönme ekseninde bulunmaktadır. Kristal yapıda, moleküller üç adet kuvvetli molekül içi ve moleküler arası  $O-H\cdots N$  ve  $O-H\cdots O$  hidrojen bağları ile bir arada tutunurlar ve 3D kristal yapısını oluşturur. Hidrojen bağlı polimerik ağ  $bc$  düzleminde paketlenir ve  $a$  eksenini boyunca istiflenir. Buna ek olarak, kristal  $C-H\cdots O$  tip zayıf hidrojen bağı ile daha kararlı hal alır. Kristal paketlenmesinde aromatik halkaların bir merkezden diğer merkeze  $3.740(2)$  Å uzaklığa sahip  $\pi-\pi$  etkileşmelerinin olduğu görülür. Sarı renkli azot pigmentlerinden olan  $[NH_2-BDC][4,4-bpy]$  bileşiği endüstriyel üretimde bir ara madde olarak kullanılabilir.

**Anahtar Kelimeler:** 2-amino-1 4-benzene dicarboxylic acid, 4,4-bipyridine, kristal yapı.

\* Görkem OYLUMLUOĞLU, gorkem@mu.edu.tr, <http://orcid.org/0000-0002-7398-4018>

# Synthesis and hydrogen bonded 3D polymeric structure of new compound based on 2-amino-1,4-benzene dicarboxylic acid and 4,4-bipyridine

## Abstract

*The new compound, [NH<sub>2</sub>-BDC][4,4-bpy], (NH<sub>2</sub>-BDC = 2-amino-1,4-benzene dicarboxylic acid, 4,4-bpy = 4,4-bipyridine) was synthesized and characterized by single crystal X-ray diffraction method. The crystal structure analysis indicates that complex crystallizes in the monoclinic space group I 2/a and its asymmetric unit of contains two half 2-amino-1,4-benzene dicarboxylic acid and 4,4-bipyridine molecules, which constitute a 1:1 co-crystal. The NH<sub>2</sub>-BDC molecule is situated on an inversion center while the 4,4-bpy molecule is situated on a twofold rotational axis. In the crystal structure, molecules are held together via three strong intramolecular and intermolecular O–H...N and O–H...O hydrogen bonds, resulting in 3D structure. This hydrogen-bonded polymeric network lies in the bc plane and stacks along the a axis. Furthermore, the crystal is stabilized by weak hydrogen bond of the C–H...O type. The crystal packing exhibits  $\pi$ – $\pi$  interactions between the aromatic rings with a centroid–centroid distance of 3.740(2) Å. The compound, [NH<sub>2</sub>-BDC][4,4-bpy], which is a yellow azo pigments can be used as an intermediate in industrial production.*

**Keywords:** 2-amino-1,4-benzene dicarboxylic acid, 4,4-bipyridine, crystal structure.

## 1. Giriş

Son yıllarda, karboksilik asitler gözenekli metal organik çerçeve yapılı bileşiklerin, senteziyle ilgili olarak büyük ilgi görmüştür. Organik bağlayıcı molekülünün çözümü içindeki davranış bilgisi, asidik karakter ve dolayısıyla sentez stratejisi hakkında önemli bilgiler sağlayabilir [1]. Sarı Pigment gibi sanayide kullanılan azot pigmentlerinin sentezinde 2-amino-1,4-benzene dicarboxylic acid sıklıkla kullanılmaktadır. Bu bileşikler, 1912 yılından bu yana bilinmektedir ve antitümör ilaçlarda reflü hastalığına karşı ilaçlarda pigmentlerin sentezlenmesinde polimerlerin hazırlanmasında ve paralel sentezlemelerde kullanıldığı gibi birçok araştırmaya da konu olmuştur [2]. Bununla birlikte bipyridin türevleri de polimerik koordinasyon bileşiklerinde genellikle bir bağlayıcı olarak yaygın kullanılan bir moleküldür [3]. Fonksiyonel Gruplarla birlikte birçok aromatik türün, kristal mühendisliği için uygun tektonlar sağlayan özel moleküler etkileşimler geliştirdiği bilinmektedir. Özellikle, aromatik karboksilik asit ve amino grupları, hidrojen bağı verici ve alıcıları olarak görev yapabilir ve hidrojen bağlarının yönünü yaklaşık moleküler düzlemde uzun tutabilir. Genellikle, bu tür hidrojen bağı etkileşimlerinin uzantısı, bir boyutlu makro moleküllere öncülük etmektedir. Kristal paketlenmesi etkileşimleri ele alındığında, bantlar veya iki boyutlu makro molekül katmanları üç boyutlu bir iskelete bağlanır. Fonksiyonel Organik Çerçeveler katıların tasarımında ve spesifik özelliklere sahip metal organik çerçeve yapılarında yaygın olarak kullanılır. 2-Aminobenzen-1,4-dikarboksilik asit, sistematik yapısal tasarımda metan depolamasında olası uygulamalarla birlikte metal organik çerçeveler için bir ligand olarak iyi bilinir [4, 5].



Yakın zamanda, araştırma grubumuz çeşitli aromatik amid-karboksilatlar içeren küçük organik moleküllerde hidrojen bağ etkileşimlerini çalışmıştır [6-8]. Yukarıda bahsedilen ilgi alanları ışığında ve daha önceki çalışmalarımızın devamı olarak yeni  $[\text{NH}_2\text{-BDC}][4,4\text{-bpy}]$ , ( $\text{NH}_2\text{-BDC}$  = 2-amino-1,4-benzen dikarboksilik asit, 4,4-bipy = 4,4-bipiridin) bileşiği sentezlendi ve tek kristal X-ışını kırınım metodu ile karakterize edildi. Ayrıca kristal yapıdaki molekül içi ve moleküler arası  $\text{O-H}\cdots\text{N}$ ,  $\text{O-H}\cdots\text{O}$ ,  $\text{C-H}\cdots\text{O}$  hidrojen bağları ve  $\pi\text{-}\pi$  etkileşimleri incelendi.

## 2. Materyal ve metot

Deneyde kullanılan kimyasal maddeler Merck, Fluka, ve Sigma-Aldrich firmalarından ticari olarak alınmıştır ve herhangi bir saflaştırma işlemi uygulamadan kullanılmıştır. Kompleksin element analizi LECO marka cihaz ve Tek kristal X-ışınları analizi Oxford Diffraction Xcalibur-3 X-ışınları Tek Kristal Difraktometre cihazı ile  $\text{Mo-K}\alpha$  ışını kullanılarak oda sıcaklığında ölçülmüştür [9]. Bileşiğin kristal yapısı, direk yöntem kullanılarak SHELXS programı ile OLEX2 de çözüldü [10, 11]. Hidrojen dışındaki bütün atomlar anizotropik yer değiştirme parametresi olarak tanımlandı ve konumsal kısıtlama olmaksızın revize edildi. Hidrojen atomları ideal bir şekilde konumlandırılarak izotropik yer değiştirme parametresi kendilerine bağlı olan karbon atomlarının  $U_{\text{equiv}}$  nın 1,2 katına sınırlandırıldı. Moleküller arası  $\pi$  etkileşimleri ise detaylı bir şekilde PLATON 1.17 programı ile hesaplandı [12].

### 2.1. Bileşiğin sentezi

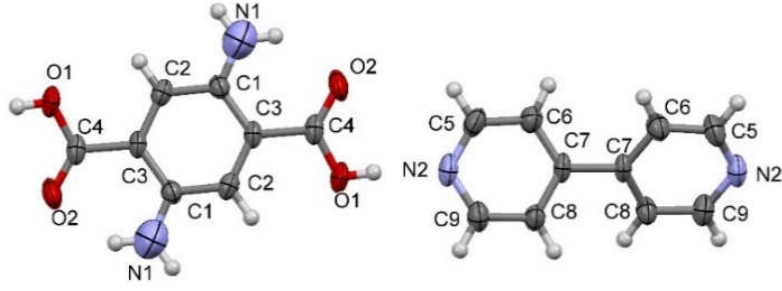
2-amino-1,4-benzen dikarboksilik asit (1 mmol) ve 4,4'- bipiridin (1 mmol), 20 ml  $\text{H}_2\text{O}/\text{DMF}$  çözeltilinde kaynama noktasına kadar ısıtılarak çözülmüş ve bu çözeltiliye 5 ml NaOH eklenerek pH: 4.11 değerine yükseltilerek, çözeltili 20 dakika daha manyetik karıştırıcı ile karıştırılmıştır. Elde edilen çözeltili daha sonra teflon kaplı bir otoklava (basıncılı kap) aktarılmıştır. Reaktör, oda sıcaklığından  $120\text{ }^\circ\text{C}$  dereceye kadar 12 saatte ısıtılıp, 50 saat  $120\text{ }^\circ\text{C}$  sıcaklıkta tutulup ve 24 saatte oda sıcaklığına düşecek şekilde programlanan etüve yerleştirilmiştir. Çözeltili yaklaşık iki hafta boyunca oda sıcaklığında bekletilmiş ve sarı renkli tek kristaller süzme kâğıdıyla ayrıştırılmıştır.

Verim % 80. Teorik element analizi (%) ( $\text{C}_8\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_4$ )( $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2$ ): C 61.36, H 4.58, N 15.9; Deneysel element analizi (%): C 61.21, H 4.57, N 15.8.

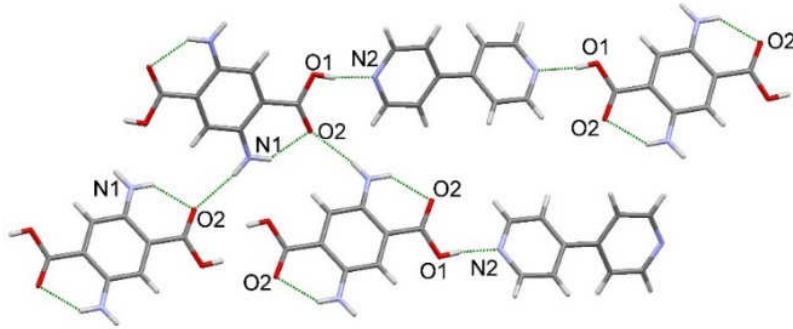
## 3. Bulgular

### 3.1. Kristal yapı analizi

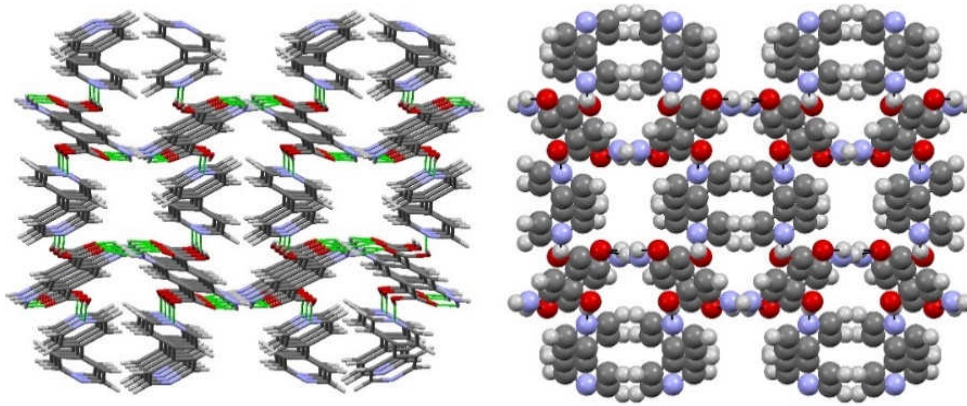
$[\text{NH}_2\text{-BDC}][4,4\text{-bpy}]$  bileşiğine ait kristalografik bilgiler Tablo 1'de, bağ uzunlukları ve bağ açıları ise Tablo 2'de, Hidrojen bağları ve  $\pi\text{-}\pi$  etkileşimleri ise Tablo 3'de verilmektedir. Bileşiğin moleküler yapısının görünümü Şekil 1'de, molekül içi ve moleküller arası  $\text{O-H}\cdots\text{N}$ ,  $\text{O-H}\cdots\text{O}$  hidrojen bağlarının görünümü Şekil 2'de, üç boyutta paketlenmiş görünümü Şekil 3'de ve kristal yapıdaki aromatik halkalar arasındaki  $\pi\text{-}\pi$  etkileşimleri ise Şekil 4 de verilmektedir.



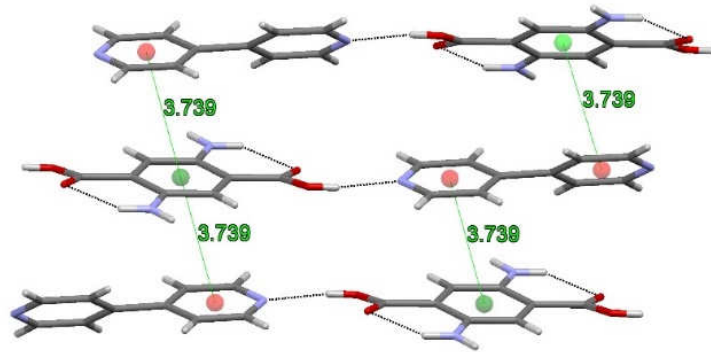
Şekil 1. Bileşiğin moleküler yapısı.



Şekil 2. Bileşikteki molekül içi ve moleküller arası O-H...N ve O-H...O hidrojen bağlarının görünümü.



Şekil 3. Bileşikteki moleküllerin bc ekseninde üç boyutta (3D) paketlenmiş görünümü.



Şekil 4. Kristal yapıdaki  $\pi$ - $\pi$  etkileşmesinin görünüşü.

Tablo 1. Moleküle ait kristalografik bilgiler ve deneysel veriler.

CCDC No	1817340
Molekülün Kapalı Formülü	C <sub>8</sub> H <sub>8</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> C <sub>10</sub> H <sub>8</sub> N <sub>2</sub>
Molekülün Ağırlığı (g mol <sup>-1</sup> )	352.35
Kristal Sistemi, Uzay Grubu	Monoklinik, I2/a
Sıcaklık (K)	293
Birim Hücre Parametreleri <i>a</i> , <i>b</i> , <i>c</i> (Å)	9.2735 (9), 11.2218 (16), 15.2777 (17)
β (°)	95.842 (10)
Birim Hücre Hacmi (Å <sup>3</sup> )	1581.6 (3)
Birim Hücredeki Molekül Sayısı	4
μ (mm <sup>-1</sup> )	0.11
Ölçülen Yansımalar	2623
Bağımsız Yansımalar	1608
Gözlenen Yansımalar Sayıları	1156 [ <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> )]
<i>R</i> <sub>int</sub>	0.014
<i>R</i> [ <i>F</i> <sup>2</sup> > 2σ( <i>F</i> <sup>2</sup> )], <i>wR</i> ( <i>F</i> <sup>2</sup> ), <i>S</i>	0.095, 0.303, 1.12
İncelenen Parametre Sayısı	1608
Δρ <sub>max</sub> , Δρ <sub>min</sub> (e Å <sup>-3</sup> )	0.41, -0.63

Tablo 2. Seçilen geometrik parametreler (Å, °).

O2—C4	1.207 (5)	C7—C7 <sup>ii</sup>	1.482 (6)
O1—C4	1.311 (5)	C7—C8	1.389 (5)
N2—C9	1.332 (6)	C7—C6	1.379 (5)
N2—C5	1.320 (6)	C1—C2	1.388 (5)
C3—C4	1.487 (5)	C1—N1	1.255 (8)
C3—C1 <sup>i</sup>	1.403 (5)	C8—C9	1.379 (5)
C3—C2	1.380 (5)	C6—C5	1.383 (6)
C5—N2—C9	117.6 (3)	O1—C4—C3	113.4 (4)
C1 <sup>i</sup> —C3—C4	120.2 (3)	C2—C1—C3 <sup>i</sup>	119.3 (4)
C2—C3—C4	120.4 (3)	N1—C1—C3 <sup>i</sup>	121.0 (4)
C2—C3—C1 <sup>i</sup>	119.4 (3)	N1—C1—C2	119.7 (4)
C8—C7—C7 <sup>ii</sup>	120.1 (2)	C3—C2—C1	121.3 (3)
C6—C7—C7 <sup>ii</sup>	122.3 (3)	C9—C8—C7	119.0 (4)
C6—C7—C8	117.6 (3)	N2—C9—C8	123.2 (4)
O2—C4—O1	123.3 (3)	C7—C6—C5	119.3 (4)
O2—C4—C3	123.3 (4)	N2—C5—C6	123.3 (4)
C3 <sup>i</sup> —C1—C2—C3	-0.5 (6)	C1 <sup>i</sup> —C3—C2—C1	0.5 (6)
C7 <sup>ii</sup> —C7—C8—C9	-179.1 (4)	C2—C3—C4—O2	-170.5 (4)
C7 <sup>ii</sup> —C7—C6—C5	178.2 (4)	C2—C3—C4—O1	10.8 (5)
C7—C8—C9—N2	0.9 (6)	C8—C7—C6—C5	-0.4 (6)
C7—C6—C5—N2	0.9 (7)	C9—N2—C5—C6	-0.5 (7)
C4—C3—C2—C1	-179.6 (3)	C6—C7—C8—C9	-0.4 (6)
C1 <sup>i</sup> —C3—C4—O2	9.4 (6)	C5—N2—C9—C8	-0.4 (7)
C1 <sup>i</sup> —C3—C4—O1	-169.3 (4)	N1—C1—C2—C3	-178.7 (5)

*Simetri kodları: (i) -x+3/2, -y+1/2, -z+3/2; (ii) -x-1/2, y, -z+1.*

Bileşik monoklinik kristal sistemi I2/a uzay grubunda kristalleşmiştir. Bileşiğin asimetrik birimi, 1: 1 oranında iki yarım 2-amino-1,4-benzen dikarboksilik asit ve 4,4-bipiridin moleküllerini içerir. 2-amino-1,4-benzen dikarboksilik asit molekülü simetri merkezinde yer almaktadır. Karboksil gruplarının merkezi altı elemanlı halkası düzlemseldir [en iyi düzlemden ortalama sapma: 0.001 (1) Å] ve karboksil grupları, benzen halka düzlemi arasındaki dihedral açı 10.71 (1) ° dir. 4,4'-bipiridin molekülü iki katlı dönme eksenini üzerinde bulunur ve iki piridin halkası 38.1 (1) ° lik bir dihedral açı oluşturur. Tüm bağ uzunlukları ve bağ açıları benzer daha önceden rapor edilen bileşiklerle iyi bir uyum içindedir (Tablo 2) [1-6]. Kristal yapıda, moleküller 3 adet güçlü molekül içi ve moleküller arası O–H...N, O–H...O hidrojen bağları ile bir arada tutulur (Şekil 2). Bu hidrojen-bağlı polimerik ağ *bc* düzleminde bulunur ve *a* eksen boyunca istiflenerek üç boyutlu yapıyı (3D) oluşturur (Şekil 3). Ayrıca, kristal C–H...O zayıf hidrojen bağı ile daha kararlı hal alır. Kristal yapı paketlenmesinde, aromatik halkaların merkezleri arasında 3.740 (2) Å' luk merkez-merkez mesafesi ile  $\pi$ - $\pi$  etkileşimleri de gözlenmektedir (Şekil 4).

Tablo 3. Hidrojen bağları (Å, °), Cg-Cg mesafeleri ile kısa halka etkileşimleri.

D–H...A*	D–H	H...A	D...A	D–H...A	Symmetry Code
O1–H1...N2	0.82	1.84	2.648(4)	168	
N1–H1A...O2	0.86	2.12	2.972(7)	171	1-x,1/2+y,3/2-z
N1–H1B...O2	0.86	1.94	2.618(7)	135	3/2-x,1/2-y,3/2-z
C2–H2...O1	0.93	2.39	2.715(5)	100	
Cg(I)...Cg(J)					
Cg(1)...Cg(2)			3.739(2)		1+x,y,z
Cg(1)...Cg(2)			3.739(2)		1/2-x,1/2-y,3/2-z
Cg(2)...Cg(1)			3.739(2)		-1+x,y,z
Cg(2)...Cg(1)			3.739(2)		1/2-x,1/2-y,3/2-z

D: Verici, A: Alıcı, Cg(I): Düzlem numarası I (halka numarası () içinde yukarıda),  
Cg(1): C2-C3-C3-C1a-C2a-C3a, Cg(2): N2-C5-C6-C7-C8-C9

## 5. Tartışma ve sonuç

Hidrotermal yöntem kullanılarak, [NH<sub>2</sub>-BDC][4,4-bpy], (NH<sub>2</sub>-BDC = 2-amino-1,4-benzen dikarboksilik asit, 4,4-bipy = 4,4-bipiridin) bileşiği sentezlenmiştir. Sentezlenen yeni bileşik, Tek kristal X-ışını kırınımı tekniği ile yapısal olarak karakterize edilmiştir. Kristal paketlenmesinde aromatik halkaların bir merkezden diğer merkeze  $\pi$ - $\pi$  etkileşmelerinin olduğu görülmüştür. Sarı renkli azot pigmentlerinden olan [NH<sub>2</sub>-BDC][4,4-bpy] bileşiği endüstriyel üretimde ve sanayide bir ara madde olarak kullanılabilir.

## 4. Ek veriler

Bu makalede verilen kristalografik veriler, Cambridge Crystallographic Data Centre'da depolanmış olup talep üzerine, (The Director, CCDC, 12 Union Road, Cambridge, CB2 1EZ, UK; e-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk; www: <http://www.ccdc.cam.ac.uk>; fax: +44 1223 336033) CCDC 1817340 No.lu depolama numarası ile ücretsiz olarak temin edilebilir.

## Teşekkür

Tek Kristal X-ışınları ölçümleri için Dokuz Eylül Üniversitesi Fen Fakültesi Fizik bölümüne ve Yrd. Doç. Dr. Muhittin AYGÜN'e teşekkür ederim.

## Kaynaklar

- [1] Loos, S., Seichter, W., Weber, E. ve Mertens, F., 2-Aminoterephthalic acid N,N-Dimethylformamide disolvate, **Acta Crystallographica Section E**, E68, 2501-2508, (2012).
- [2] Brüning, J., Bats, J.W. ve Schmidt, M.U., 2-Aminoterephthalic acid dimethyl ester, **Acta Crystallographica Section E**, E65, 2468-2469, (2009).
- [3] Zhang, W.X., Liao, P.Q., Lin, R.B., Wei, Y.S., Zeng, M.H. ve Chen, X.M., Metal cluster-based functional porous coordination polymers, **Coordination Chemistry Reviews**, 293-294, 263-268, (2015).
- [4] Yabing, H., Wei, Z., Guodong, Q. ve Banglin, C., Methane storage in metal-organic frameworks, **Chemical Society Reviews**, 43, 5657, (2014).
- [5] Qiu, S.L. ve Zhu, G.S., Molecular engineering for synthesizing novel structures of metal-organic frameworks with multifunctional properties, **Coordination Chemistry Reviews**, 253, 2891-2911, (2009).
- [6] Sen, I., Kara, H. ve Azizoglu, A., Substituent effects on hydrogen bonding of aromatic amide-carboxylate, **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, 167, 50-58, (2016).
- [7] Coban, M.B., Kocak, C., Kara, H., Aygun, M. ve Amjad, A., Magnetic properties and sensitized visible and NIR luminescence of Dy-III and Eu-III coordination polymers by energy transfer antenna ligands, **Molecular Crystals and Liquid Crystals**, 648, 202-215, (2017).
- [8] Coban, M.B., Amjad, A., Kara, H. ve Aygun, M., Sensitization of Ho-III and Sm-III luminescence by efficient energy transfer from antenna ligands: Magnetic, visible and NIR photoluminescence properties of Gd-III, Ho-III and Sm-III coordination polymers, **Inorganica Chimica Acta**, 455, 25-33, (2017).
- [9] SMART, Copyright 1989-1999, Bruker AXS, Madison, WI, USA; SAINT, Bruker AXS, Madison, WI, USA.
- [10] Sheldrick, G.M., A short history of SHELX, **Acta Crystallographica Section A Foundations and Advances**, 64, 112-122, (2008).
- [11] Dolomanov, O.V., Bourhis, L.J., Gildea, R.J., Howard, J.A.K. ve Puschmann, H., OLEX2: A complete structure solution, refinement and analysis program, **Journal of Applied Crystallography**, 42, 339-341, (2009).
- [12] Spek, A.L., Structure validation in chemical crystallography, **Acta Crystallographica Section D Biological Crystallography**, 65, 148-155, (2009).

# New 1,3,4-thiadiazole compounds: synthesis, spectroscopic characterisation and theoretical analyses based on DFT calculations

Muhammet Serdar ÇAVUŞ<sup>1,\*</sup>, Halit MUĞLU<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Kastamonu University, Faculty of Engineering and Architecture, Department of Biomedical Engineering, Kuzeykent Campus, Kastamonu.

<sup>2</sup> Kastamonu University, Faculty of Art and Science Department of Chemistry, Kuzeykent Campus, Kastamonu.

Geliş Tarihi (Recived Date): 23.11.2017

Kabul Tarihi (Accepted Date): 17.01.2018

## Abstract

*In this study, four novel 1,3,4-thiadiazole compounds, derived from  $\alpha$ -methyl cinnamic acid, were synthesised. The structural elucidation was carried out using UV-Vis, FT-IR, <sup>1</sup>H-NMR and <sup>13</sup>C-NMR spectroscopy. In addition, the chemical and electronic properties of the compounds as well as UV-Vis, IR and NMR analyses were theoretically performed using the density functional theory (DFT). Based on the frontier molecular orbital (FMO) energies of the compounds, which were obtained from different methods and basis sets, some chemical reactivity parameters and their relationship with the methods were analysed. Theoretical calculations were compared with the experimental results. The electronegative substituents Cl and NO<sub>2</sub> reduced the HOMO–LUMO energy gap ( $\Delta E$ ), and the ones caused a bathochromic shift in the UV absorption wavelength. The Pearson correlation coefficients between the experimental and theoretical IR and <sup>13</sup>C NMR results were approximately  $R = 0.99$ . It was seen that, the chemical shift of hydrogen bound to an electronegative nitrogen atom was affected by intramolecular hydrogen bond interactions.*

**Keywords:** 1,3,4-thiadiazoles,  $\alpha$ -methyl cinnamic acid, computational chemistry, density functional theory.

---

\* Muhammet Serdar ÇAVUŞ, mserdarcavus@kastamonu.edu.tr, <http://orcid.org/0000-0002-3721-0883>  
Halit MUĞLU, hmuglu@kastamonu.edu.tr, <http://orcid.org/0000-0001-8306-2378>

# Yeni 1,3,4-tiadiazol bileşikleri: sentez, spektroskopik karakterizasyon ve DFT hesaplamalarına dayanan teorik analizler

## Özet

*Bu çalışmada,  $\alpha$ -metil sinnamik asitten türetilen dört yeni 1,3,4-tiadiazol bileşiği sentezlendi. Bileşiklerin yapısal özellikleri UV-Vis, FT-IR,  $^1\text{H}$ -NMR ve  $^{13}\text{C}$ -NMR spektroskopisi kullanılarak incelendi. Buna ek olarak, bileşiklerin kimyasal ve elektronik özelliklerinin yanı sıra UV-Vis, IR ve NMR analizleri teorik olarak yoğunluk fonksiyonel teorisi (DFT) kullanılarak gerçekleştirildi. Farklı yöntemler ve baz setleri kullanılarak elde edilen, bileşiklerin sınır moleküler orbital (FMO) enerjilerine dayanılarak, bazı kimyasal reaksiyon parametreleri ve bunların kullanılan yöntemlerle ilişkisi analiz edildi. Teorik hesaplamalar deney sonuçları ile karşılaştırıldı. Elektronegatif Cl ve NO<sub>2</sub> süstitüentlerinin HOMO-LUMO enerji aralığını ( $\Delta E$ ) düşürdüğü ve UV-absorbsiyon dalga boyunda bir batokromik kaymaya neden olduğu gözlemlendi. Deneysel ve teorik IR ve  $^{13}\text{C}$  NMR sonuçları arasındaki Pearson korelasyon katsayıları yaklaşık olarak  $R = 0.99$  olarak hesaplandı. Elektronegatif azot atomuna bağlı hidrojenin kimyasal kaymasının, molekül içi hidrojen bağı etkileşimlerinden etkilendiği gözlemlendi.*

**Anahtar kelimeler:** 1,3,4-tiadiazol,  $\alpha$ -metil sinnamik asit, hesaplamalı kimya, yoğunluk fonksiyonel teorisi.

## 1. Introduction

Heterocyclic compounds have great importance in many fields such as organic, pharmaceutical and biochemistry. One of the most important compounds in this field, i.e., 1,3,4-thiadiazole derivatives, are five-membered heterocyclic compounds containing one sulfur and two nitrogen atoms [1]. These derivatives are used in a wide variety of fields such as the pharmaceutical industry, materials science and organic synthesis [2]. Recently, a great variety of 1,3,4-thiadiazoles, to which aromatic moieties with different substituents are attached, have been intensively investigated. In the analytical, biological and pharmaceutical fields, these derivatives are the most interesting isomeric form of the thiadiazole compounds [3,4]. The N=C-S moiety in the thiadiazole ring results in numerous biological and pharmaceutical activities such as anti-glaucoma, anti-inflammatory, anti-tumour, anti-ulcer, anti-bacterial, anti-viral, analgesic, anti-epileptic, anti-fungal and radio-protective properties. Furthermore, the aromaticity of the thiadiazoles contributes to a decreased toxicity and an improved durability in the living organism [5]. Many methods have been described for the synthesis of 1,3,4-thiadiazole compounds, where the most common starting materials are as follows: thiosemicarbazites, thiocarbazides, dithiocarbazates, thioacylhydrazines, acylhydrazines and bitolyure derivatives [6-14]. Furthermore, some of the properties of thiadiazole and its derivatives have been successfully studied using quantum mechanical calculations [15-20]. In this study, four new 1,3,4-thiadiazole compounds were synthesised and the structures of the compounds were elucidated using a variety of spectroscopic methods (FT-IR,  $^1\text{H}$  NMR and UV-Vis). In addition to the synthesis and structural elucidation, the UV, IR and NMR spectra and the frontier molecular orbitals (FMO) characteristics of the compounds were theoretically examined to support the

experimental studies. Particularly, the molecular and electronic properties as well as the UV-Vis absorption domains, IR vibration frequencies and NMR peak values were theoretically calculated and analysed.

## 2. Methods

### 2.1. Synthesis

#### 5-(1-Methyl-2-phenylethenyl)-N-[2',4'-dichlorophenyl]-1,3,4-thiadiazol-2-amine (I)

The general method for the synthesis of the 1,3,4-thiadiazole derivatives was as follows.  $\alpha$ -Methyl cinnamic acid (n mol) and the corresponding N-substituted-phenylthiosemicarbazide derivatives (n mol) were placed into a refrigerator, and then phosphorous oxychloride (3n mol) was added drop-wise to the cold mixture while stirring and the reflux was continued for two hours. Once the reaction was complete, the reaction flask was cooled to the room temperature and the crude product was added to ice-cold water while stirring. This mixture was neutralised with an ammonia solution. The precipitated product was filtrated, washed with water and crystallised using different solvents such as ethanol and tetrahydrofuran (THF). The spectral data of the compounds are summarised in Tables 1–4.

Yield%: (%76), M.P.: 160 °C; **FT-IR** ( $\text{cm}^{-1}$ )  $\nu_{\text{maks}}$ : 3285.01 (-NH stretching), 1495.65 (-NH bending), 3055.61 (aromatic C-H), 2961.91, 2918.67 (aliphatic C-H), 1597.51 (C=N thiadiazole), 1610 (C=C) 698.56 (C-S-C):  **$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz, DMSO- $d_6$ , 25 °C)  $\delta$  (ppm)**: 2.47 (s, 3H -CH<sub>3</sub>), 7.25-7.46 (8H, aromatic), 8.40 (g, -NH), 7,11 (s, 1H, ethylenic);  **$^{13}\text{C-NMR}$  (DMSO- $d_6$ , 25 °C)  $\delta$  (ppm)**: (in order of C1-C17), 135.94, 129.19, 127.98, 128.47, 127.98, 129.19, 119.74, 122.79, 15.92, 162.90, 163.77, 129.46, 135.23, 136.19, 135.23, 128.21, 129.40. **Elemental analysis**: Anal. Calcd. for C<sub>17</sub>H<sub>13</sub>Cl<sub>2</sub>N<sub>3</sub>S: C, 56.36; H, 3.62; N, 11.60 (%). Found: C, 58.03; H, 3.44; N, 11.23 (%). The synthetic route and general structure of the molecules are illustrated Figure 1.

#### 5-(1-Methyl-2-phenylethenyl)-N-[4'-nitrophenyl]-1,3,4-Thiadiazol-2-amine (II)

Yield%: (%67), M.P.: 166 °C **FT-IR** ( $\text{cm}^{-1}$ )  $\nu_{\text{maks}}$ : 3218.45 (-NH, stretching), 1495.63 (-NH, bending), 3044.94 (aromatic C-H), 2981.48, 2903.17, 2811.16 (aliphatic C-H), 1597.99 (C=N thiadiazole), 1626.58 (C=C) 709.96 (C-S-C):  **$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz, DMSO- $d_6$ , 25 °C)  $\delta$  (ppm)**: 2.51 (s, 3H -CH<sub>3</sub>), 7.34-8.27 (9H, aromatic), 11.28 (g, -NH), 7.22 (s, 1H, ethylenic);  **$^{13}\text{C-NMR}$  (DMSO- $d_6$ , 25 °C)  $\delta$  (ppm)**: (in order of C1-C17), 136.21, 134.26, 129.26, 129.92, 129.26, 134.26, 125.98, 128.93, 16.13, 162.74, 163.83, 146.67, 117.54, 128.41, 141.37, 128.41, 117.54. **Elemental analysis**: Anal. Calcd. for C<sub>17</sub>H<sub>14</sub>N<sub>4</sub>O<sub>2</sub>S: C, 60.34; H, 4.17; N, 16.56 (%). Found: C, 58.91; H, 3.87; N, 15.38 (%).

#### 5-(1-Methyl-2-phenylethenyl)-N-[phenylmethyl]-1,3,4-Thiadiazol-2-amine (III)

Yield%: (% 63), M.P.: 217 °C **FT-IR** ( $\text{cm}^{-1}$ )  $\nu_{\text{maks}}$ : 3191.26 (-NH stretching), 1491.69 (-NH, bending), 3078.51 (aromatic C-H), 2981.71, 2964.53, 2869.72 (aliphatic C-H), 1572.37 (C=N thiadiazole), 1601.00 (C=C) 693.70 (C-S-C):  **$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz, DMSO- $d_6$ , 25 °C)  $\delta$  (ppm)**: 2.40 (s, 3H -CH<sub>3</sub>) 4.58 (s, 2H -CH<sub>2</sub>-), 7.29-7.41 (10H, aromatic), 9.01 (g, -NH), 6.96 (s, 1H, ethylenic);  **$^{13}\text{C-NMR}$  (DMSO- $d_6$ , 25 °C)  $\delta$  (ppm)**: (in order of C1-C18), 136.33, 130.05, 127.78, 129.31, 127.78, 130.05, 127.56, 132.47, 15.83, 161.93, 169.01, 137.01, 128.86, 128.36,



127.99, 128.36, 128.86, 50.68. **Elemental analysis:** Anal. Calcd. for C<sub>18</sub>H<sub>17</sub>N<sub>3</sub>S: C, 70.33; H, 5.57; N, 13.67 (%). Found: C, 68.58; H, 5.43; N, 12.85 (%).

*5-(1-Methyl-2-phenylethenyl)-N-[2'-phenylethyl]-1,3,4-Thiadiazol-2-amine (IV)*

Yield%: (%67), M.P.: 160 °C; **FT-IR (cm<sup>-1</sup>)**  $\nu_{\text{maks}}$ : 3153.16 (-NH stretching), 1486.07 (-NH, bending), 3056.38 (aromatic C-H), 2964.56, 2804.66 (aliphatic C-H), 1580.00 (C=N thiadiazole), 1620.99 (C=C) 695.72 (C-S-C): **<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>, 25 °C)  $\delta$  (ppm):** 2.27 (s, 3H -CH<sub>3</sub>), 2.95 (t, 2H -CH<sub>2</sub>-), 3.69 (t, 2H -CH<sub>2</sub>-), 7.23-7.50 (10H, aromatic), 9.94 (g, -NH), 7.09 (s, 1H, ethylenic); **<sup>13</sup>C-NMR (DMSO-d<sub>6</sub>, 25 °C)  $\delta$  (ppm):** (in order of C1-C18), 134.39, 129.31, 128.72, 128.87, 128.72, 129.31, 126.87, 129.96, 15.64, 159.56, 167.20, 135.93, 128.57, 128.94, 126.88, 128.94, 128.57, (47.16 and 34.52). **Elemental analysis:** Anal. Calcd. for C<sub>19</sub>H<sub>19</sub>N<sub>3</sub>S: C, 71.00; H, 5.96; N, 13.07 (%). Found: C, 69.95; H, 5.40; N, 12.85 (%).

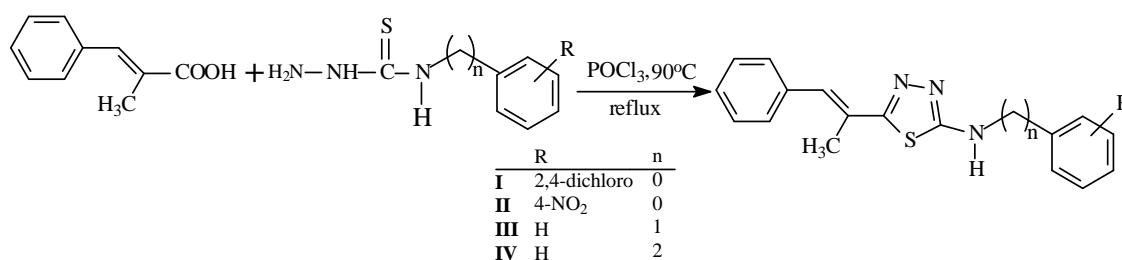


Figure 1. Synthesis of the 1,3,4-thiadiazole compounds

### 3. Results and Discussion

#### 3.1. FT-IR Spectroscopy

The IR absorption data of the obtained compounds (I–IV) are presented in Table 1. The structural characterisation was performed based on the IR absorptions of the –NH, –C–H (aromatic and aliphatic), –C=N (thiadiazole ring), –C=C– and C–S–C functional groups. It has been reported that the secondary amine group (–NH–) has a stretching and a bending vibration at 3350–3310 and 1580–1490 cm<sup>-1</sup>, respectively. In addition, the stretching vibrations of C=N, aromatic C–H, aliphatic C–H and aromatic C=C are respectively reported in the following ranges: 1689–1471, 3100–3000, 3000–2840 and 1650–1450 cm<sup>-1</sup>. Moreover, the peaks belonging to the conjugated C=C and C–S–C are found at around 1645 and 700 cm<sup>-1</sup> [1, 2].

For the compounds I–IV, the vibrations of the N–H stretching, N–H bending, aromatic C–H stretching, aliphatic C–H stretching, –C=N stretching (thiadiazole ring), C–S–C and C=C were determined at 3285.01–3153.16, 1495.65–1486.07, 3078.51–3044.94, 2981.71–2804.66, 1597.99–1572.37, 709.96–693.70 and 1626.58–1601.00 cm<sup>-1</sup>, respectively. Further proof of the conversion of  $\alpha$ -methylcinnamic acid to the thiadiazole was the absence of the >C=O peak, which is usually strong and located from 1750 to 1700 cm<sup>-1</sup>. The presence of the secondary amine, C=N and C–S–C peaks, and the lack of absorption of the carbonyl group proved that the desired final products were successfully synthesised.

Table 1. Absorption data of compounds I–IV in the FT-IR region.

Compounds	$\nu_{(-N(H)-)}$	$\nu_{C-H}$ (Aromatic)	$\nu_{C-H}$ (aliphatic)	$\nu_{C=N}$ (thiadiazole)	$\nu_{C-S-C}$	$\nu_{(C=C)}$
I	3285.01 (stretching) 1495.65 (bending)	3055.61	2961.91 2918.67	1597.51	698.56	1610.00
II	3218.45 (stretching) 1495.63 (bending)	3044.94	2981.48 2903.17 2811.16	1597.99	709.96	1626.58
III	3191.26 (stretching) 1491.69 (bending)	3078.51	2981.71 2964.53 2869.72	1572.37	693.70	1601.00
IV	3153.16 (stretching) 1486.07 (bending)	3056.38	2964.56 2804.66	1580.00	695.72	1620.99

### 3.2. $^1H$ -NMR Spectroscopy

$^1H$ -NMR data of compounds I–IV are listed in Table 2. The synthesised compounds possess aromatic, aliphatic, alkenic and secondary amine protons. The determination of these  $^1H$ -NMR signals is important for the structural elucidation of the synthesised compounds. The aromatic protons were observed between 7.23 and 8.27 ppm. The protons of the  $-CH_3$  group bound to the alkene were located from 2.27 to 2.57 ppm (singlets). The protons of the aliphatic  $-CH_2-$  and  $-CH_2-CH_2-$  groups in compounds III and IV were around 4.58 (s, 2H  $-CH_2-$ ), 2.95 (t, 2H  $-CH_2-$ ) and 3.69 (t, 2H  $-CH_2-$ ). The secondary amine protons were between 8.40 and 11.28 but the amine peak was not observed in III. The ethylenic proton shifted to the aromatic region due to the conjugation with the two aromatic rings and it was located in the range of 6.96–7.22 ppm.

Table 2.  $^1H$ -NMR data of compounds I–IV ( $\delta$ , ppm, DMSO- $d_6$ ).

Compounds	$\delta$ Aliphatic-H	$\delta$ Aromatic-H	$\delta$ N-H	$\delta$ ethylenic C-H
I	2.47 (s, 3H $-CH_3$ )	7.25-7.46 (8H, aromatic)	8.40 (g, -NH)	7.11 (s, 1H)
II	2.51 (s, 3H $-CH_3$ )	7.34-8.27 (9H, aromatic)	11.28 (g, -NH)	7.22 (s, 1H)
III	2.40 (s, 3H $-CH_3$ ) 4.58 (s, 2H $-CH_2-$ )	7.29-7.41 (10H, aromatic)	9.01 (g, -NH)	6.96 (s, 1H)
IV	2.27 (s, 3H $-CH_3$ ) 2.95 (t, 2H $-CH_2-$ ) 3.69 t, 2H $-CH_2-$ )	7.23-7.50 (10H, aromatic)	9.94 (g, -NH)	7.09 (s, 1H)

### 3.3. $^{13}C$ -NMR Spectroscopy

The  $^{13}C$ -NMR data of I–IV are given in Table 3. There were two types of aromatic C atoms in the compounds, the ones of the benzene ring and those of the thiadiazole. The electronegative N atom affected the C11 atom (adjacent to the secondary amine). Thus, it was downfield shifted and its signal was located between 163.77 and 169.01 ppm. Likewise, C10 was observed at 159.56–162.90 ppm. The phenyl carbons (C12–C17) adjacent to the secondary amine resonated in the 117.54–146.67 ppm range and the signals of the C atoms of the phenyl rings (C1–C6), adjacent to the alkene double bond, were at 127.78–136.33 ppm. The C atom ( $CH_3$ ) bound to the alkene structure was observed in the range of 15.64–16.13 ppm. The alkenic C7 and C8 atoms were respectively found in around 119.74–127.56 and 122.79–132.47 ppm. For compounds

III and IV, the C18 atoms were observed at 50.68 ppm and 47.16 and 34.52 ppm, respectively.

Table 3. <sup>13</sup>C-NMR data of compounds I–IV (δ, ppm, DMSO-d<sub>6</sub>).

Compounds:  
I: 2,2'-dichloro, II: 4-nitro,  
III: n = 1 and IV: n = 2

	I	II	III	IV
C <sub>1</sub>	135.94	136.21	136.33	134.39
C <sub>2</sub>	129.19	134.26	130.05	129.31
C <sub>3</sub>	127.98	129.26	127.78	128.72
C <sub>4</sub>	128.47	129.92	129.31	128.87
C <sub>5</sub>	127.98	129.26	127.78	128.72
C <sub>6</sub>	129.19	134.26	130.05	129.31
C <sub>7</sub>	119.74	125.98	127.56	126.87
C <sub>8</sub>	122.79	128.93	132.47	129.96
C <sub>9</sub>	15.92	16.13	15.83	15.64
C <sub>10</sub>	162.90	162.74	161.93	159.56
C <sub>11</sub>	163.77	163.83	169.01	167.20
C <sub>12</sub>	129.46	146.67	137.01	135.93
C <sub>13</sub>	135.23	117.54	128.86	128.57
C <sub>14</sub>	136.19	128.41	128.36	128.94
C <sub>15</sub>	135.23	141.37	127.99	126.88
C <sub>16</sub>	128.21	128.41	128.36	128.94
C <sub>17</sub>	129.40	117.54	128.86	128.57
C <sub>18</sub>	-	-	50.68	47.16, 34.52

### 3.4. UV-Vis Absorption

The UV-Visible absorption spectra of compounds I–IV were recorded in a 10<sup>-5</sup> M concentration, from 200 to 700 nm using chloroform as solvent. According to the results shown in Table 4, the absorption spectra of all compounds I-IV was found single peak without shoulder between 266 nm and 368,5 nm except for Compound I. therefore, we can say that these compounds have only one tautomeric form in CHCl<sub>3</sub>. The substituted compounds of the phenyl ring (comp. I and II) showed more bathochromic shift than the unsubstituted compounds (comp. I and II). Also when we compared compound 4 (where n is 2 in the structure) with compound 3 (where n is 1 in the structure), we saw that compound 4 showed hypsochromic shift.

Table 4. Experimental and theoretical UV-Vis absorptions of compounds I–IV (nm).

Compound	Experimental	Theoretical	
		B3PW91	B3LYP
I	266.00, 333.50	277.01, 357.76	277.67, 357.45
II	368.50	328.40, 405.57	333.43, 411.11
III	322.00	333.79	334.20
IV	310.50	337.16	339.77

### 3.5. Theoretical Calculations

In this work, the Kohn–Sham density functional theory (DFT) method [21, 22] was used for the quantum chemical calculations of the compounds. For the molecular optimization process, carried out as the first step of the theoretical calculations, no restrictions were set on the geometry of the compounds. The popular semi-empirical Becke3–Perdew–Wang91 (B3PW91) and Becke3–Lee–Yang–Parr hybrid functional (B3LYP) methods with a cc-pvtz basis set were separately used for the molecular optimizations. For each geometry, the minimum was confirmed by frequency calculations with no imaginary frequency. Furthermore, the methods mentioned above were used to obtain the ground state energies, molecular conformations and the UV-Vis, IR and NMR spectra of the compounds.

The initial conformations for the optimization calculations, the most suitable dihedral angles and bond lengths, among others, were obtained by scan procedures. In this processes, each of the compounds was dihedral-scanned around the thiadiazole moiety with a step size of  $36^\circ$  and  $60^\circ$  for a total of 60 steps (Fig. 2), using the B3LYP method with a 6-31 + g basis set to determine the minimum energy level configuration.

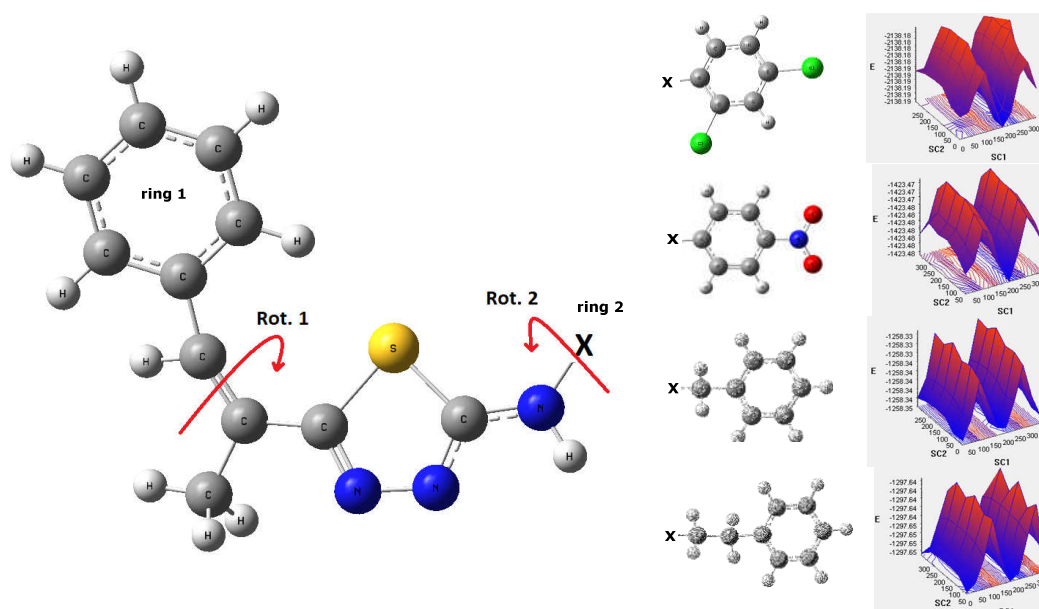


Figure 2. Dihedral scanning of compounds I–IV. Rotations and energy versus dihedral scan angles.

The UV-Vis absorption wavelengths were calculated in the chloroform phase using the same method and basis sets for optimised ground state geometries. The effects of the solvent were included by considering it as a continuum characterised by a dielectric constant using the self-consistent field reaction method (SCRF). The conductor-polarisable continuum model was used for the geometry optimizations and excited state energy calculations of all molecules in solvent media, the solvent and solute interactions were considered. Similarly, the theoretical gauge-invariant atomic orbital method, which is the most reliable and widely used method to compute nuclear magnetic shielding tensors, was used to compute the NMR chemical shifts of the compounds using the DFT/B3LYP and B3PW91 functionals with the cc-pvtz basis set in a dimethylsulfoxide (DMSO) phase according to the experimental procedure. Comparisons between the experimental and theoretical values of the NMR spectra were

used for the analysis of the most stable conformations calculated for each compound. Additionally, IR spectral data were obtained using the cc-PVTZ basis set by the methods described above in gas phase.

The highest occupied (HOMO) molecular orbitals energies, lowest unoccupied (LUMO) molecular orbitals energies and frontier molecular orbitals (FMOs) were calculated using the same methods and basis sets. Also, the molecular electrostatic potential surfaces were obtained. The FMO energy eigenvalues were used to calculate the chemical hardness ( $\eta$ ) and electronegativity ( $\chi$ ) of the compounds. All the calculations were performed using the GAUSSIAN 09 software [23].

The Cl and NO<sub>2</sub> functional groups of compounds I and II directly affected the chemical hardness and electronegativity of the compounds. Since the electronegativity of oxygen is greater than that of chlorine, the electronegativity of the NO<sub>2</sub> substituted compound (II, 4.44 eV) is also greater than that of the Cl compound (I, 3.90 eV), using B3LYP/cc-pvtz. The chemical stiffness of II is lower than that of I because the electronegativity of II is greater. Moreover, the electronegativity of the substituents affected the LUMO energies and reduced the value of  $\Delta E$ , thus the chemical hardness inversely decreased with respect to electronegativity. In addition, there is a correlation between the electron affinity of the functional groups and the dipole moments of the compounds. As the molecular electron density of the electronegative substituents (Cl, N and O) increased, the compounds showed a larger electronic polarisability. This resulted in a larger dipole moment for the functional groups with higher electronegativity (3.8 D for II and 2.9 D for I). Compounds III and IV presented similar results. The positive CH<sub>2</sub> decreased the dipole moment of IV compared to III. In addition, both the chemical stiffness and electronegativity of compound IV were lower than those of III. The binding of the positive CH<sub>2</sub> to compound III affected the HOMO energy of this compound. An analogous effect of the electronegativity of the substituents was observed for compounds III and IV (Table 5).

Table 5. Electrochemical calculations of compounds I–IV.

Compound	Method	$E$ (au)	$E_{\text{HOMO}}$ (eV)	$E_{\text{LUMO}}$ (eV)	$\Delta E$ (eV)	$\eta$ (eV)	$\chi$ (eV)	$m$ (Debye)
I	B3PW91 (cc-pvtz)	-2138.350691	-5,963	-1,878	4,085	2,042	3,921	2.907
II		-1423.695031	-6,277	-2,621	3,656	1,828	4,449	3.823
III		-1258.501921	-5,811	-1,554	4,257	2,128	3,682	3.999
IV		-1297.816236	-5,791	-1,549	4,243	2,121	3,670	3.812
I	B3LYP (cc-pvtz)	-2138.830489	-5,942	-1,859	4,083	2,041	3,901	2.963
II		-1424.150240	-6,249	-2,632	3,617	1,809	4,440	3.892
III		-1258.894405	-5,789	-1,532	4,257	2,128	3,661	4.018
IV		-1298.223527	-5,776	-1,531	4,245	2,122	3,654	3.832

$E$ : Energy,  $\Delta E$ :  $E_{\text{LUMO}} - E_{\text{HOMO}}$ ,  $\eta$ : Chemical Hardness,  $\chi$ : Electronegativity,  $m$ : Dipole moment

The vibrational harmonic frequencies of the compounds were calculated using the same level of theory and basis set than for the geometry optimization. The absence of imaginary frequencies assessed that the optimised structures were the minimum, in other words, the calculated optimizations corresponded to the minimum point of the intramolecular potential energy surface. The results of the theoretical IR calculations were consistent with the experimental data. Selected experimental and theoretical vibrational frequencies are reported in Table 6.

It is known that the Pearson correlation coefficient measures the linear dependence between two random variables. The correlation coefficients (R) of the mean values of the experimental and theoretical oscillation frequencies were 0.9941 and 0.9932 for B3LYP and B3PW91, respectively. These R-values showed the high correspondence between the experimental and theoretical data. Furthermore, as seen in Figure 3, the linear regression analysis revealed the relationship between the experimental ( $x$ ) and theoretical ( $y$ ) results:  $y = 1.135x - 186.5$  and  $y = 1.136x - 176.6$  for B3LYP and B3PW91, respectively. Although the theoretical and experimental IR results were similar, the calculated N–H and aromatic and aliphatic =C–H bond vibrations were higher than the experimentally determined values because the theoretical calculations were performed for single molecules, i.e., the intermolecular interactions were not considered.

Table 6. Theoretical and experimental IR vibrational frequencies of compounds I–IV ( $\text{cm}^{-1}$ ).

Method	Comp.	$\nu_{\text{N(H)}}$	$\nu_{\text{C-H}}$ (Aromatic)	$\nu_{\text{C-H}}$ (aliphatic)	$\nu_{\text{C=C}}$	$\nu_{\text{C=N}}$ (thiadiazole)	$\nu_{\text{C-S-C}}$	
B3LYP /cc-pvtz	I	3549.89 (stretching)	3193.14 r1 ss	3128.39	1679.78	1568.95	665.16	
		1419.74 (bending)	3184.71 r1 as					
			3177.57 r1 as					
	II	3572.86 (stretching)	3193.83 r1 ss	3128.65	1679.81	1590.05	680.77	
		1418.79 (bending)	3185.11 r1 as					
	III	3584.60 (stretching)		3193.34 r2 ss	3128.57	1675.05	1558.61	675.51
				3192.44 r1 ss				
			1441.87 (bending)	3185.85 r1 as				
			3183.97 r2 as					
IV	3593.59 (stretching)		3176.57 r1 as	3128.16	1675.57	1571.98	666.86	
			3192.13 r1 ss					
		1429.76 (bending)	3191.30 r2 ss					
			3184.96 r1 as					
B3PW91/cc-pvtz	I	3557.32 (stretching)	3201.02 r1 ss	3137.76	1694.02	1580.98	688.28	
		1424.70 (bending)	3192.44 r1 as					
			3185.18 r1 as					
	II	3591.71 (stretching)	3201.87 r1 ss	3138.13	1694.12	1585.83	686.24	
		1428.82 (bending)	3192.88 r1 as					
	III	3606.48 (stretching)		3201.50 r2 ss	3137.19	1688.43	1575.14	691.76
				3200.13 r1 ss				
			1438.23 (bending)	3192.43 r1 as				
				3191.96 r2 as				
	IV	3616.81 (stretching)		3184.35 r1 as	3137.05	1689.25	1585.64	685.62
				3199.94 r1 ss				
			1429.70 (bending)	3199.47 r2 ss				
			3192.07 r1 as					
			3187.11 r2 as					
			3184.23 r1 as					

r1: ring 1, r2: ring 2, ss: symmetric stretching, as: asymmetric stretching

The C–S–C and C–N oscillation frequencies were not significantly affected by the change in functional groups. The theoretical calculations showed that the C=C oscillations were the same for compounds I and II ( $1679 \text{ cm}^{-1}$ ); i.e.  $\text{NO}_2$  and Cl did not alter these oscillations. A similar case was observed for compounds III and IV. In addition, aliphatic C–H vibrations were calculated as  $3128 \text{ cm}^{-1}$  for all the compounds.

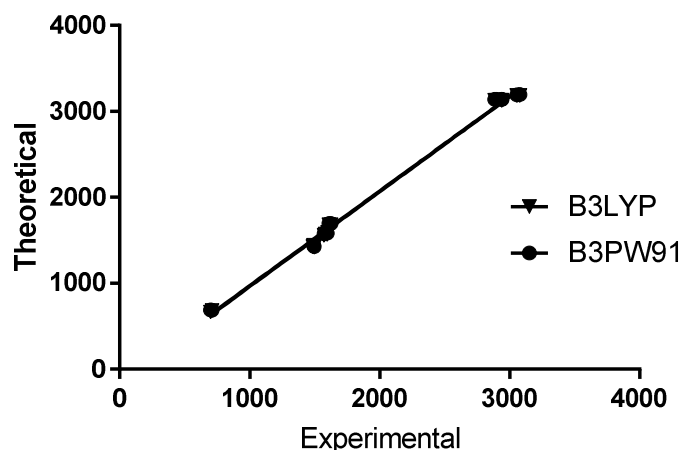


Figure 3. Linear regression for the experimental and theoretical calculations.

Comparing compounds I and II, NO<sub>2</sub>, which has a high electronegativity, caused a bathochromic shift in the absorption wavelength of compound II. Furthermore, a single peak was observed in the experimental spectrum of compound II, but two peaks were obtained from the theoretical calculations (experimental: 368.5 nm, theoretical: 328.4 and 405.57 nm for B3PW91; 333.43 and 411.11 nm for B3LYP, Table 4). Experimentally, these peaks were likely superimposed and a single peak was observed; the mean of the theoretically obtained peaks was consistent with the experimental results. Also, there was an inverse relationship between the HOMO–LUMO energy gap ( $\Delta E$ ) and the absorption wavelengths: the absorption wavelength of II, which was the longest, had the smallest  $\Delta E$  and the absorption of the III, shorter wavelength, had the largest  $\Delta E$ . The CH<sub>2</sub> substituent caused compound IV to have the lowest electronegativity thus the absorption was bathochromically shifted.

Table 7. Theoretical <sup>1</sup>H-NMR data of compounds I–IV ( $\delta$ , ppm, DMSO-d<sub>6</sub>).

Method	Comp.	$\delta$ Aliphatic-H	$\delta$ Aromatic-H	$\delta$ N-H	$\delta$ ethylenic C-H
B3LYP/cc-pvtz	I	2.25 2.48 3.09 (s, 3H -CH <sub>3</sub> )	7.46-8.00 (8H, aromatic)	8.33 (g, -NH)	7.54 (s, 1H)
	II	2.27 2.48 3.11 (s, 3H -CH <sub>3</sub> )	7.30-8.72 (9H, aromatic)	8.28 (g, -NH)	7.61 (s, 1H)
	III	2.17, 2.46, 3.04 (s, 3H -CH <sub>3</sub> ) 4.29, 4.39 (s, 2H -CH <sub>2</sub> -)	7.80-7.97 (10H, aromatic)	5.09 (g, -NH)	7.44 (s, 1H)
	IV	2.22, 2.35, 3.75 (s, 3H -CH <sub>3</sub> ) 2.82, 3.09 (t, 2H -CH <sub>2</sub> -) 3.11, 3.52 (t, 2H -CH <sub>2</sub> -)	7.48-7.97 (10H, aromatic)	5.58 (g, -NH)	7.35 (s, 1H)
B3PW91/cc-pvtz	I	2.40 2.60 3.21 (s, 3H -CH <sub>3</sub> )	7.66-8.20 (8H, aromatic)	8.57 (g, -NH)	7.70 (s, 1H)
	II	2.43 2.60 3.23 (s, 3H -CH <sub>3</sub> )	7.47-8.89 (9H, aromatic)	8.44 (g, -NH)	7.77 (s, 1H)
	III	2.32, 2.59, 3.16 (s, 3H -CH <sub>3</sub> ) 4.43, 4.53 (s, 2H -CH <sub>2</sub> -)	7.97-8.15 (10H, aromatic)	5.29 (g, -NH)	7.60 (s, 1H)
	IV	2.33, 2.54, 3.19 (s, 3H -CH <sub>3</sub> ) 2.98, 3.22 (t, 2H -CH <sub>2</sub> -) 3.21, 3.62 (t, 2H -CH <sub>2</sub> -)	7.70-8.19 (10H, aromatic)	5.71 (g, -NH)	7.52 (s, 1H)

The calculated hydrogen chemical shifts were compared to the experimental values, as shown in Table 7. Experimental chemical shifts were obtained in DMSO. There is good agreement between the theoretical and experimental values, as seen in Figure 4. The Pearson correlation coefficients of the NMR data mean values were  $R=0.7479$  and  $R=0.7490$  for B3LYP and B3PW91, respectively. Although there was a strong correlation between them, there was a slight difference for the experimental and theoretical  $\delta_{N-H}$  values (Figure 4). The proton chemical shift was affected by intramolecular hydrogen bond interactions, especially for hydrogens bound to an electronegative atom or groups of atoms, as observed for the  $\delta_{N-H}$  shifts.

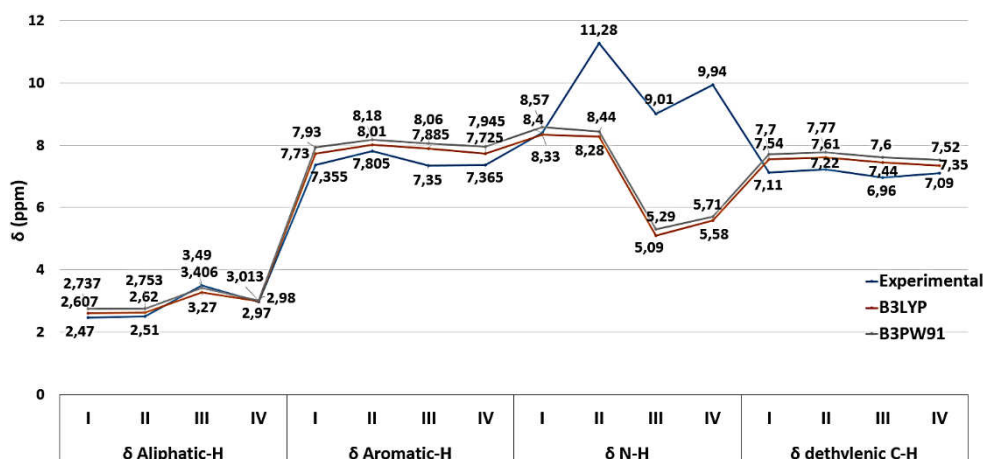


Figure 4. Experimental results plotted against the theoretical calculations for  $^1\text{H-NMR}$ .

The  $^{13}\text{C-NMR}$  calculations were in good agreement with the experimental results. The B3LYP calculations yield results lower than those of B3PW91 although there was a very close linear relationship between the experimental results and the theoretical calculations. Comparative results for compound I are given in Figure 5.

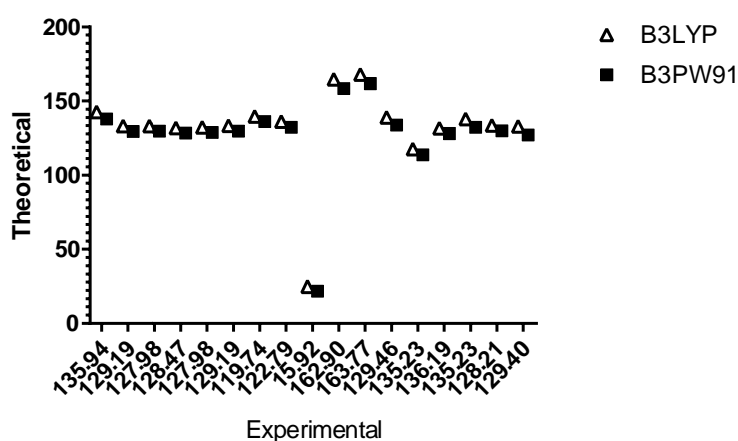


Figure 5. Experimental and calculated  $^{13}\text{C-NMR}$  data for compound I.

The calculated carbon chemical shifts of compounds I–IV are shown in Table 8. The Pearson correlation  $R$  is between 0.9687 and 0.9983. In this case, both calculation methods were equally successful.



Table 8. <sup>13</sup>C-NMR data of compounds I–IV (δ, ppm, DMSO-d<sub>6</sub>); TMS standard 182.4656. Method used B3LYP/6-311+G(2d,p).

	B3lyp/cc-pvtz				B3PW91/cc-pvtz			
	I	II	III	IV	I	II	III	IV
C <sub>1</sub>	142.55	142.23	142.56	142.95	137.88	137.66	137.99	138.56
C <sub>2</sub>	133.10	132.92	132.65	133.41	129.40	129.20	128.90	129.39
C <sub>3</sub>	133.27	133.40	132.74	132.63	129.80	129.93	129.25	129.28
C <sub>4</sub>	131.95	132.20	131.69	131.48	128.46	128.73	128.19	128.07
C <sub>5</sub>	132.18	132.32	132.10	131.51	128.68	128.90	128.56	128.31
C <sub>6</sub>	133.41	133.70	134.00	134.17	129.79	130.16	130.41	130.37
C <sub>7</sub>	139.59	140.69	137.51	136.44	136.22	137.33	133.97	132.84
C <sub>8</sub>	136.24	136.15	137.08	136.56	132.23	132.14	132.97	132.90
C <sub>9</sub>	24.99	24.87	24.97	25.53	21.70	21.54	21.66	21.73
C <sub>10</sub>	164.67	166.79	162.68	163.29	158.41	160.45	156.10	156.23
C <sub>11</sub>	167.90	167.25	175.65	176.44	161.74	161.25	169.87	170.16
C <sub>12</sub>	138.88	149.05	142.20	144.60	133.81	143.72	137.53	139.54
C <sub>13</sub>	117.60	113.44	132.89	132.62	113.77	110.00	129.20	128.79
C <sub>14</sub>	131.82	131.08	132.02	132.17	128.13	127.45	128.46	128.61
C <sub>15</sub>	137.94	145.48	132.26	129.83	132.19	140.29	128.55	126.25
C <sub>16</sub>	133.52	130.62	132.57	132.28	129.88	127.05	128.97	128.79
C <sub>17</sub>	132.97	120.69	133.47	132.88	127.00	117.18	129.49	129.34
C <sub>18</sub>	-	-	54.16	53.47, 38.72	-	-	50.09	48.85, 34.53
R	0.9687	0.9914	0.9982	0.9980	0.9675	0.9914	0.9978	0.9983

R: The Pearson correlation coefficients for experimental result vs theoretical calculations

#### 4. Conclusion

In this study, four new substituted 1,3,4-thiadiazole compounds derived from  $\alpha$ -methyl cinnamic acid were synthesised and their structures were characterised using FT-IR, <sup>1</sup>H-NMR and <sup>13</sup>C-NMR spectroscopy. The UV-Vis absorption properties were also studied. The spectroscopic data show that the expected compounds were obtained. The theoretical calculations and experimental results were in good agreement; the theoretical methods were particularly successful for the C-NMR and IR analyses. The solvents used for the UV experiments affected the absorption wavelength. Furthermore, the electronegativity of the substituents played a key role in the chemical and electronic properties, from chemical hardness to the energy band gap  $\Delta E$ . From the different methods used for the calculations, B3LYP was the best choice both in terms of calculation time and accuracy.

#### References

- [1] Şener, N. and Gür, M., Novel 1,3,4-thiadiazole compounds derived from 4-phenylbutyric acid: Synthesis, characterization and DFT studies, **Journal of Balıkesir University Institute of Science and Technology**, DOI: 10.25092/baunfbed.343149
- [2] Gür, M. and Şener, N., Synthesis and Characterization Of Some New 1,3,4-Thiadiazole Compounds Derived From  $\alpha$ -Methyl Cinnamic Acid and Their Energetics and Spectral Analyses Based on Density Functional Theory Calculations, **Anadolu University Journal of Science and Technology, A-Applied Sciences and Engineering**, DOI: 10.18038/aubtda.310899

- [3] Jaiswal, S. and Sigh, S., A novel POCl<sub>3</sub> catalysed expeditious synthesis and antimicrobial activities of 5-substituted-2-arylbenzalamino-1,3,4-thiadiazole, **International Journal of Engineering Research and General Science**, 2, 6, (2014).
- [4] Ahmed, M., Jahan, J. and Banco S., A simple spectrophotometric methods for the determination of copper in industrial, environmental, biological and soil, samples using 2, 5-dimercapto 1, 3, 4-thiadiazole, **Journal of Analytical Science and Technology**, 18, 805-810, (2002).
- [5] Aliabadi, A., Eghbalian, E. and Kiani, A., Synthesis and evaluation of the cytotoxicity of a series of 1,3,4-thiadiazole based compounds as anticancer agents, **Iranian Journal of Basic Medical Sciences**, 16, 1133-1138, (2013).
- [6] Young, G. and Eyre, W., III. -Oxidation of benzalthiosemicarbazone, **Journal of the Chemical Society**, 79: 54-60, (1901).
- [7] Freund, M. and Meinecke, C., Uber derivate des thiobiazolins, **Chemische Berichte**, 29, 2511-2517, (1896).
- [8] Praphulla, C.G., Constitution of the so-called dithio-urazole of martin freund. ii. New methods of synthesis, isomerism and poly-derivatives, **Journal of the American Chemical Society**, 44 (7), 1510-1517, (1922).
- [9] Hamama, W.S., Gouda, M.A., Abd-El-Wahab, M.H. and Zoorob, H.H., Recent advances in the chemistry and synthetic uses of amino-1,3,4-thiadiazoles, **Journal of Heterocyclic Chemistry**, 51: 1558–1581, (2014).
- [10] Kuz'Mich, N.N., Lalaev, B.Y., Yakovlev, I.P., Semakova, T.L. and Zakhs, V.E., Thiobenzohydrazides and dithiocarbazates in the synthesis of new 1,3,4-thiadiazine and 1,3,4-thiadiazole derivatives, **Russian Journal of General Chemistry**, 79: 7: 1583–1584, (2009).
- [11] Young, R.W. and Wood, K.H., The cyclization of 3-acyldithiocarbazate esters, **Journal of the American Chemical Society**, 77 (2), 400-403, (1955).
- [12] Ainsworth, C., The condensation of aryl carboxylic acid hydrazides with orthoesters, **Journal of the American Chemical Society**, 77 (5): 1148-1150, (1955).
- [13] Gray, C.J. and Parker, R.C., The Synthesis of an  $\alpha$ -Azaornithine Derivative and its Reaction with Ttrypsin, **Tetrahedron**, 31, 2940-2943, (1975).
- [14] Guha, P.J., Ring closure of hydrazodithio- and -Monothio-Dicarbonamides with acetic anhydride, **Journal of the American Chemical Society**, 45, 1036, (1923).
- [15] Xuan, L., Song, Z., Yi-Ming, J., Guang-Zhao, L., Liang, J., Xiao, L., Qiu-Lei, X. and You-Xuan, Z., Syntheses, crystal structure and photophysical property of iridium complexes with 1,3,4-oxadiazole and 1,3,4-thiadiazole derivatives as ancillary ligands, **Journal of Organometallic Chemistry**, 785, 11-18, (2015).
- [16] Ruangchai, T., Siriporn, J. and Visit, V., Computational calculations of substitution pattern effects on the optical properties of benzobis (thiadiazole) derivatives as near-infrared-emitting organic compounds, **Computational and Theoretical Chemistry**, 1098, 31–40, (2016).
- [17] Tarek, A.M., Ahmed, E.H., Ibrahim, A.S., Ahmed, M.A. and Wajdi M.Z., Conformational stability, spectral analysis (infrared, Raman and NMR) and DFT calculations of 2-Amino-5-(ethylthio)-1,3,4-thiadiazole, **Journal of Molecular Structure**, 1130, 434-441, (2017).
- [18] Gür, M., Muğlu, H., Çavus M.S., Güder, A., Sayiner, H.S. and Kandemirli, F., Synthesis, characterization, quantum chemical calculations and evaluation of

- antioxidant properties of 1,3,4-thiadiazole derivatives including 2- and 3-methoxy cinnamic acids, **Journal of Molecular Structure**, 1134, 40-50, (2017).
- [19] Gür, M., Şener, N., Muğlu, H., Çavuş, M.S., Özkan, O.E., Kandemirli, F. and Şener, İ., New 1,3,4-thiadiazole compounds including pyrazine moiety: Synthesis, structural properties and antimicrobial features, **Journal of Molecular Structure**, 1139, 111-118, (2017).
- [20] Er, M., Isildak, G., Tahtacı, H. and Karakurt, T., Novel 2-amino-1,3,4-thiadiazoles and their acyl derivatives: Synthesis, structural characterization, molecular docking studies and comparison of experimental and computational results, **Journal of Molecular Structure**, 1110, 102-113, (2016).
- [21] Hohenberg, P. and Kohn, W., Inhomogeneous electron gas, **Physical Review Letters**, 136, B864–B871, (1964).
- [22] Kohn, W. and Sham, L., Self-consistent equations including exchange and correlation effects, **Physical Review Letters**, 140, A1133–A1138, (1965).
- [23] Gaussian 09, Revision B.01, Frisch M. J.; Trucks G. W.; Schlegel H. B.; Scuseria G. E.; Robb M. A.; Cheeseman J. R.; Scalmani G.; Barone V.; Mennucci B.; Petersson G. A.; Nakatsuji H.; Caricato M.; Li X.; Hratchian H. P.; Izmaylov A. F.; Bloino J.; Zheng G.; Sonnenberg J. L.; Hada M.; Ehara M.; Toyota K.; Fukuda R.; Hasegawa J.; Ishida M.; Nakajima T.; Honda Y.; Kitao O.; Nakai H.; Vreven T.; Montgomery J. A.; Jr.; Peralta J. E.; Ogliaro F.; Bearpark M.; Heyd J. J.; Brothers E.; Kudin K. N.; Staroverov V. N.; Keith T.; Kobayashi R.; Normand J.; Raghavachari K.; Rendell A.; Burant J. C.; Iyengar S. S.; Tomasi J.; Cossi M.; Rega N.; Millam J. M.; Klene M.; Knox J. E.; Cross J. B.; Bakken V.; Adamo C.; Jaramillo J.; Gomperts R.; Stratmann R. E.; Yazyev O.; Austin A. J.; Cammi R.; Pomelli C.; Ochterski J. W.; Martin R. L.; Morokuma K.; Zakrzewski V. G.; Voth G. A.; Salvador P.; Dannenberg J. J.; Dapprich S.; Daniels A. D.; Farkas O.; Foresman J. B.; Ortiz J. V.; Cioslowski J.; Fox D. J., Gaussian, Inc., Wallingford CT, (2010).

# Fotovoltaik modüllerin akım-gerilim eğrilerinin simülasyonunda kullanılacak olan yöntemin seçimi

Ali ŞENTÜRK\*

Muğla Sıtkı Koçman Üniversitesi, Fen Fakültesi, Fizik Bölümü, Kötekli, Muğla.

Geliş Tarihi (Received Date): 31.10.2017  
Kabul Tarihi (Accepted Date): 14.03.2018

## Özet

Bir fotovoltaik modülün performansını elde edebilmek için, modüle ait aydınlıktaki akım-gerilim eğrisinin bilinmesi gereklidir. Bu çalışmada, akım-gerilim eğrilerinin simülasyonunda kullanılan üç adet yöntem (analitik, iterasyona ve tamamen modül bilgilerine dayalı) belirlenen ölçütlere göre karşılaştırılmıştır. Bu ölçütler; doğruluk, hesaplama yükü, ilave bilgi/ekipman gerekliliği ve uygulanabilirliktir. Bu karşılaştırma sayesinde fotovoltaik kullanıcılar, hangi simülasyon yönteminin kendileri için daha uygun olacağına karar verebileceklerdir. Elde edilen sonuçlara göre tamamen modül bilgilerine dayalı yöntemler; sundukları yeterli doğruluk, sahip oldukları az hesaplama yükü ve ilave bilgi/ekipmana gerek kalmadan akım-gerilim eğrilerinin simülasyonunu gerçekleştirdikleri için kullanıcılar açısından en uygulanabilir yöntemlerdir.

**Anahtar kelimeler:** Fotovoltaik performans, yöntem, akım-gerilim eğrisi, simülasyon.

## Selection of method used to simulate current-voltage curves of photovoltaic modules

### Abstract

In order to obtain photovoltaic performance of a photovoltaic module, it is essential to know its illuminated current-voltage curve. In this, study, three methods (analytical, iterative and solely based on datasheet) that used to simulate I-V curve were compared with respect to particular criteria. These criteria are accuracy, calculation burden, necessity of additional information/equipment and feasibility. This comparison will help photovoltaic users to decide which simulation method is more appropriate for them. Obtained results show that to simulate current-voltage curves methods solely based on

\* Ali ŞENTÜRK, alisen@mu.edu.tr, <https://orcid.org/0000-0001-7033-2957>

*datasheet having quite accuracy, less calculation burden and no additional information/equipment are most feasible according to photovoltaic users.*

**Keywords:** *Photovoltaic performance, method, current-voltage curve, simulation.*

## 1. Giriş

Artan enerji tüketimi ile birlikte fosil yakıt rezervlerinin azalması, son yıllarda yenilenebilir enerjinin önemini ortaya çıkarmıştır. Güneş enerjisi ya da daha çok bilinen adı ile fotovoltaik enerji kavramı ilk olarak 1970'lerin başında petrol krizi ile gündelik hayata girmiştir. Fotovoltaik; foto kelimesine karşılık gelen ışık ve voltaik'e karşılık gelen gerilim kavramlarının bir araya getirilmesidir. Tanımlandığında ise güneşten gelen enerjinin doğrudan olarak elektrik enerjisine dönüştürüldüğü aygıtları (birimleri) ifade etmektedir. Güneş enerjisinin ve uygulamalarının sahip olduğu bazı avantajlar; kaynağının tükenmez olması, çevreye zarar vermemeleri, modüler yapıda olduklarından mevcut kurulu kapasitelerinin artırılabilir olması, diğer enerji üreten sistemlere göre basit çalışma teknolojilerine sahip olmaları, düşük bakım maliyetlerine sahip olmaları ve doğrudan ihtiyaç duyulan bölgeye kurulabilmeleri dolayısıyla enerji iletim hatlarına ihtiyaç duymamalarıdır [1]. Bunun yanında, süresiz olmaları, depolama maliyetlerinin yüksek olması ve büyük miktarda enerji elde etme maliyetinin yüksek olması en bilinen dezavantajlarıdır. Bu nedenle, belirlenen bir coğrafi konumda kurulması planlanan fotovoltaik sistemin yatırım maliyetlerine bağlı olarak geri dönüşüm süresinin bilinmesi ekonomik uygulanabilirlik açısından oldukça önemlidir [2].

Fotovoltaik sürecin temel yapı taşı güneş gözesidir (solar cell). Ancak kırılma yapısından dolayı dış ortam koşullarına dayanıksız olması ve sahip olduğu düşük çıkış gücü sebebiyle—özdeş güneş gözeleri, genellikle elektriksel olarak seri bağlanarak fotovoltaik modül adı verilen mukavemetli yapılar içerisine yerleştirilmektedirler. Bu nedenle pratik uygulamalar dikkate alındığında, kurulumu yapılacak fotovoltaik sistemin veya örgünün boyutlandırılması fotovoltaik modüllerin sahip oldukları maksimum çıkış gücü değerlerine göre yapılmaktadır.

Bir fotovoltaik modülün fotovoltaik performansı; maksimum çıkış gücü ( $P_M$ ), kısa devre akımı ( $I_{SC}$ ), açık devre gerilimi ( $V_{OC}$ ), verimlilik ( $\eta$ ), dolum çarpanı (FF) ve performans oranı (PR) gibi parametreleri kapsamaktadır. Belirli bir ışınım ( $G$ ) ve modül sıcaklığındaki ( $T_M$ ) fotovoltaik performansını hesaplayabilmek için, modülün o anki akım-gerilim (I-V) eğrisi bilinmelidir. Bir modülün I-V eğrisini ölçebilmek için, genellikle yüksek maliyete sahip olan özel ekipmanlara ve sensörlere ihtiyaç duyulur. Bunun yanında, sahip oldukları yüksek maliyetlerine rağmen, bu tür ekipmanları her zaman temin etmek de mümkün değildir [3]. Bu nedenle, fotovoltaik modüllerin modellenmesi kaçınılmaz bir olgu olarak karşımıza çıkmaktadır. Fotovoltaik modül için elde edilen sonuçlar daha sonrasında fotovoltaik sisteme genişletilerek, fotovoltaik sistemin gerçek çalışma şartları altındaki fotovoltaik performansı hesaplanır ve buna karşılık gelen ekonomik kazanç tahmin edilir (ön görülür). Böylece kurulum maliyeti bilinen bir fotovoltaik örgü veya sistemin, kurulumu yapılacak bölgede ne kadar süre sonra bu maliyeti karşılayacağı hakkında bir öngörü ortaya konulabilir.

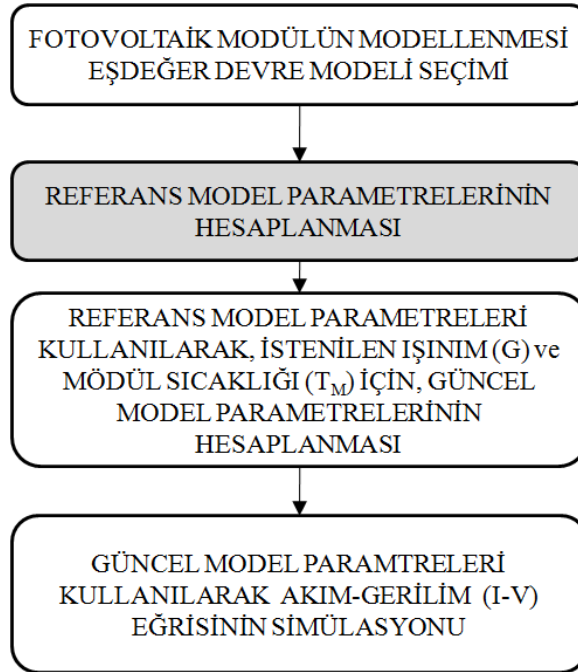
Modüllerin belirli bir ışınım ve modül sıcaklığındaki I-V eğrilerini simüle etmek için bildirilen yöntemleri; analitik, iterasyon ve tamamen modül bilgilerine dayalı yöntemler olarak sınıflandırmak mümkündür. İlk bildirilen analitik yöntemlerde model parametreleri, aydınlıkta ölçülen I-V eğrilerinden elde edilen başlangıç değerlerinden ve ortaya konan analitik yaklaşımlardan hesaplanmaktadır [4–6]. Sonraki analitik yöntemlerde, model parametrelerini hesaplamak için gerekli olan bu başlangıç değerleri; belirli yaklaşımlar altında türetilen ve genellikle kataloglarda verilen elektriksel değerleri kullanan ifadelerden elde edilmektedir [7,8]. Gelişen bilgisayar teknolojisi ile beraber hesaplama hızının artması, iterasyona dayalı yöntemlere olan ilgiyi arttırmıştır. Tipik bir iterasyon yönteminin en büyük artısı, denklemleri çözmek için gerekli olan başlangıç değerlerine ihtiyaç duymamasıdır. İterasyon yöntemlerinde, öncelikli olarak bir model parametresi belirlenir. Seçilen bu parametreye (genellikle seri direnç  $R_s$  parametresidir), başlangıç değeri sıfır olmak üzere, adım adım belirlenen artış değerleri eklenerek, her defasında diğer model parametreleri hesaplanır ve belirlenen hassasiyet aralığı yakalandığında iterasyon sonlandırılır. Son yıllarda farklı tipteki fotovoltaik kullanıcılara hitap eden tamamen modül kataloglarında sunulan bilgilere dayalı yöntemler rapor edilmiştir. Bu yöntemler, basit kabuller ve analitik olarak elde edilen ifadelerle, iterasyon veya ölçülmüş I-V eğrisine gerek duymadan model parametrelerini hesaplayabilme kabiliyetine sahiptirler [9–11]. Bunun yanında, belirli ücretler karşılığında ticari olarak temin edilebilen paket yazılımlar kullanılarak da model parametrelerini, fotovoltaik modül ve/veya örgülerin elektriksel performanslarını hesaplamak mümkündür. Bu yazılımların bazıları; TRNSYS, PVSyst, INSEL ve PV F-Chart'tır [12]. Ancak bu yazılımlar için gerekli olan yüksek maliyetli lisans alma zorluğu, bu yazılımların pek tercih edilmemesine neden olmaktadır.

Son yıllarda güneş enerjisine olan ani yönelim ve bu bağlamda ülkelerin değişen teşvik politikaları, araştırmacıların dışında da fotovoltaik tasarımcıların ve daha küçük ölçekli olan son kullanıcı (end-user) sayısının hızlıca artmasına neden olmuştur. Araştırmacılar; yarıiletken fiziği ve/veya fotovoltaik konularında uzman seviyesinde bilgi sahibi olan ve genellikle akademik çalışmalarda bulunan kişileri, fotovoltaik tasarımcılar ise farklı disiplinlerde (makine mühendisliği, elektrik-elektronik mühendisliği vb.) eğitim alan ve fotovoltaik sistemlerin boyutlandırılması, kontrolü ve en iyi şekilde ekonomik maliyet-geri dönüşüm süresini hesaplayan kişileri ifade etmektedir. Son kullanıcılar ise genellikle araştırmacılar veya tasarımcılar kadar bilgi ve ekonomik olanağa sahip olmayan, evsel veya tarımsal ihtiyaçları gidermek için bir veya birkaç fotovoltaik modüle ihtiyacı olan kişileri tanımlamaktadırlar [1]. Bu yüzden seçilen yöntem, sahip olduğu doğruluğun yanında, hesaplama yükü az ve de uygulanabilir olmalıdır. Sonuç olarak, fotovoltaik modül piyasasının büyüdüğü ve son kullanıcılar için bile ulaşılır hale geldiği günümüzde, fotovoltaik performansı hesaplayabilmek için rapor edilen yöntemlerin kullanıcılar açısından anlaşılması oldukça önemlidir.

Bu çalışmada fotovoltaik modüllerin belirli bir ışınım ve modül sıcaklığındaki akım-gerilim (I-V) eğrilerini simüle edebilen üç adet (analitik, iterasyon ve tamamen modül bilgilerine dayalı) farklı yöntemin; doğruluk, hesaplama yükü, ilave bilgi/ekipman ihtiyacı ve uygulanabilirlik kriterleri esas alınarak karşılaştırılması amaçlanmıştır. Seçilen yöntemler için öncelikle referans model parametreleri hesaplanmıştır. Devamında, hesaplanan referans model parametreleri kullanılarak istenilen çalışma şartları için I-V eğrilerinin simülasyonu gerçekleştirilmiştir ve ölçülen I-V eğrileri ile karşılaştırılmıştır.

## 2. Yöntem

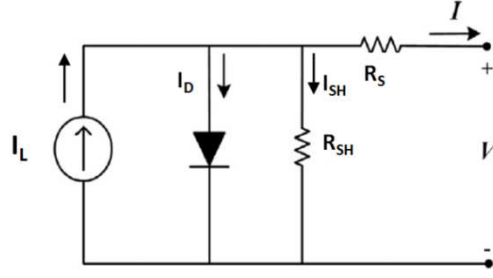
Bir modülün belirli bir ışınım ve modül sıcaklığındaki I-V eğrisini elde edebilmek (simülasyonunu gerçekleştirebilmek) için rapor edilmiş yöntemlerin tamamına yakını, Şekil 1'de temsili olarak gösterilen işlem adımlarını uygulamaktadır. Seçilen eşdeğer devre modelinin yanında yöntemleri birbirinden ayıran temel fark, referans koşullarındaki model parametrelerinin hesaplanma biçimidir (Şekil 1.'deki koyu bölge). Bu koşullar (STC: Standard Test Conditions); ışınımın  $1000 \text{ W/m}^2$  ( $G_{ref}$ ), spektral dağılımın AM1,5 (airmass) ve modül sıcaklığının  $25 \text{ }^\circ\text{C}$  ( $T_{ref}$ ) olduğu duruma karşılık gelmektedir [13].



Şekil 1. Temsili olarak akım-gerilim (I-V) eğrilerinin simülasyonu.

Modüllerin I-V eğrilerini simüle etmek için kullanılan en yaygın modeller; tek ve çift diyot eşdeğer devre modelleridir [14,15]. Hesaplama yükü açısından daha karmaşık modeller olmasına rağmen (üçlü diyot) uygulanabilirliklerinin düşük olmasından dolayı pek tercih edilmezler [16]. Çift diyot eşdeğer devre modeli, düşük ışınım değerlerinde veya gölgelendirme durumlarında daha iyi sonuçlar vermesine rağmen, sahip olduğu doğruluk ve hesaplama kolaylığı açısından tek diyot eşdeğer devre modeli hala en çok kullanılan modeldir [17,18]. Bu çalışmada, belirli bir ışınım ve modül sıcaklığındaki I-V eğrilerinin simülasyonu gerçekleştirmek için seçilen yöntemler tek diyot eşdeğer devre modelinden elde edilmiştir.

Seçilen model için bir sonraki adım, modeli tanımlayan değişkenlerin hesaplanmasıdır. Bu değişkenler "model parametreleri" olarak adlandırılır. Tek diyot modelinin elektronik eşdeğer devresi; fotovoltaik akımı temsil eden bir akım kaynağı, bu akım kaynağına paralel bağlanmış bir diyot ve bir paralel direnç ile bunlara seri bağlanan bir dirençten meydana gelmektedir (Şekil 2).



Şekil 2. Tek diyot modelinin elektronik eşdeğer devresi.

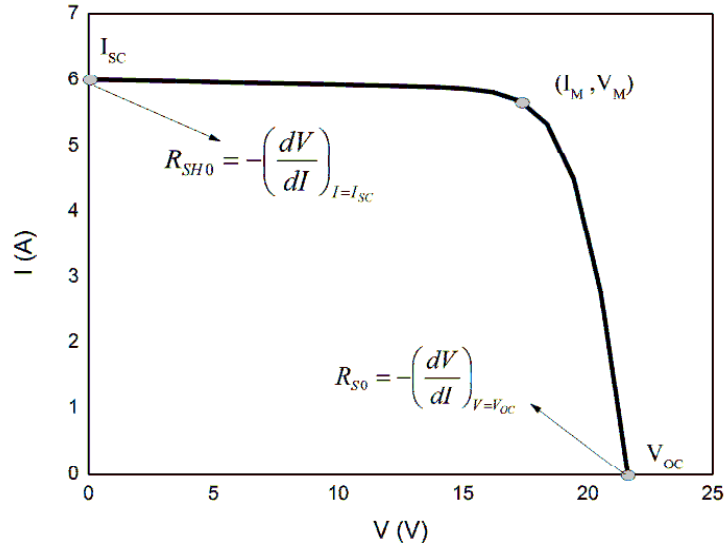
Tek diyot eşdeğer devre modelinin genel matematiksel ifadesi aşağıda belirtilmiştir.

$$I = I_L - I_0 \left( e^{\frac{q(V+IR_S)}{Ak_B T}} - 1 \right) - \frac{(V + IR_S)}{R_{SH}} \quad (1)$$

Burada V; Şekil 2'de artı(+) ve eksi(-) ile gösterilen uçlara bağlanacak olan yük direnci üzerine düşen gerilimi, I; yük direnci üzerinden geçen akımı, q; elektron yükünü ve  $k_B$  ise Boltzmann sabitini ifade etmektedir. Düzeltilmiş diyot faktörünün (A), göze diyot faktörü cinsinden ifadesi aşağıda belirtilmiştir.

$$A = nN_S \quad (2)$$

Burada n; modül içerisindeki tek bir gözenin diyot faktörü ve  $N_S$ ; modül içerisindeki seri bağlanmış göze sayısıdır.

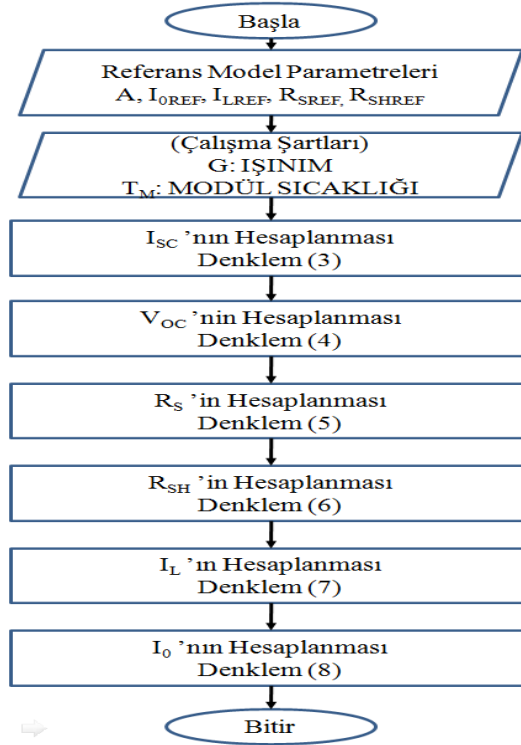


Şekil 3. Belirli noktaların referans akım-gerilim eğrisi üzerindeki konumları.

Tek diyot eşdeğer devre modelini tanımlayan model parametreleri; fotovoltaj akımı ( $I_L$ ), karanlıktaki ters doyma akımı ( $I_0$ ), düzeltilmiş diyot faktörü (A), seri direnç ( $R_S$ ) ve paralel direnç ( $R_{SH}$ )'tir [4]. Tek diyot eşdeğer devre modelinin genel ifadesi transandantal yapıda olduğundan, denklemin doğrudan ya da analitik çözümü yoktur [19,20]. Bu yüzden, 5 adet parametreyi hesaplayabilmek için en az 5 adet bağımsız denkleme ihtiyaç vardır. Rapor edilen yöntemlerin birçoğu bu 5 adet denklemi, referans I-V eğrisi üzerindeki belirli noktaları kullanarak elde etmektedir [10, 21]. Bu noktalar;



açık-devre gerilimi ( $I = 0, V = V_{OC}$ ), kısa-devre akımı ( $I = I_{SC}, V = 0$ ), maksimum çıkış gücünü sağlayan akım ve gerilim değerleri noktası ( $I=I_M, V=V_M$ ), kısa devre akımı durumundaki türev ( $R_{SH0}$ ) ve açık devre gerilimi durumundaki türev ( $R_{S0}$ ) olup, bu noktaların referans I-V eğrisi üzerindeki konumları Şekil 3'te gösterilmiştir. Buna rağmen, genel ifadenin transandantal yapısından dolayı, elde edilen denklemler lineer bir çözüm kümesi oluşturmazlar. Bir başka ifade ile bu denklemlerin çözümü birbirlerine bağlıdır. Bu nedenle, sözü edilen 5 adet denklemi çözebilmek için, genellikle belirli başlangıç değerlerine ihtiyaç duyulmaktadır [4, 22].



Şekil 4. Güncel model parametrelerinin hesaplanması.

Referans model parametrelerinin hesaplanmasından sonra modülün herhangi bir ışınım ( $G$ ) ve modül sıcaklığı ( $T_M$ ) değerindeki I-V eğrisinin simülasyonunu gerçekleştirebilmek için,  $G$  ve  $T_M$  değerleri tarafından belirlenen güncel model parametreleri bilinmelidir. Güncel modül parametreleri ( $A$ ,  $R_{SH}$ ,  $R_S$ ,  $I_L$  ve  $I_0$ ); referans modül parametreleri ( $A$ ,  $R_{SHREF}$ ,  $R_{SREF}$ ,  $I_{LREF}$  ve  $I_{0REF}$ ) ve aşağıda belirtilen bağıntıların yardımı ile hesaplanmaktadır [11].

$$I_{SC} = I_{SCREF} \frac{G}{G_{REF}} (1 + \alpha(T_M - T_{REF})) \quad (3)$$

$$V_{OC} = V_{OCREF} \left( 1 + \beta(T_M - T_{REF}) + \frac{A k_B T_M}{V_{OCREF} q} \ln \left( \frac{G}{G_{REF}} \right) \right) \quad (4)$$

$$R_S = R_{SREF} \frac{T_M}{T_{REF}} \left( 1 - 0,217 \ln \left( \frac{G}{G_{REF}} \right) \right) \quad (5)$$

$$R_{SH} = R_{SHREF} \frac{G}{G_{REF}} \quad (6)$$

$$I_L = \left( \frac{R_S + R_{SH}}{R_{SH}} \right) I_{SC} \quad (7)$$

$$I_0 = \frac{\frac{(R_{SH} + R_S)}{R_{SH}} I_{SC} - \frac{V_{OC}}{R_{SH}}}{\left( e^{\frac{qV_{OC}}{A k_B T_M}} - 1 \right)} \quad (8)$$

Burada  $\alpha$  ve  $\beta$  ppm/°C (part per million) cinsinden ilgili modülün kısa-devre akımı sıcaklık katsayısına ve açık devre gerilimi sıcaklık katsayısına karşılık gelmektedir. Güncel model parametrelerinin hesaplanması temsili olarak Şekil 4'te belirtilmiştir.

### 3. Seçilen yöntemler

Bu çalışmada I-V eğrilerinin simülasyonunu gerçekleştirebilmek için; analitik, iterasyon ve tamamen modül bilgilerine dayalı olmak üzere, üç farklı yöntem seçilmiştir. Seçilen yöntemlerin genel tanımları aşağıda özetlenmiştir.

*Analitik Yöntem (Y-1):* Model parametrelerini hesaplamak rapor edilmiş ilk yöntemdir [4]. Bu yöntem modül kataloglarında sunulan bilgilere ihtiyaç duymadan, farklı ışınım değerleri altında ölçülmüş bir veya birden fazla I-V eğrilerinin yardımı ile model parametrelerini hesaplayabilmektedir. Model parametreleri, analitik olarak elde edilmiş ve aşağıda gösterilen beş adet ifadenin yardımıyla hesaplanmaktadır.

$$A = \frac{V_M + I_M R_{S0} - V_{OC}}{V_T \left\{ \ln \left( I_{SC} - \frac{V_M}{R_{SH0}} - I_M \right) - \ln \left( I_{SC} - \frac{V_{OC}}{R_{SH0}} \right) + \frac{I_M}{I_{SC} - \left( \frac{V_{OC}}{R_{SH0}} \right)} \right\}} \quad (9)$$

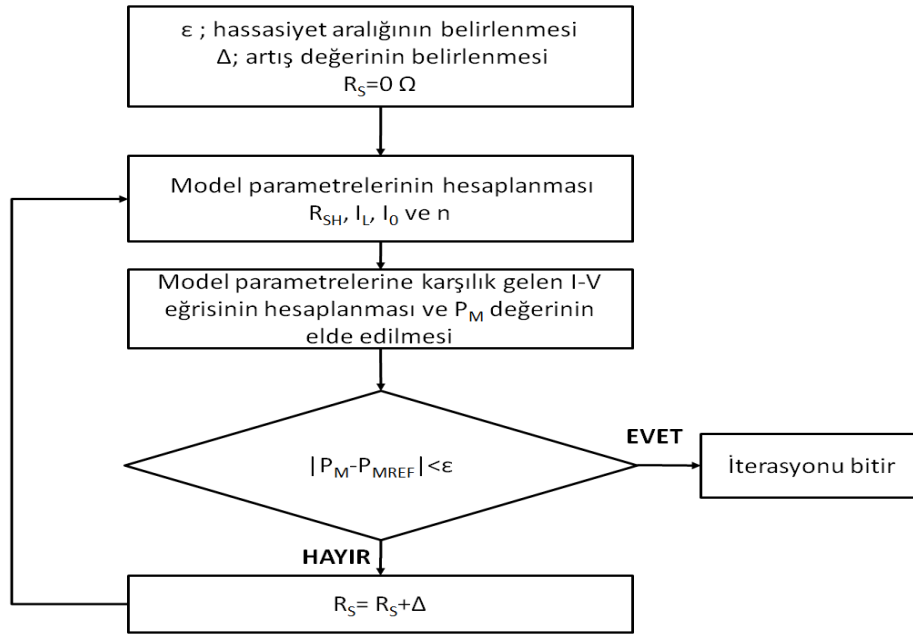
$$R_{SH} = R_{SH0} \quad (10)$$

$$I_S = \left( I_{SC} \frac{V_{OC}}{R_{SH0}} \right) \exp \left( \frac{-V_{OC}}{A V_T} \right) \quad (11)$$

$$R_S = R_{S0} - \frac{n V_T}{I_S} \exp \left( \frac{-V_{OC}}{A V_T} \right) \quad (12)$$

$$I_L = I_{SC} \left( 1 + \frac{R_S}{R_{SH}} \right) + I_S \left( \exp \left( \frac{I_{SC} R_S}{A V_T} \right) - 1 \right) \quad (13)$$

*İterasyona Dayalı Yöntem (Y-2):* Bu yöntemde model parametreleri, sadece modül kataloglarında verilen bilgilerin ve Şekil 3'te gösterilen özel noktalar için elde edilen denklemlerin yardımı ile iterasyon tekniği kullanılarak hesaplanmıştır. Kullanılan iterasyon, modül katalogunda verilen  $P_{MREF}$  değerinin istenen hassasiyet mertebesinde elde edilmesi ile sonlandırılır [22]. İterasyona dayalı yöntemin hesaplama tekniği temsili olarak Şekil 5'te gösterilmiştir. Kullanıcı tarafından belirlenen hassasiyet aralığı ( $\epsilon$ ) ve iterasyon artış değerinin ( $\Delta$ ) seçimi, iterasyonun ıraksamaması açısından oldukça önemlidir.



Şekil 5. İterasyona dayalı yöntemlerde model parametrelerini hesaplanması [1].

*Tamamen Modül Bilgilerine Dayalı Yöntem (Y-3):* Bu yöntem model parametrelerini hesaplamak için sadece modül kataloglarında sunulan bilgilere ihtiyaç duymaktadır. Model parametrelerini hesaplamak için gerekli olan referans koşullarındaki seri direnç ( $R_{S0REF}$ ) ve paralel direnç ( $R_{SH0REF}$ ) başlangıç değerleri aşağıda belirtilen ifadelerden elde edilmiştir [11].

$$R_{S0REF} = \frac{V_{OCREF} - V_{MREF}}{2I_{MREF}} \quad (14)$$

$$R_{SH0REF} = \frac{V_{OCREF} - V_{MREF}}{I_{MREF}} \quad (15)$$

Bu başlangıç değerlerinin ve aşağıda belirtilen dört adet ifadenin yardımı ile referans model parametreleri, sadece modül kataloglarında sunulan bilgilerden hesaplanmaktadır [11].

$$I_{LREF} = \frac{(R_{SREF} + R_{SHREF})}{R_{SHREF}} I_{SCREF} \quad (16)$$

$$I_{0REF} = \frac{I_{LREF} - \frac{V_{OCREF}}{R_{SHREF}}}{\left( e^{\frac{qV_{OCREF}}{A_k T_{REF}}} - 1 \right)} \quad (17)$$

$$R_{SREF} = R_{S0REF} - \frac{1}{\frac{q}{A_k T} I_{0REF} e^{\frac{qV_{OCREF}}{A_k T_{REF}}}} \quad (18)$$

$$R_{SHREF} = \frac{(V_{MREF} + I_{MREF}R_{SREF})}{I_{LREF} - I_{MREF} - I_{OREF} \left( e^{\frac{q(V_{MREF} + I_{MREF}R_{SREF})}{Ak_B T_{REF}}} - 1 \right)} \quad (19)$$

#### 4. Karşılaştırma ölçütleri

Seçilen yöntemlerin karşılaştırılmasında kullanılan ölçütler aşağıda özetlenmiştir.

*Doğruluk (D)*: Simülasyon sonrasında elde edilen sonuçların, ölçülmüş (deneysel) sonuçlara olan yakınlığını ifade eden ölçüttür. Simülasyonda kullanılacak olan yöntemin yüksek doğruluğa sahip olması istenmektedir. Bu çalışmada; ölçülen ve simüle edilen I-V eğrilerinin karşılaştırılması, ifade (20) ile gösterilen ortalama karekök yaklaşımı ile gerçekleştirilmiştir [11].

$$RMSE(\%) = 100 \sqrt{\frac{N \sum_{i=1}^N (Z_{CALC} - Z_{MEAS})^2}{\sum_{i=1}^N Z_{MEAS}}} \quad (20)$$

Burada,  $Z_{CALC}$ ,  $Z_{MEAS}$  ve N sırası ile hesaplanan değere, ölçülen değere ve veri (ölçüm) sayısına karşılık gelmektedir.

*Hesaplama Yüğü (HY)*: Model parametrelerini elde edebilmek için gerekli olan hesap yükünü ifade etmektedir.

*İlave bilgi/ekipman (İBE)*: Bu kriter model parametrelerini hesaplamak için gerekli olan ve modül kataloglarında kullanıcılara sunulmayan bilgiler ile seçilen yöntemi uygulayabilmek için gerekli olan ilave ölçüm cihazlarını ifade etmektedir.

*Uygulanabilirlik (U)*: Bu ölçüt seçilen yöntemin; doğruluk, ilave bilgi/ekipman ve hesaplama yükü ölçütlerine göre en dengeli (optimize) şekilde kullanıcılara sunulmasını ifade etmektedir. Örneğin, doğruluğu yüksek olmasına rağmen ilave bilgi ve/veya aşırı hesaplama yüküne sahip yöntemlerin uygulanabilirlik ölçütü "düşük" olarak değerlendirilir.

#### 5. Seçilen yöntemlerin değerlendirilmesi

Yöntem-1 ve Yöntem-3'te referans model parametreleri analitik olarak elde edilen ifadelerden doğrudan ve basitçe hesaplanmaktadır. Dolayısıyla her iki yöntemin "az" hesaplama yüküne sahip oldukları anlaşılmaktadır. Yöntem-2'de ise, referans model parametrelerini hesaplayabilmek için, iterasyonun yakınsamasını ve hesaplama süresini belirleyen iterasyon artış adımının ( $\Delta$ ) ve hassasiyet aralığının ( $\epsilon$ ) kullanıcılar tarafından belirlenmesi gereklidir. Bu iki parametrenin seçimi oldukça önemlidir. Yanlış seçim durumunda iterasyon ıraksamakta ve yöntem model parametrelerini hesaplamakta başarısız olmaktadır. Araştırmacılar açısından bu iki parametrenin seçimi iyi bir şekilde gerçekleştirilirken, diğer kullanıcılar için bu seçim oldukça zordur. Bu bağlamda Yöntem-2'in hesaplama yükü "fazla" olarak değerlendirilmiştir

Yöntem-1'de model parametrelerini hesaplayabilmek için gerekli olan I-V eğrisini elde edebilmek için özel olarak tasarlanmış ölçüm cihazlarına ihtiyaç duyulmaktadır. Benzer olarak Yöntem-2'de ise, iterasyon sürecinin iraksamadan sonuç verebilmesi için artış adımının ve hassasiyet aralığının seçimi ilave bilgi gerektiren bir süreç olarak ortaya çıkmaktadır. Bunun yanında, Yöntem-3'te ise referans model parametrelerini hesaplayabilmek için ilave bilgiye veya ölçüm cihazlarına gerek yoktur, sadece modül kataloglarında kullanıcılara sunulan bilgiler yeterlidir.

Seçilen yöntemlerin simülasyon doğruluklarının test edilmesi amacıyla, KC200GT modülünün farkı çalışma şartlarında ölçülen I-V eğrileri kullanılmıştır. Ölçülen I-V eğrileri Shongwe ve arkadaşlarının rapor ettiği çalışmadan alınmıştır [23]. KC200GT modülünün katalogunda sunulan ve referans model parametrelerinin hesaplanması için gerekli olan bilgiler Tablo 1'de verilmiştir. Burada,  $I_{MREF}$  ve  $V_{MREF}$  sırası ile referans koşullarındaki maksimum çıkış gücünün olduğu akım ve gerilimi,  $I_{SCREF}$  ve  $V_{OCREF}$  ise referans koşullarındaki kısa devre akımı ve açık devre gerilimini ifade etmektedirler.

Tablo 1. KC200GT modülünün katalog değerleri.

Parametre	Değer
$N_s$	54
$I_{SCREF}(A)$	8.21
$V_{OCREF}(V)$	32.90
$I_{MREF}(A)$	7.61
$V_{MREF}(V)$	26.30
$\alpha$ (ppm/°C)	378
$\beta$ (ppm/°C)	-3783

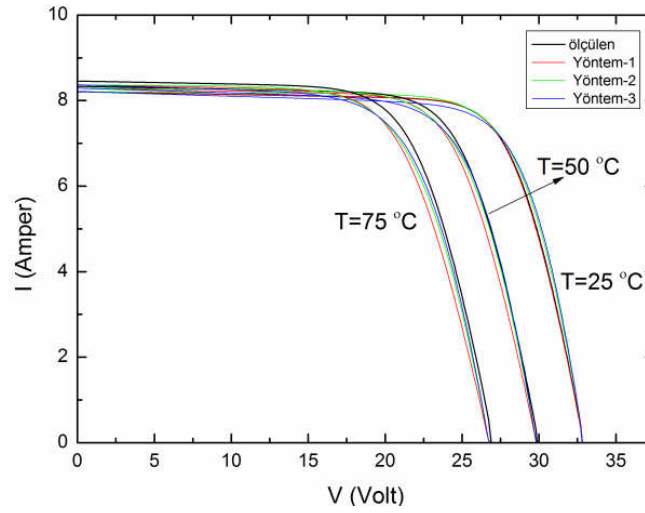
Burada,  $I_{MREF}$  ve  $V_{MREF}$  sırası ile referans koşullarındaki maksimum çıkış gücünün olduğu akım ve gerilimi,  $I_{SCREF}$  ve  $V_{OCREF}$  ise referans koşullarındaki kısa devre akımı ve açık devre gerilimini ifade etmektedirler.

Seçilen yöntemler kullanılarak hesaplanan referans model parametreleri Tablo 2'de gösterilmiştir.

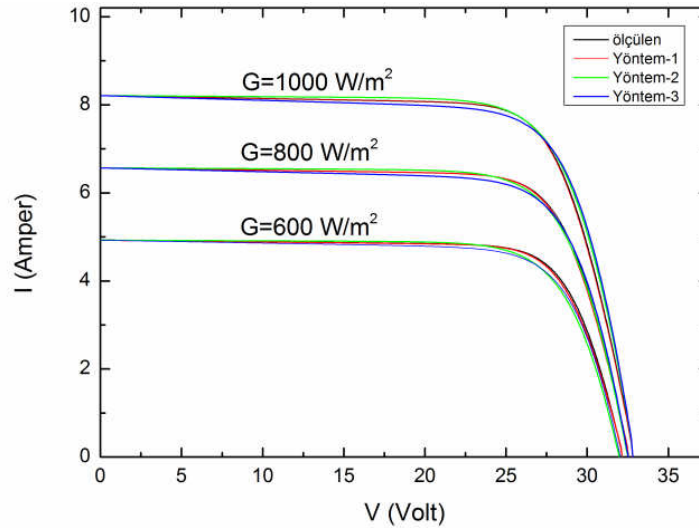
Tablo 2. Seçilen yöntemler için hesaplanan referans model parametreleri.

Model Parametreleri	Yöntem-1 [4]	Yöntem-2 [22]	Yöntem-3 [11]
A	50.8	70.2	64.8
$I_{OREF}$ (A)	$8.98 \times 10^{-11}$	$9.83 \times 10^{-08}$	$5.62 \times 10^{-08}$
$I_{PHREF}$ (A)	8.230	8.214	8.290
$R_{SREF}$ ( $\Omega$ )	0.365	0.221	0.200
$R_{SHREF}$ ( $\Omega$ )	151.5	415.0	106.8

Seçilen üç yöntem için farklı çalışma koşullarındaki güncel model parametreleri ve bunlara karşılık gelen I-V eğrilerinin simülasyonu Şekil 4'e göre gerçekleştirilmiş ve ölçülen eğrilerle karşılaştırılmıştır. Sabit ışınlık farkı modül sıcaklıklarındaki I-V eğrileri Şekil 6'da, sabit modül sıcaklığı farklı ışınlık değerlerindeki I-V eğrileri ise Şekil 7'de gösterilmiştir.



Şekil 6. Farklı modül sıcaklıkları için ölçülen ve simülasyonu gerçekleştirilen I-V eğrileri.



Şekil 7. Farklı ışınım değerleri için ölçülen ve simülasyonu gerçekleştirilen I-V eğrileri.

Simülasyonu gerçekleştirilen I-V eğrileri için hata değerleri hesaplanmış ve Tablo 3 ve Tablo 4'te gösterilmiştir. Farklı çalışma koşulları için elde edilen hata değerlerinin ortalaması hesaplanmış ve aynı tablolarda gösterilmiştir.

Tablo 3. Seçilen yöntemlerin farklı modül sıcaklığındaki simülasyon hataları.

$T_M$ (°C)	Y-1 (%)	Y-2 (%)	Y-3 (%)
25	0.3	1.3	1.8
50	2.1	0.9	1.4
75	3.6	2.4	2.4
Ortalama Hata	2.0	1.5	1.9

Doğruluk ölçütünün belirtildiği Tablo 3 ve Tablo 4 dikkate alındığında, seçilen tüm yöntemler için elde edilen hata değerleri arasında belirgin bir farkın olmadığı

anlaşılmıştır. Ayrıca tüm yöntemler için elde edilen ortalama hata değerleri, I-V eğrilerinin simülasyonu için bildirilen hata değeri olan %4.0'ün altında kalmaktadır [24]. Farklı modül sıcaklıkları için en iyi simülasyonu %1.5'lük ortalama hata ile Yöntem-2 sağlarken, farklı ışınım değerleri için bu yöntem %0.5'lik hata ile Yöntem-1'dir.

Tablo 4. Seçilen yöntemlerin farklı ışınımlardaki simülasyon hataları.

G (W/m <sup>2</sup> )	Y-1 (%)	Y-2 (%)	Y-3 (%)
1000	0.3	1.3	1.8
800	0.6	0.9	1.1
600	0.7	2.9	2.2
Ortalama Hata	0.5	1.8	1.7

Bundan önceki üç ölçüt (doğruluk, hesaplama yükü ve ilave bilgi/ekipman) için yapılan değerlendirmeler dikkate alındığında, Yöntem-1 ve Yöntem-2'nin sahip olduğu simülasyon doğruluğunun daha iyi olmasına rağmen, ilave bilgi/ekipmana ve fazla hesaplama yüküne ihtiyaç duymamasından dolayı, Yöntem-3'ün diğer yöntemler olan Yöntem-1 ve Yöntem-2'ye göre daha uygulanabilir olduğu belirlenmiştir.

## 6. Sonuç

Son yıllarda fotovoltaik enerjiye olan ani yönelim; araştırmacılar, fotovoltaik tasarımcılar ve son kullanıcı olmak üzere farklı tipteki fotovoltaik kullanıcıların ortaya çıkmasına neden olmuştur. Fotovoltaik modüllerin belirli bir ışınım ve modül sıcaklığındaki I-V eğrisinin simülasyonu için gerekli olan yöntemin seçimini belirleyen en önemli etken fotovoltaik kullanıcılarıdır. Bu bağlamda kullanıcılara, I-V eğrilerinin simülasyonunu gerçekleştirmek için hangi yöntemin seçilmesi gerektiğinin anlatılması oldukça önemlidir. Bu çalışmada, fotovoltaik modüllerin belirli bir ışınım ve modül sıcaklığındaki I-V eğrilerini simüle edebilen üç adet farklı yöntem; doğruluk, ilave/bilgi ekipman, hesaplama yükü ve uygulanabilirlik ölçütlerine göre değerlendirilmiş ve karşılaştırılmıştır. Elde edilen sonuçlar şu şekilde sıralanabilir. Doğruluk ölçütü dikkate alındığında, seçilen yöntemler arasında belirgin bir fark yoktur. Bir başka ifade ile seçilen tüm yöntemler, I-V eğrisinin simülasyonunu iyi ve kabul edilebilir bir doğrulukla (<%4.0, Tablo 3 ve Tablo 4) gerçekleştirebilmektedir. Araştırmacılar seçilen tüm yöntemleri kolaylıkla uygulayabilmektedirler. Bunun yanında, diğer yöntemlere nazaran sahip olduğu simülasyon doğruluğu az olsa da, ilave bilgi/maliyet ve hesaplama yükü gerektirmeyen yöntemler daha uygulanabilir olduklarından, özellikle fotovoltaik tasarımcılar ve son kullanıcılar tarafından daha çok tercih edilebilme potansiyeline sahiptirler.

## Kaynaklar

- [1] Şentürk, A., Yeni Bir Yöntem İle Kristal Silisyum Tabanlı Fotovoltaik Modüllerin Elektriksel Performansının Hesaplanması Ve Sıcaklık Katsayılarının (İç Ve Dış) Performansa Olan Etkisinin İncelenmesi, Doktora Tezi, Muğla Sıtkı Kocman Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Muğla, (2016).

- [2] Devabhaktuni, V., Alam, M., Depuru, S.S.S.R., Green, R.C., Nims, D. ve Near, C., Solar energy: Trends and enabling technologies, **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, 19, 555–564, (2013).
- [3] Averbukh, M., Lineykin, S. ve Kuperman, A., Obtaining small photovoltaic array operational curves for arbitrary cell temperatures and solar irradiation densities from standard conditions data, **Progress in Photovoltaics Research and Application**, 21, 1016–1024, (2012).
- [4] Phang, J.C.H., Chan, D.S.H. ve Phillips, J.R., Accurate analytical method for the extraction of solar cell model parameters, **Electronics Letters**, 20, 406–408, (1984).
- [5] Chan, D.S.H. ve Phang, J.C.H., Analytical Methods for the Extraction of Solar-Cell Single- and Double-Diode Model Parameters from I-V Characteristics, **IEEE Transactions on Electron Devices**, 34, 286–293, (1987).
- [6] Jia, Q.X., Ebihara, K. ve Ikegami, T., Analytical solution for solar cell model parameters from illuminated current-voltage characteristics, **Philosophical Magazine Part B**, 72, 375–382, (1995).
- [7] Siddiqui, M.U., Arif, A.F.M., Bilton, A.M., Dubowsky, S. ve Elshafei, M., An improved electric circuit model for photovoltaic modules based on sensitivity analysis, **Solar Energy**, 90, 29–42, (2013).
- [8] Cubas, J., Pindado, S. ve Victoria, M., On the analytical approach for modeling photovoltaic systems behavior, **Journal of Power Sources**, 247, 467–474, (2014).
- [9] Orioli, A. ve Di Gangi, A., A procedure to calculate the five-parameter model of crystalline silicon photovoltaic modules on the basis of the tabular performance data, **Applied Energy**, 102, 1160–1177, (2013).
- [10] Batzelis, E.I. ve Papathanassiou, S.A., A Method for the Analytical Extraction of the Single-Diode PV Model Parameters, **IEEE Transactions on Sustainable Energy**, 7, (2015).
- [11] Senturk, A. ve Eke, R., A new method to simulate photovoltaic performance of crystalline silicon photovoltaic modules based on datasheet values, **Renewable Energy**, 103, 58–69, (2017).
- [12] Lalwani, M., Kothari, D.P. ve Singh, M., Investigation of Solar Photovoltaic Simulation Softwares, **International Journal of Applied Engineering Research**, 1(3), 585–601, (2010).
- [13] Sharma, V., Kumar, A., Sastry, O.S. ve Chandel, S.S., Performance assessment of different solar photovoltaic technologies under similar outdoor conditions, **Energy**, 58, 511–518, (2013).
- [14] Shockley, W., The Theory of p-n Junctions in Semiconductors and p-n Junction Transistors, **Bell Labs Technical Journal**, 28, 435–489, (1949).
- [15] Gow, J. A. ve Manning, C.D., Development of a photovoltaic array model for use in power-electronics simulation studies, **IEEE Proceedings - Electric Power Applications**, 146(2), 193-200, (1999).
- [16] Khanna, V., Das, B.K., Bisht, D. ve Singh, P.K., A three diode model for industrial solar cells and estimation of solar cell parameters using PSO algorithm, **Renewable Energy**, 78, 105–113, (2015).
- [17] Ma, T., Yang, H. ve Lu, L., Solar photovoltaic system modeling and performance prediction, **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, 36, 304–315, (2014).
- [18] Elbaset, A.A., Ali, H. ve Sattar, M.A., Novel seven-parameter model for photovoltaic modules, **Solar Energy Materials and Solar Cells**, 130, 442–455,



- (2014).
- [19] Jung, J.-H. ve Ahmed, S., Real-time simulation model development of single crystalline photovoltaic panels using fast computation methods, **Solar Energy**, 86, 1826–1837, (2012).
  - [20] Chen, Y., Wang, X., Li, D., Hong, R., Shen, H., Parameters extraction from commercial solar cells I–V characteristics and shunt analysis, **Applied Energy**, 88, 2239–2244, (2011).
  - [21] Ciulla, G., Lo Brano, V., Di Dio, V. ve Cipriani, G., A comparison of different one-diode models for the representation of I–V characteristic of a PV cell, **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, 32, 684–696, (2014).
  - [22] Villalva, M.G., Gazoli, J.R. ve Filho, E.R., Comprehensive Approach to Modeling and Simulation of Photovoltaic Arrays, **IEEE Transactions on Power Electronics**, 24(5), 1198–1208, (2009).
  - [23] Shongwe, S. ve Hanif, M., Comparative Analysis of Different Single-Diode PV Modeling Methods, **IEEE Journal of Photovoltaics**, 5, 938–946, (2015).
  - [24] Humada, A.M., Hojabri, M., Mekhilef, S. ve Hamada, H.M., Solar cell parameters extraction based on single and double-diode models: A review, **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, 56, 494–509, (2016).

# Effective multiplication factor and fuel temperature coefficient calculations of PWR assembly under different temperatures

Tayfun AKYUREK\*

Marmara University, Art and Science Faculty, Physics Department, İstanbul, Turkey

Geliş Tarihi (Received Date): 12.08.2017

Kabul Tarihi (Accepted Date): 23.02.2018

## Abstract

This paper presents effective multiplication factor ( $k_{eff}$ ) with different burnable absorbers and weight percentages at different temperatures as well as doppler coefficient results and number density calculations for Westinghouse type pressurized water reactor (PWR) Assembly. Integral fuel burnable absorber rods coated with  $ZrB_2$  and Gadolinia-Uranium ( $UO_2-Gd_2O_3$ ) integral burnable absorbers were considered to calculate reactor parameters ( $k_{eff}$  and doppler coefficient). The results compared with base fuel which does not contain burnable absorber at different temperatures. The results show that reactivity was decreased with increased temperature and doppler coefficients increased with temperatures but remained negative at all temperatures. At 1500 K, the effective multiplication factor for base fuel was found to be 1.46985 while the effective multiplication factors for 2% with  $Gd_2O_3$ , 8% with  $Gd_2O_3$ , and IFBA rods were 1.38976, 1.37574, and 1.30337 respectively.

**Keywords:** Burnable absorber, Doppler coefficient, reactor parameters, fuel assembly.

## Farklı sıcaklıklar altında BSR yakıt demetinin efektif çoğalma faktörü ve yakıt sıcaklığı katsayısı hesaplamaları

## Özet

Bu çalışmada, Westinghouse tipi basınçlı su reaktörü (BSR) yakıt demeti için, çeşitli sıcaklıklarda farklı yanabilir zehirler ve ağırlık yüzdeleri kullanılarak efektif çoğalma faktörü ( $k_{eff}$ ), doppler katsayı sonuçları ve yoğunluk hesaplamaları sunulmaktadır. Reaktör parametreleri olan  $k_{eff}$  ve doppler katsayıları,  $ZrB_2$  ile kaplanmış integral yakıtlı yanabilir zehir çubukları ve Gadolinia-Uranyum ( $UO_2-Gd_2O_3$ ) integral yakıtlı

\* Tayfun AKYÜREK, tayfun.akyurek@marmara.edu.tr, <http://orcid.org/0000-0001-9362-8902>

*yanabilir zehirler göz önüne alınarak hesaplanmıştır. Farklı sıcaklıklarda elde edilen sonuçlar, yanabilir zehiri kullanılmayan yakıt demeti sonuçları ile karşılaştırılmıştır. Artan sıcaklık değerlerinde, yakıt demetlerinde reaktiflik azalmış doppler katsayıları ise artmıştır fakat doppler katsayıları her sıcaklıkta negatif değerlerde kalmıştır. Sıcaklığın 1500 K'de olduğu durumda yanabilir zehirli olmayan temel yakıt demetinde efektif çoğalma faktörü 1.46985 iken ağırlık yüzdesi %2 ve %8 olan  $Gd_2O_3$  ile IFBA yanabilir zehirli yakıt demetinin efektif çoğalma faktörü sırasıyla 1.38976, 1.37574 ve 1.30337 olarak bulunmuştur.*

**Anahtar Kelimeler:** Yanabilir zehir, Doppler katsayısı, reaktör parametreleri, yakıt demeti.

## 1. Introduction

Researchers have been developed many different absorber materials to increase the cycle length of reactor core [1]. Burnable absorbers have been used in nuclear fuel of light water reactors (LWRs) since they increase the length of cycle in the core. One of the important selection criteria for burnable absorber material is to hold down excess reactivity at the beginning of cycle. Another desirable material property for selection of burnable absorber is to maximize the cross section for slow neutrons at beginning of nuclear fuel cycle. For pressurized water reactor (PWR), reactivity decreases linearly with respect to burnup if there is no burnable absorber in the fuel assemblies. Therefore, some PWR nuclear fuel assemblies such as Westinghouse PWR contain integral fuel burnable absorber (IFBA) rods, which load with uranium dioxide (UO<sub>2</sub>) pellets coated with ZrB<sub>2</sub> to control reactivity in the core. In addition, fuel rods with Gadolinia-Uranium (UO<sub>2</sub>-Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) integral burnable absorber have been used broadly in boiling water reactors (BWRs) for reactor control and effective fuel performance [2]. Gadolinia integral burnable absorber provides high thermal neutron cross section but gadolinium in the fuel decreases the thermal conductivity and melting point of uranium. Thermal neutron absorption cross section and natural abundance of gadolinium (Gd) isotopes is much higher than Boron-10 isotope [3].

In a nuclear reactor, the cross sections of neutrons or the interaction probability with nuclear fuel nucleus depend mostly on the temperature. Thermal motion of nucleus alters because of fuel temperature fluctuation. It has been observed that as fuel temperature rises, the resonance in the interaction probability widens while its magnitude of the peak reduces. This event is called as Doppler Effect [4]. The fuel temperature coefficient (FTC) of reactivity or Doppler coefficient is an essential parameter in a nuclear reactor core assessment. The FTC assessment contains the reactivity change with fuel temperature change by keeping other parameters such as burnup, moderator density, boron concentration, moderator temperature [5].

In this study, application of MCNP (Monte Carlo N-Particle) code on 17x17 Westinghouse PWR Assembly is performed to calculate reactivity and FTC (Doppler coefficient) with various weight percent of burnable poisons at different temperatures. Additionally, the density of fuel compositions were calculated based on selected material weight percentages.

## 2. Methods and compositions of fuel assemblies

The reactivity and Doppler coefficient calculations with IFBA rods, Gadolinia rods and without burnable absorbers were implemented using MCNP code. A 17x17 Pressurized Water Reactor Assembly, which includes 25 water rods, has been selected for reactivity and Doppler coefficient calculations at five different temperatures (300 K, 600 K, 1000 K, 1200 K and 1500 K). Fuel assembly with five percent enriched UO<sub>2</sub> fuel and 25 water rods is considered to be base fuel as shown in Figure 1. The base fuel input deck was modified to accommodate the addition of IFBA rods that has a thin ZrB<sub>2</sub> layer with 55% enriched <sup>10</sup>B. ZrB<sub>2</sub> coating at specified 2.4 mg <sup>10</sup>B per 2.54 cm added to input deck for preparation of the 80 IFBA rod case. The thickness of the coating added to the fuel pellet is calculated for the specified 2.4 mg <sup>10</sup>B per 2.54 cm as shown in Figure 3. The elaborated density calculations of fuel composition were obtained to find the coating thickness.

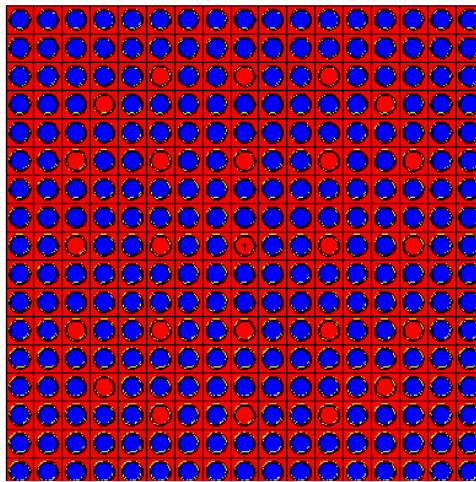


Figure 1. Base fuel assembly.

For the case of Gadolinia-Uranium (UO<sub>2</sub>-Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) burnable absorber, the fuel assemblies were created by substituting of <sup>235</sup>U, <sup>238</sup>U, <sup>16</sup>O and varying amounts of 2, 4, 6, and 8 weight percent of Gd isotopes into eight fuel rods as shown in Figure 2. Note that the amount of gadolinium is specified as weight percent of the metal gadolinium of various isotopes in the form of gadolinia mixed with UO<sub>2</sub>. The theoretical density (TD) of UO<sub>2</sub> with gadolinia is given as [6];

$$\text{Density}(\rho) = 10.96 - 0.033 \cdot (\text{Gd}_2\text{O}_3 \%) \quad (1)$$

The number densities for each material within a specified concentration of Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> are calculated. These number densities were used in the MCNP program to be able to calculate reactivity and Doppler coefficients. After creating libraries by compiling NJOY99 program at different temperatures (300 K, 600 K, 1000 K, 1200 K and 1500 K), the MCNP simulations were completed for base fuel and modified assemblies with Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and ZrB<sub>2</sub> burnable poison rods.

After the  $k_{\text{eff}}$  with respect to temperature plot with all fuel composition MCNP runs, the multiplicative value before the logarithmic function will provide the Doppler constant of a particular fuel assembly. This shows the fuel reactivity and changes of the reactivity in

temperature. It is expected this value is negative because of the U-238 Doppler coefficient. It is absorbing more neutrons at the different temperatures. If the  $k_{eff}$  value is close to 1, the fuel temperature coefficient  $\alpha_T$  can be calculated as [7],

$$\alpha_T = \frac{1}{k_{eff}} \frac{\partial k_{eff}}{\partial T} \quad (2)$$

If the  $k_{eff}$  value is not close to 1, the fuel temperature coefficient  $\alpha_T$  can be calculated as [7],

$$\alpha_T = \frac{1}{k_{eff}^2} \frac{\partial k_{eff}}{\partial T} \quad (3)$$

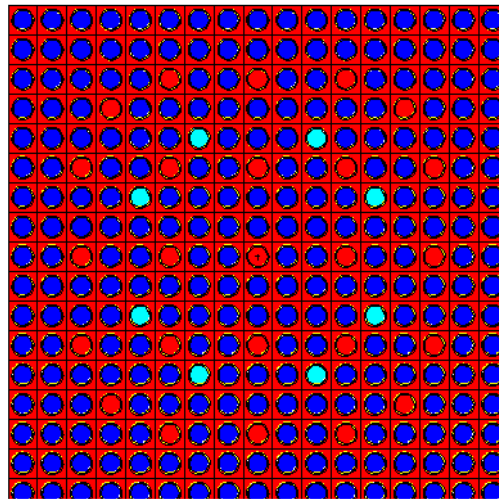


Figure 2. The fuel assembly with gadolinia-uranium ( $UO_2-Gd_2O_3$ ) burnable absorber.

### 3. Results and discussions

The modifications of the 80 IFBA rods were same with  $Gd_2O_3$  addition but the difference was the new surface card addition. A new universe created for the fuel assembly and cell card modified for a new surface that made up space in the air gap between the cladding and the fuel.

To figure out the radial distance from the centerline of the fuel to the edge of the  $ZrB_2$  coating the new surface card was created. The  $ZrB_2$  coating added at the specified 2.4 mg  $^{10}B$  per inch and the thickness of coating was calculated to be approximately 0.000615 cm as shown in table 1. The cross-sectional view and magnified of coating view of IFBA rods were provided in Figure 3. The total Boron mass for single IFBA rod with 388.1 cm long and 55% enriched  $^{10}B$  was obtain 0.3667 g. Therefore, the total boron mass in one single assembly can be calculated as 29.336 g.

The calculated number densities for each fuel composition were used in input decks. The calculated number densities tabulated in Table 2 and 3. The density calculations showed that the density of Gd isotopes with the variation of weight percentage was increased while the number densities of U and O isotopes were decreased.

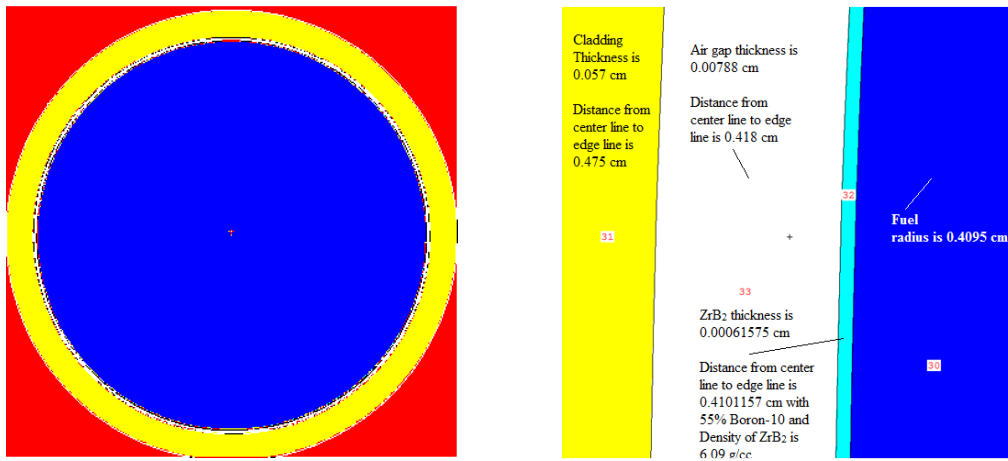


Figure 3. IFBA rods with thin ZrB<sub>2</sub> layer and 55% enriched <sup>10</sup>B and magnification of coating view.

Table 1: Thickness of the coating added to the fuel pellet for IFBA rods.

Number of IFBA rods	80
Length of rod (cm)	388.1000
Length rod (inch)	152.7953
Diameter of fuel pellet (cm)	0.8190
Surface area of per rod (cm <sup>2</sup> )	2.5730
Circumference of fuel pellet (cm)	998.5675
Mass ZrB <sub>2</sub> /IFBA rod	55 wt%
Mass B10/inch/IFBA rod (g)	0.0024
Mass B10/IFBA rod (g)	0.3667
Density ZrB <sub>2</sub> (g/cc)	3.7446
Surface area of per rod (cm <sup>2</sup> )	6.0900
Radius of pellet (cm)	0.4095
Thickness ZrB <sub>2</sub> (cm)	0.00061575
Distance from center to edge of ZrB <sub>2</sub>	0.41011570

Table 2: Densities of Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and UO<sub>2</sub>.

Densities	8 wt% Gd	6 wt% Gd	4 wt% Gd	2 wt% Gd
Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (g/cc)	0.98116796	0.74143187	0.49799184	0.25084789
UO <sub>2</sub> (g/cc)	9.65948228	9.97955581	10.30333327	10.63081467
Total (g/cc)	10.64065024	10.72098768	10.80132512	10.88166256

The simulations were completed for all 6-fuel schemes, which provide 30 input files, at 300 K, 600 K, 1000 K, 1200 K and 1500 K to find out reactivity change and Doppler coefficient with respect to temperature increase. The simulated data was analyzed and the graph of the  $k_{eff}$  values with respect to temperature for the six fuel types plotted in Figure 4. The figure describes that the  $k_{eff}$  value decreases when the temperature increases. It is also indicate that the  $k_{eff}$  decreases by adding more burnable absorbers. For consistency reasons, effective multiplication factors ( $k_{eff}$ ) were observed for UO<sub>2</sub> base fuel and gadolinia mixed fuel (UO<sub>2</sub>-Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). The effective multiplication factor,

which effects the reactivity results for  $UO_2$  base fuel and gadolinia mixed fuel ( $UO_2-Gd_2O_3$ ) are 1.47688 and 1.38989 with standard deviation of 0.00059 and 0.00062 at 1200 K, respectively.

Table 3: Number densities with percent of gadolinia absorber ( $UO_2-Gd_2O_3$ ).

Isotope	Number Density (atoms/mol)			
	8 wt% $Gd_2O_3$	6 wt% $Gd_2O_3$	4 wt% $Gd_2O_3$	2 wt% $Gd_2O_3$
Gd-154	7.10665E+19	5.37023E+19	3.60698E+19	1.8169E+19
Gd-155	4.82470E+20	3.64584E+20	2.44877E+20	1.23349E+20
Gd-156	6.67308E+20	5.04259E+20	3.38692E+20	1.70606E+20
Gd-157	5.10179E+20	3.85523E+20	2.58941E+20	1.30434E+20
Gd-158	8.09767E+20	6.11910E+20	4.10997E+20	2.07027E+20
Gd-160	7.12621E+20	5.38501E+20	3.61691E+20	1.82190E+20
O-16	4.78597E+22	4.8092E+22	4.83224E+22	4.85508E+22
U-235	1.55102E+20	1.60242E+20	1.65441E+20	1.70699E+20
U-238	2.13857E+22	2.20944E+22	2.28112E+22	2.35362E+22
<b>TOTAL</b>	7.26540E+22	7.28051E+22	7.29503E+22	7.30895E+22

The fuel temperature coefficients were calculated based on Eq. (3). Fuel temperature 300 K was considered as the reference temperature for all FTC calculations and unknown value of  $\partial k_{eff}$  was obtained by subtraction of  $k_{eff}$  values for different temperatures. This leads to Doppler coefficient for each individual cases using the all known values. The results from the equations can be seen in Table 4 where fuel temperature coefficient is always stays negative and increase with increased temperatures but after 1200 K it is decrease.

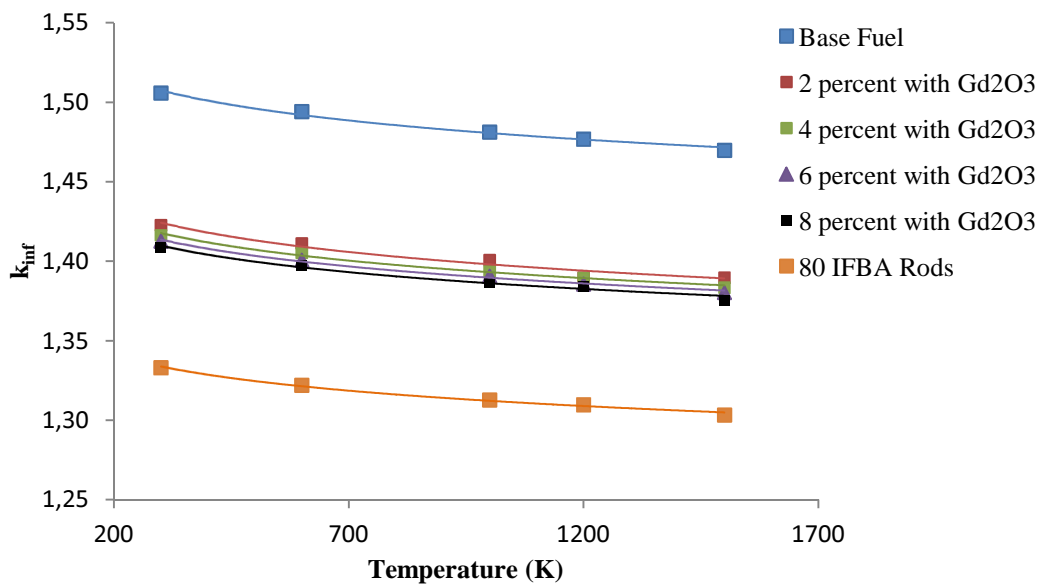


Figure 4.  $k_{eff}$  change with respect to temperature for each fuel type.

Table 4: Fuel temperature coefficient.

Fuel Form	Temperature (K)	$k_{\text{eff}}$	$\partial k_{\text{eff}}$	$\alpha_T$ , Fuel temp. coefficient ( $\Delta k/k$ )
Base case	300	1.50587	-	-
Base case	600	1.49430	-0.01157	-2.45514E-05
Base case	1000	1.48129	-0.01301	-1.48425E-05
Base case	1200	1.47688	-0.00441	-1.24023E-05
Base case	1500	1.46985	-0.00703	-9.95491E-06
2 wt % Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	300	1.42288	-	-
2 wt % Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	600	1.41139	-0.01149	-2.48392E-05
2 wt % Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1000	1.40085	-0.01054	-1.50178E-05
2 wt % Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1200	1.38989	-0.01096	-1.25492E-05
2 wt % Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1500	1.38976	-0.00013	-1.00732E-05
4 wt % Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	300	1.41645	-	-
4 wt % Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	600	1.40546	-0.01099	-2.37069E-05
4 wt % Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1000	1.39362	-0.01184	-1.43282E-05
4 wt % Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1200	1.38952	-0.00410	-1.19715E-05
4 wt % Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1500	1.38350	-0.00602	-9.60798E-06
6 wt % Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	300	1.41277	-	-
6 wt % Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	600	1.40076	-0.01201	-2.25955E-05
6 wt % Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1000	1.39077	-0.00999	-1.36519E-05
6 wt % Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1200	1.38578	-0.00499	-1.14049E-05
6 wt % Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1500	1.38054	-0.00524	-9.15189E-06
8 wt % Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	300	1.40863	-	-
8 wt % Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	600	1.39733	-0.01130	-2.38596E-05
8 wt % Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1000	1.38708	-0.01025	-1.44212E-05
8 wt % Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1200	1.38404	-0.00304	-1.20494E-05
8 wt % Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1500	1.37574	-0.00830	-9.67070E-06
80 IFBA Rods	300	1.33308	-	-
80 IFBA Rods	600	1.32206	-0.01102	-2.27126E-05
80 IFBA Rods	1000	1.31282	-0.00924	-1.37231E-05
80 IFBA Rods	1200	1.30980	-0.00302	-1.14646E-05
80 IFBA Rods	1500	1.30337	-0.00643	-9.19990E-06

<sup>238</sup>U resonances widen so that increases the neutron absorption. This leads to reactivity reduction in the core. As it is known LWRs contains low enriched uranium fuel, which contains huge amount of <sup>238</sup>U, therefore, the Doppler broadening is expected to be higher. Figure 5 shows that fuel temperature coefficients is negative for all temperature range under consideration. The FTCs are increasing almost linearly until 1200 K including within the operating temperature of a PWR (563 K - 623 K) and decreases after this temperature decreases for burnable poison cases. However, the FTC of base fuel is still increasing until 1500 K. It is important to note that, when FTC is negative (for reactor operation temperatures) then  $\partial k/\partial T$  must be negative. Therefore, increased temperature cases the reactivity values decrease. The FTC with a positive value for a reactor is intrinsically unstable to changes in its temperature but reactor with a negative FTC is stable [8].



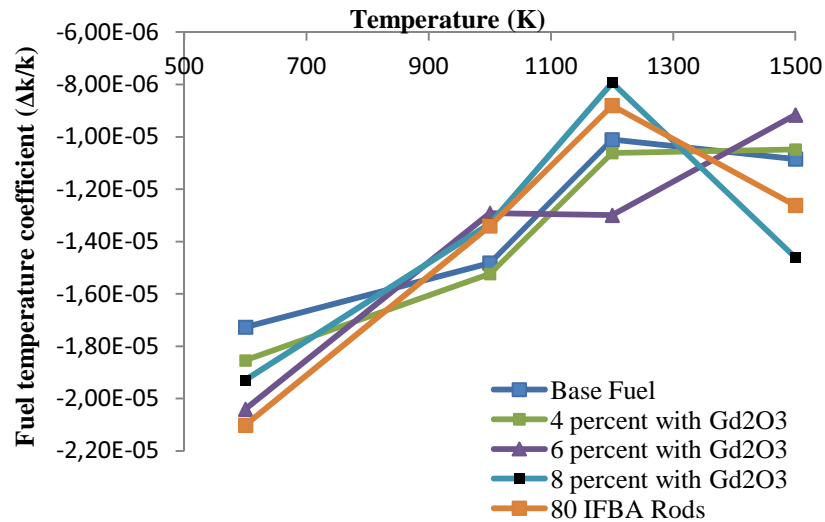


Figure 5. Fuel temperature coefficient change with respect to temperature for each fuel type.

#### 4. Conclusion

In this study, reactivity change and fuel temperature coefficient of  $ZrB_2$  and  $Gd_2O_3$  were obtained at various temperatures using MCNP simulations. Number densities were calculated to obtain necessary simulations. The thickness of  $ZrB_2$  coating were calculated 0.000615 cm at 2.4 mg  $^{10}B$  per inch. It has been observed that reactivity decreases with temperature increase. Besides, the reduction of reactivity depends on selection of burnable absorber and weight content. At 300 K, the reactivity for base fuel is 1.50587 while the reactivity for 2% with  $Gd_2O_3$  and 8% with  $Gd_2O_3$  rods is 1.42288 and 1.40863, respectively. This indicates that adding more burnable absorber in the fuel rod leads to high neutron absorption, which eventually result in reactivity decrease. On the other hand, at same temperature, the reactivity of IFBA rods with  $ZrB_2$  coating is 1.33308, which proves that various burnable absorbers may effect differently in reactivity. Finally, fuel temperature coefficients calculated based on Eq. (3) for each fuel type including base fuel as shown Figure 5. The temperature coefficients for all fuel types were increased with temperature until 1200 K but remained negative. The Doppler coefficient of most thermal reactors is negative because of the nuclear Doppler Effect, which decreases the magnitude of absorption cross section if the temperature increases. This will lead to increase the average flux in the resonance, eventually reduce the reactivity in the core [8].

#### References

- [1] Naessens, E.P., Allen, K.S. and Morett, B.E., Use of  $^{240}Pu$  waste as burnable absorber in light water reactors, **Nuclear Science and Engineering**, 152, 306-313 (2006).
- [2] Sanders, C.E. and Wagner, J.C., Study of the effect of integral burnable absorbers for PWR burnup credit, U.S Nuclear Regulatory Commission, **Oak Ridge National Laboratory**, NUREG/CR-6760 ORNL/TM-2000-321, (2002).

- [3] Choi, Y. Baik, Y., Moon, B.M. and Sohn, D.S., Corrosion and wear properties of cold rolled 0.087% Gd lean duplex stainless steels for neutron absorbing material, **Nuclear Engineering and Technology**, 48, 164-168, (2016).
- [4] Duderstadt, J.J. and Hamilton, L.J., **Nuclear Reactor Analysis**, John Wiley & Sons, (1976).
- [5] Thilagam, L., Sunny, C.S., Subbaiah, K.V., Devan, K., Lee, Y.S. and Jagannathan, V., Doppler coefficient of reactivity - benchmark calculations for different enrichments of UO<sub>2</sub>, **Joint International Topical Meeting on Mathematics & Computation and Supercomputing in Nuclear Applications**, Monterey, California, April 15-19, (2007).
- [6] Palanki B., Fabrication of UO<sub>2</sub>-Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> fuel pellets, **Journal of Materials Science and Chemical Engineering**, 4, 8-21, (2016).
- [7] Alhassan, E., Akaho, E.H.K., Nyarko, B.J.B., Adoo, N.A., Agbodemegbe, V.Y., Bansah, C.Y. and Della, R., Analysis of reactivity temperature coefficient for light water moderated HEU-UAl<sub>4</sub> and LEU-UO<sub>2</sub> lattices of MNSR, **Journal of Applied Sciences Research**, 6, 9, 1431-1439, (2010).
- [8] Lamarsh, J.R. and Baratta, J.A., **Introduction to Nuclear Engineering**, 366-369, Third Edition, Prentice Hall Upper Saddle River, New Jersey, (1982).

# Synthesis, characterization and swelling properties of poly (acrylic acid)/Zr-pillared clay superabsorbent composites

Zehra BEKÇİ MOLU\*

Niğde Ömer Halisdemir University, Faculty of Education, Mathematics and Science Education, Science Education, Central Campus, 51240, Niğde

Geliş Tarihi (Recived Date): 09.11.2017  
Kabul Tarihi (Accepted Date): 03.04.2018

## Abstract

Superabsorbents hydrogel were prepared by using Zr pillared- montmorillonite KSF by graft copolymerization reaction of acrylic acid (AA). Swelling behavior of pillared clay based superabsorbent films in distilled water and different pH values were investigated at room temperature. It was also obtained that pillared clay based superabsorbents were pH dependent and showed a reversible swelling behavior. Water absorbency of pillared clay based superabsorbent (PILC-SA) was increased by decreasing pillared clay amount in the network of the superabsorbents. SEM and XRD analysis were conducted for further characterization of the PILC-SA. XRD revealed the basal spacing of the pillared clays before and after in-situ incorporation indicating that the morphology of the superabsorbent was exfoliated and the layers of clay dispersed on the composite.

**Keywords:** Pillared clay, superabsorbent composite, swelling.

## Poli(akrilik asit) / Zr-Sütunlu kil süper absorplayıcı kompozitlerin sentezi, karakterizasyonu ve şişme özellikleri

## Özet

Süperabsorplayıcı hidrojeller Zr sütunlu montmorillonit KSF ile akrilik asitin (AA) aşırı kopolimerizasyon tepkimesi ile hazırlandı. Sütunlu kil tabanlı süperabsorplayıcı filmlerin şişme özellikleri oda sıcaklığında destile edilmiş suda ve farklı pH değerlerinde araştırıldı. Sütunlu kil tabanlı süperabsorplayıcıların pH duyarlı ve yenilenebilir şişme özelliği olduğu bilgisine de ulaşıldı. Sütunlu kil tabanlı

\* Zehra BEKÇİ MOLU, zmolu@ohu.edu.tr, <http://orcid.org/0000-0003-2393-9160>

*süperabsorplayııcıların (PILC-SA) su absorplaması süperabsorplayııcının yapısındaki sütunlu kilin miktarının azalmasıyla artmaktadır. SEM ve XRD analizleri PILC-SA'ların karakterizasyonları için gerçekleştirildi. Sütunlu killerin etkileşime girmeden önce ve sonraki tabakalar arası mesafesine XRD ile bakılarak süperabsorplayııcıların morfolojisinin değiştiği ve kilin tabakalarının kompozit üzerinde dağıldığı ortaya çıkarıldı.*

**Anahtar kelimeler:** Sütunlu kil, süperabsorplayııcı kompozit, şişme.

## 1. Introduction

Pillared clays are layered materials prepared by the exchange of compensating cations for oligomeric or polymeric hydroxymetals, followed by calcination. The calcination promotes the dehydration and dehydroxylation of the polycations, with the formation of metal oxides that act as pillars, maintaining the separation between the layers with the appearance of interlayer and interpillar spaces with molecular dimensions [1-4]. The first step in the pillaring process is to prepare a pillaring agent. Zr-pillared clays (Zr-PILCs) were prepared from zirconyl chloride solutions. For synthesis of pillared clay catalysts, Montmorillonite KSF (KSF) was used as precursor material. In this study, zirconium pillared montmorillonite KSF samples were prepared for synthesis poly (acrylic acid)/Zr-pillared clay superabsorbent composites. Clays, such as kaolin [5], montmorillonite [6, 7], attapulgite [8], mica [9], bentonite and sepcite [10], have all been used for the preparation of superabsorbent composites. To our knowledge, Zr-pillared clays have not been reported as additive of superabsorbents. This approach for the preparation of superabsorbent composites is beneficial owing to develop mechanical and materials properties because of negative features such as high production cost and low gel strength. Additionally, clays have been more suitable for use in water absorbents as additives because of their hydrophilic nature.

Superabsorbents are loosely crosslinked polymeric networks that can absorb and retain aqueous fluids up to thousands of times their own weight [11]. Since the US Department of Agriculture reported the first superabsorbent polymer [12], much attention has been drawn to improve performances of superabsorbents in the past several decades [13-15]. Superabsorbents are used widely in many fields, such as feminine napkins, disposable diapers, agriculture, etc., [16-20] where water retention ability of superabsorbents is critically important.

The present article deals with the synthesis and characterization of Zr-PILC and Zr-PILC containing acrylic based superabsorbent hydrogel composites. Moreover the performance of inorganic filler amount on the properties of the superabsorbents was compared each other in detail. The swelling characteristics of superabsorbent composites in distilled water were studied. The influence of pH value on water absorbency in water was also investigated. Additionally, the synthesis and the characterization of pillared clays containing acrylic-based superabsorbent hydrogel composites were carried out by XRD, FT-IR, and SEM.

## 2. Materials and method

Acrylic acid (AA) monomer and the crosslinker N, N'-methylene-bisacrylamide (MBA) purchased from Fluka were used without further purification. Ammonium persulfate (APS), sodium metabisulfite (SMBS) and potassium hydroxide (KOH) (all from Merck) were used as received.

Montmorillonite KSF (KSF) supplied from Fluka Company was utilized as precursor material of Zr-PILC. Chemical composition of Montmorillonite KSF is 55.0% SiO<sub>2</sub>, 18.0% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 4.0% Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 3.0% MgO, %3.0 CaO, <0.5% Na<sub>2</sub>O, 1.5% K<sub>2</sub>O, 5.0% Sulphate and 10.0% loss on ignition. KSF has a surface area of 20-40 m<sup>2</sup>/g. BET surface area (S<sub>BET</sub>) of Zr- KSF was obtained from N<sub>2</sub> adsorption– desorption isotherms at 77 K, measured on SORPTOMATIC 1990 after a degassing under vacuum for 3 h at 150 °C by using MILES-200 Advanced Data Processing Sorption Software Version 3.00. Zr- KSF has a surface area of 117.5 m<sup>2</sup>/g.

### 2.2. Synthesis of Zirconium pillared montmorillonite KSF (Zr-KSF)

Zr-KSF was prepared from zirconyl chloride solution. In a first set of preparation, 0.2 M ZrOCl<sub>2</sub> · 8 H<sub>2</sub>O solution was previously refluxed at 95 °C for 5 and 24 h. The solution re- fluxed for 5 h remained limpid, but it turned turbid after refluxing for 24 h. The solutions were added dropwise to 2 wt% (%50 acetone %50 H<sub>2</sub>O) suspension of KSF at a rate of 10 mequiv. Zr g<sup>-1</sup> clay. The final suspensions were stirred for 24 h at room temperature. Samples were further aged for 10 days. The pillared clays were washed by dialysis and oven-dried. After this period, the samples were calcined at 250 °C for 2 h.

### 2.3. Preparation of the superabsorbent composite

The poly (acrylic acid)/Zr-pillared clay superabsorbent composites were synthesized through the graft copolymerization of acrylic acid on pillared clay with MBA as a crosslinker and APS as an initiator in an aqueous solution. The inorganic pillared clay particles in the network acted as additional network points [21]. Acrylic acid (20 g) was neutralized with potassium hydroxide solution (12.1 g KOH +10.0 g H<sub>2</sub>O). After the neutralization, MBA solution (0.013 g MBA + 3.0 g H<sub>2</sub>O) was added to the monomer solution. The mixture was poured into a 600-mL beaker, which was equipped with a magnetic stirrer and thermometer. 0.05, 0.10 and 0.20g of Zr-KSF were added to monomer solutions and stirring was continued until homogeny mixtures were obtained. To start polymerization reaction, the APS solution (0.05 g APS +1.5 g H<sub>2</sub>O) and the SMBS solution (0.063 g SMBS + 2g H<sub>2</sub>O) were added to the mixture. The temperature of mixture was increase rapidly to almost 100°C within a few minutes. Prior to hardening the products, the mixtures were pour into the Petri dish to obtain thin films. Samples were dried in a vacuum oven at 70°C for 24 h and then a few amount of water was dropped to film and after 1 h, the film was removed from Petri dish and dried again.

### 2.4. Measurement of water absorbency

Water absorbency measurement was performed weighing dry sample ( $m_0$ ) and water-swollen sample at time t ( $m_t$ ) at room temperature, respectively. The percent of swelling values were determined from the following equation [22].

$$\% Swelling = 100 \left[ \frac{(m_t - m_0)}{m_0} \right] \quad (1)$$

The swelling measurements were made thrice and the average data was used for calculations.

### **2.5. Measurement of the swelling rate**

Dry film superabsorbents composite samples were firstly weighed and then immersed in 20 mL of distilled water at room temperature. The weighing swelling ratios of samples were performed at various times. The swelling ratios of superabsorbents were calculated by eq. (1). Swelling equilibrium times were determined via this process.

### **2.6. Characterization of pillared clays and Zr-KSF based superabsorbents**

Fourier transform infrared (FTIR) spectra were recorded on a FTIR Perkin Elmer Spectrum BX-II in the 4000–400  $\text{cm}^{-1}$  region using KBr pellets for pillared clays and ATR probe for superabsorbent films. Morphology of the samples was examined using a Jeol JSM 60 SEM operating at the accelerating voltage of 20 kV after coating the sample with a gold film. X-ray powder diffraction patterns were obtained by Rigaku Dmax 2200/ PC model instrument with Cu K radiation (40 kV, 40 mA). XRD measurements of superabsorbents were performed by film form. For clays and pillared clays, analysis was process to powder form. The change of clay layer space by pillaring and preparing superabsorbents was found out by means of Bragg equation ( $2d \sin \theta = n\lambda$ ). XRD reveals the basal spacing of the pillared clays before and after in-situ incorporation, indicating the morphology of the superabsorbent (exfoliated, intercalated or only dispersed).

## **3. Results and discussion**

### **3.1. Swelling rate measurements**

Figure 1 displays the swelling rate of Zr-KSF based superabsorbents. It was found that the swelling ratio of superabsorbent hydrogel containing 0.05g of Zr-KSF was higher than superbsorbents containing 0.10 and 0.20g of Zr-KSF at swelling equilibrium, respectively. Additionally, the swelling rate of Zr-KSF (0.05g)-SA was the highest than the others and the time needing to reach swell equilibrium increases with increase of pillared clay amount. Zr-KSF based superabsorbents reached equilibrium within 80 min. The percentages of equilibrium swelling values were at about 10285 for Zr-KSF (0.05g)-SA, at about 9850 for Zr-KSF (0.10g)-SA and at about 9440 for Zr-KSF (0.20g)-SA. This may be attributed to crosslink density and elasticity of polymer network. Pillared clay act as crosslinking points because of carrying –OH groups in their structure. The carboxylate groups of the polyacrylate chains may react with -OH groups of pillared clays. Increasing the amount of pillared clays in the polymeric network resulted in the generation of more crosslink points that increase the crosslink density of the composite, and then the elasticity of the polymer chains decrease. It was deduced that more crosslink points may occur between Zr-KSF (0.20g) pillared clay and SA. Shortly, the superabsorbent with lower pillared clay content had a higher initial swelling rate and higher water absorbency and required less time to reach swelling equilibrium.

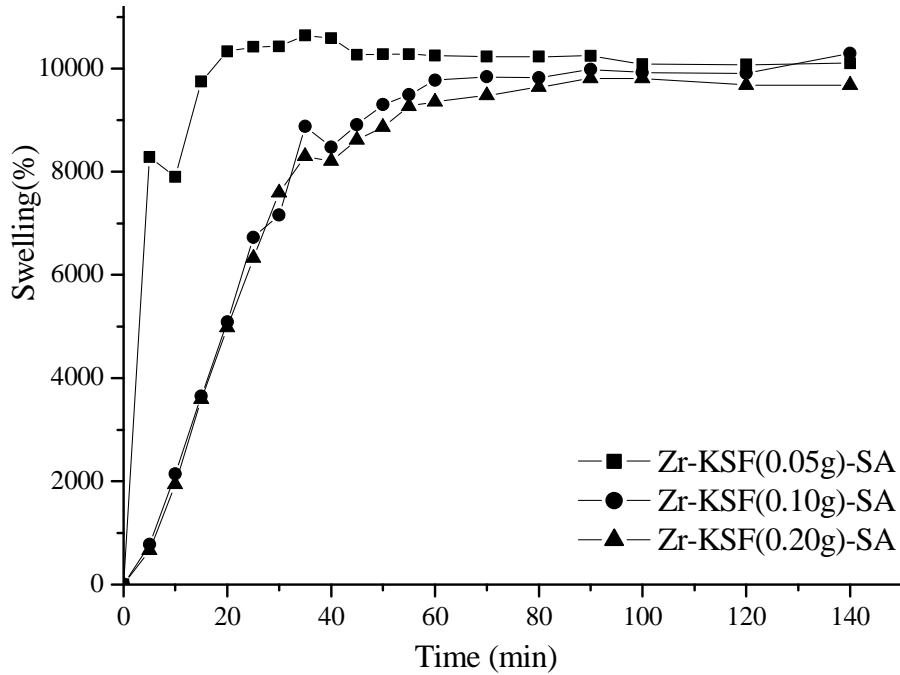


Figure 1. Swelling kinetics of superabsorbents composite in distilled water.

### 3.2. pH-sensitivity of the superabsorbents

To clarify pH sensitivity of pillared clay based superabsorbents, firstly the films were immersed in distilled water and then in different buffer solutions until swelling equilibrium. Figure 2 showed the effect of the pH on water absorbency of superabsorbents. The buffer solutions at pH 3.4, 4.0, 6.7 and 8.5 were prepared by using citric acid and  $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  solutions. The absorbency of the superabsorbent composite increased sharply as the pH increased from 3.4 to 8.5. The superabsorbent composites were sensitive to the pH change. Shrinkage was occurred at acidic pH for all Zr-KSF based superabsorbents. The change in the swelling ratio by changing pH may be explained by Lee and Wum suggestion [23]; in an acidic environment, the  $-\text{COO}^-$  groups on the polymeric chains turn into  $-\text{COOH}$  groups, while the  $-\text{COOH}$  groups on the polymeric chain turn into  $-\text{COO}^-$  groups in basic solutions, and this behavior was interpreted as a buffer action of  $-\text{COOH}$  and  $-\text{COO}^-$ . In the acidic environment, the repulsion between polymeric chains decreases, which leads to the decrease of water absorbency. The  $-\text{COOH}$  groups present within the network remain almost nonionized, thus imparting almost non-polyelectrolyte type behavior to the hydrogel [22]. Furthermore, there exist H-bonding interactions between carboxylic groups of acrylic acid and amide groups of acrylamide. These H-bonding interactions result in the formation of a compact or tight structure which does not permit much movement of polymeric chains within the hydrogel network, which lead to minimum swelling of hydrogel [22]. The ionization of the carboxylic acid groups of the gel occurred. More hydrophilic polymer was occurred at higher pH value because of ionization of the carboxylic acid group and contributed to the higher water absorption. As seen in Figure 2, the swelling behavior of Zr-KSF based superabsorbent films seem to be pH dependent. The content of pillared clay in the network of the superabsorbent affected the swelling ratio. More shrinkage and lower swelling was obtained by increasing the content of Zr-KSF in the polymeric network. Additionally, crosslinking might be increased in order of increasing the amount of pillared clay. The water content decreased due to increased level of crosslinking [24].

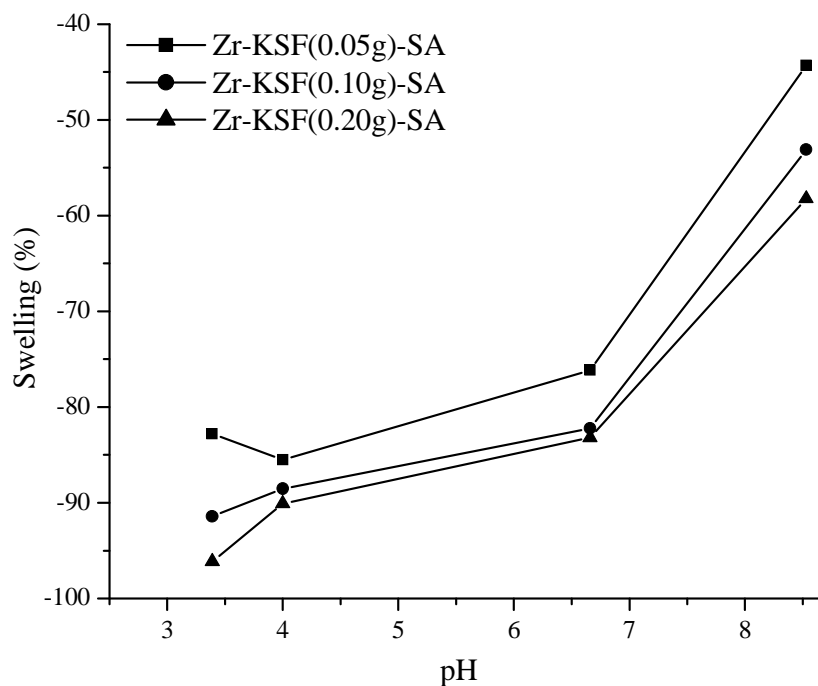


Figure 2. Effect of pH on the equilibrium swelling of superabsorbents.

### 3.3. Swelling reversibility of superabsorbents

To reveal swelling reversibility, the Zr-KSF based superabsorbents were equilibrated at pH=1.2, and then alternated between solutions at pH=7.4 and pH=1.2 for about 120 minutes, respectively. A swelling was measured at about 900% for Zr-KSF (0.05g)-SA, 537% for Zr-KSF (0.10g)-SA and 540% for Zr-KSF (0.20g)-SA at pH= 7.4, respectively. Then the films put into pH=1.2 for 120 min. and approximately 3.50%, 0.60% and 23.0% deswellings for Zr-KSF(0.05g)-SA, Zr-KSF(0.10g)-SA and Zr-KSF(0.20g)-SA, respectively were determined. It was also clearly seen from Figure 3. Besides, when the superabsorbent films altered from acidic to basic buffer and then to acidic buffer, pillared clay based superabsorbents showed a reversible swelling behavior with relatively fast response. Zr-KSF (0.05g)-SA had the fastest response to pH change. It can be added that reversible swell-shrink properties of pillared clay based superabsorbents would be beneficial characteristics for pH sensitive systems with controllable swelling ability. Also, this result indicates that the PAMA composite can be used as a recyclable water-managing material for the renewal of arid and desert environment [25].

### 3.4. SEM images

The SEM micrographs of Zr-KSF, Zr-KSF (0.05g)-SA, Zr-KSF (0.10g)-SA and Zr-KSF (0.20 g)-SA were exhibited in Figure 4. A considerable difference was observed between pillared clay and superabsorbents. Polymeric network was predominant in superabsorbent hydrogel morphology. When the content of pillared clay was increased, the surface of polymeric network was affected, the signs of pillared clay were increased and surface of hydrogels were less smooth. Also SEM micrographs were supported the homogeneity of composed superabsorbents after graft polymerization had been occurred. Homogenous dispersion of pillared clay particles may be contributed to more crosslinking structure. Furthermore more crosslinking might be obtained by increasing pillared clay amount in the superabsorbents. SEM micrographs of superabsorbents clearly represented lower swelling capacities because of their highly rigid type structure.



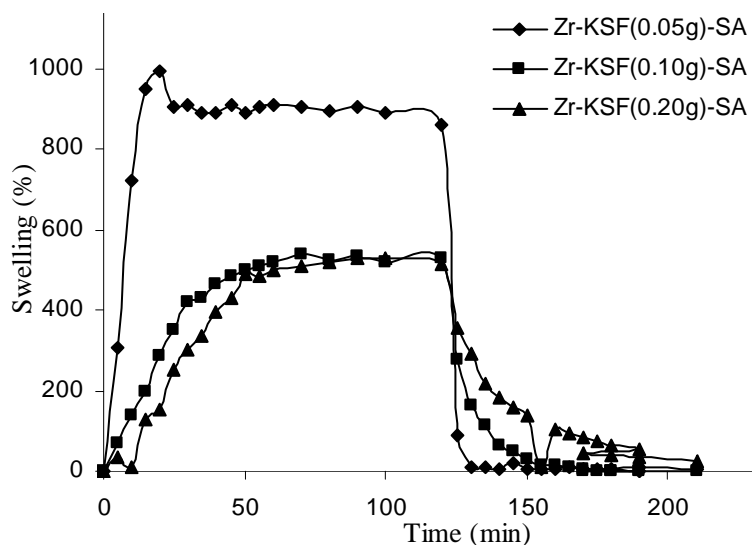


Figure 3. pH-dependent reversible swelling behavior of superabsorbents (Superabsorbents equilibrated at pH=1.2, then alternated between solutions at pH=7.4 and pH=1.2).

### 3.5. FT-IR Analysis

These IR characteristic bands of clay were observed and only little shifts of were noticeable in pillared clays and the network of pillared clay based composites from Table1. The little shifts of these all bands showed that the basic clay layer structure remains unaffected on pillaring and polymerization. These results suggested that the pillaring agents physically entrapped within the PILC structure.

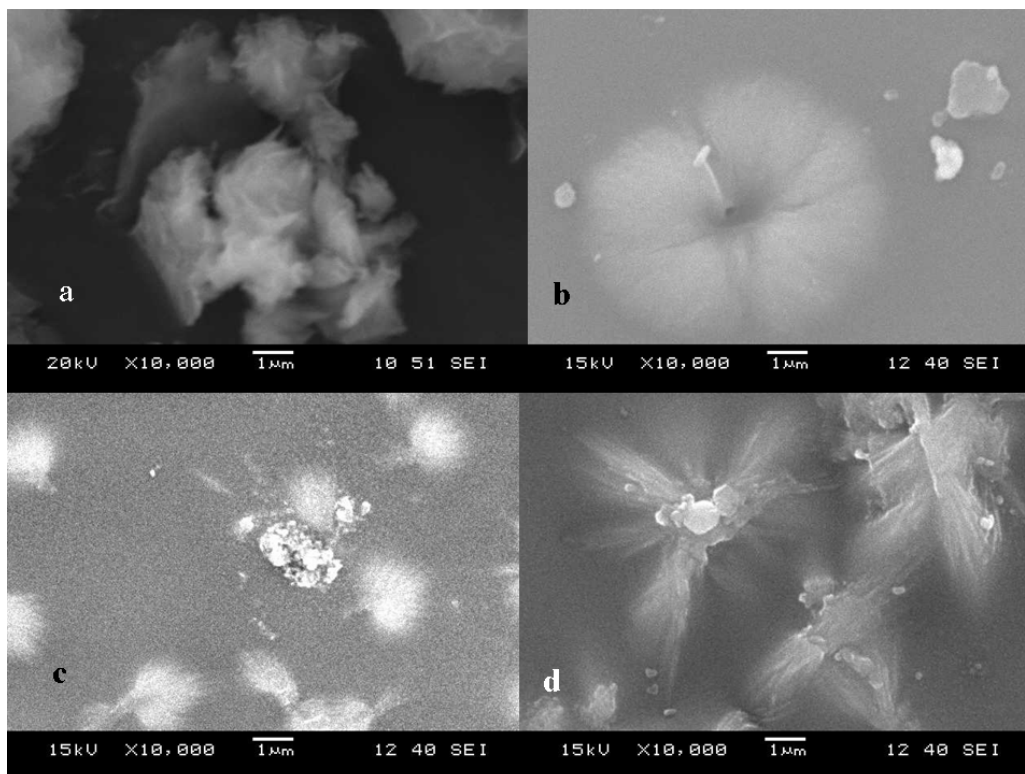


Figure 4. SEM micrographs of (a)Zr-KSF (b)Zr-KSF(0.05g)-SA (c)Zr-KSF(0.10g)-SA (d) Zr-KSF(0.20g)-SA (10000x magnification).

Table 1. The characteristic FT-IR data of the samples.

IR bands( $\text{cm}^{-1}$ )	Samples				
	KSF	Zr-KSF	Zr-KSF (0.05g)-SA	Zr-KSF (0.10g)-SA	Zr-KSF (0.20g)-SA
$\text{Al}_2\text{OH}$ (octahedral layer)	3619	3626	3642	3647	3633
Stretching vibrations of $\text{H}_2\text{O}$	3411	3429	3395-3345	3395-3345	3395-3345
Stretching vibration of $-\text{CH}_2$			2985-2879	2988-2881	2984-2883
Stretching vibration of $\text{C}=\text{O}$			1754	1750	1747
Bending vibrations of $\text{H}_2\text{O}$	1636	1630	1683	1682	1675
Asymmetric vibration of R-COOK			1542	1539	1543
Bending vibration of $-\text{CH}_2$			1470	1463	1469
Symmetric vibration of R-COOK			1408	1402	1406
Asymmetric stretching vibrations of $\text{SiO}_2$ tetrahedra	1046	1044	1076	1076	1065
Bending vibrations of $\text{Al}_2\text{OH}$	917	921	915	915	917
	842	843	799	800	820
Bending vibration of Si-O	524	525	524	524	526
	468	469	470	469	472

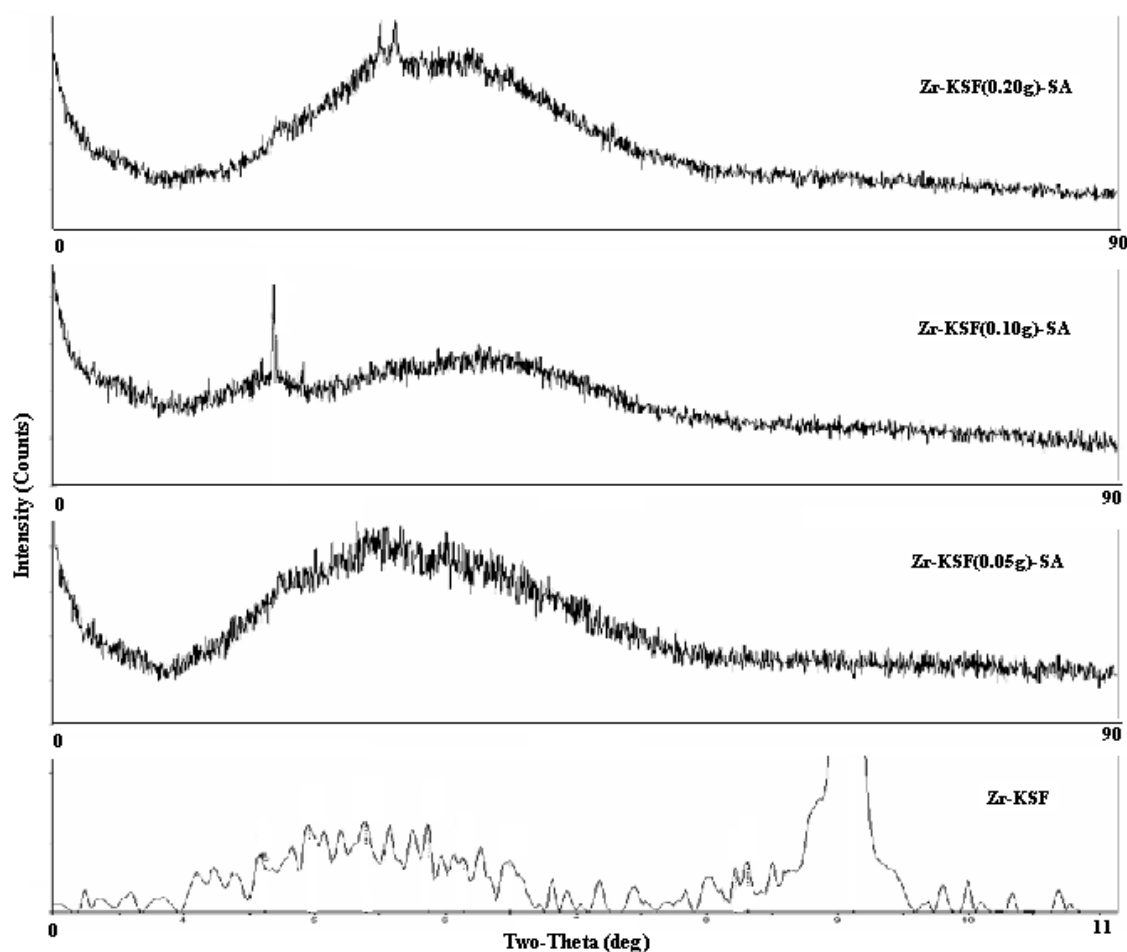


Figure 5. XRD patterns of Zr-KSF; Zr-KSF (0.05g)-SA; Zr-KSF (0.10g)-SA and Zr-KSF(0.20g)-SA.

### 3.6. XRD analysis

The X-ray diffraction patterns of Zr-KSF, Zr-KSF (0.05g)-SA, Zr-KSF (0.10g)-SA and Zr-KSF (0.20g)-SA were shown in Figure 5. The lattice spacings of montmorillonite

KSF and Zr pillared KSF were 12.55Å at  $2\theta=6.99^\circ$  and 19.13Å at  $2\theta=4.60^\circ$ , respectively. 001 lattice spacing of KSF was increasing by pillaring with Zr polyoxocations. After polymerization with pillared clays the diffraction peak corresponding to the montmorillonite ( $d_{001}$  basal spacing of montmorillonite layers) was not observed at about  $2\theta=5.0-6.0^\circ$ . The absence of this peak indicates that the montmorillonite layers are exfoliated or highly expanded. The expansion mechanism probably originates from the growing polymer chains by adsorbed monomers on the clay layers pushing apart the layers even in high clay loadings [26]. Layers of montmorillonite were completely dispersed in a continuous polymer matrix as single layers. The XRD patterns Zr-KSF based composites showed two crystal peaks at  $2\theta$  of  $\sim 20^\circ$  and  $30^\circ$ , respectively. These data support the presence of layers of clays. The graphs of superabsorbents indicated that sharp crystal peaks were observed when the content of Zr-KSF was increased. Composites reflected more amorphous character.

#### **4. Conclusion**

In this study, swelling characters of composites were revealed out after grafting occurred between pillared clays and the acrylic network. It was found that swelling degree and fast response to pH change of the pillared clay based superabsorbent hydrogels was decreasing by increasing the content of the pillared clay in the network of the hydrogel. The swelling rate of Zr-KSF (0.05g)-SA was higher than Zr-KSF (0.10 g)-SA and Zr-KSF (0.20 g)-SA. Additionally, the time needed to reach swelling equilibrium decreased with decrease of pillared clay content. The swelling values of superabsorbents were significantly increased with the raise of pH in the range 3.4 -8.5.

FTIR analysis and SEM micrographs impressed that the pillared clay based superabsorbents were successfully obtained. Besides, XRD analysis of the samples showed that layers of montmorillonite were exfoliated in the hydrogel structure and were completely dispersed in a continuous polymer matrix as single layers.

Clays and pillared clays might be added to superabsorbent hydrogel to compose economic products. Modifying of poly (acrylic acid) composites with inorganic materials affected the swelling character and product cost. Decreasing of swelling ratio was observed by increasing the content of pillared clay. All Zr- KSF based poly (acrylic acid) composites were pH sensitive. The behavior of shrinkage at acidic and swelling at basic environment was useful for pH sensitive systems with controllable swelling ability such as controllable drug delivery. Also, the character of water absorbing and swelling reversibility was indicator of suitable applications in agriculture and horticulture.

#### **Acknowledgment**

The author thanks the scholarship for Zehra Bekçi supported by TÜBİTAK MÜNİR BİRSEL Foundation /Turkey and is grateful to Research Foundation of Dokuz Eylül University (Project No: 2007.KB.FEN.028) for financial support. The author is also thanks to supports of Prof. Dr. Kadir Yurdakoç and Prof. Dr. Yoldaş Seki.

## References

- [1] Figueras, F., Pillared clays as catalysts, **Catalysis Reviews** 30, 457–499,(1988).
- [2] Vaughan, DEW., Pillared clays - a historical perspective. *Catalysis Today* 2, 187-198, (1988).
- [3] Gil, A., Gandia L.M. and Vicente, M.A., Recent Advances in the Synthesis and Catalytic Applications of Pillared Clays. **Catalysis Reviews - Science and Engineering** 42, 145-212, (2000).
- [4] Cheng, L.S. and Yang, R.T., Tailoring micropore dimensions in pillared clays for enhanced gas adsorption. **Microporous Materials** 8, 177-186, (1997).
- [5] Wu, J.H., Wei, Y.L. and Lin, S.B., Study on starch-graft-acrylamide/mineral powder superabsorbent composite. **Polymer** 44, 6513-6520, (2003).
- [6] Lee, W.F. and Yang, L.G., Superabsorbent polymeric materials. XII. Effect of montmorillonite on water absorbency for poly (sodium acrylate) and montmorillonite nanocomposite superabsorbents, **Journal of Applied Polymer Science** 92, 3422-3429, (2004).
- [7] Kabiri, K. and Zohuriaan-Mehr, M.J., Porous superabsorbent hydrogel composites: Synthesis, morphology and swelling rate, **Macromolecular Materials and Engineering** 289, 653-661, (2004).
- [8] Li, A., Wang, A.Q. and Chen, J.M., Studies on poly (acrylic acid)/attapulgite superabsorbent composite. I. Synthesis and characterization, **Journal of Applied Polymer Science** 92, 1596-1603, (2004).
- [9] Lin, J., Wu, J., Yang, Z. and Pu, M., Synthesis and properties of poly(acrylic acid)/mica superabsorbent nanocomposite, **Macromolecular Rapid Communications** 22, 422-424, (2001).
- [10] Wu, J., Lin, J., Zhou, M. and Wei, C., Synthesis and properties of starch-graft-polyacrylamide/clay superabsorbent composite, **Macromolecular Rapid Communications** 21, 1032-1034, (2000).
- [11] Zhang, J.P., Chen, H. and Wang, A.Q., Study on superabsorbent composite—VII. Effects of organification of attapulgite on swelling behaviors of poly (Acrylic acid-co-acrylamide)/sodium humate/organo-attapulgite composite, **Polymers for Advanced Technologies** 17, 379–385, (2006).
- [12] Weaver, M.O., Bagley, E.B., Fanta, G.F. and Doane, W.M., Highly absorbent starch-containing polymeric compositions, **US Patent** 3,981,100, (1976).
- [13] Taylor, N.W., Fanta, G.F., Doane, W.M. and Russell, C.R., Swelling and rheology of saponified starch-g-polyacrylonitrile copolymers, Effect of starch granule retreatment and grafted chain length. **Journal of Applied Polymer Science** 22, 1343–1357, (1978).
- [14] Lokhande, H.T., Varadarjan, P.V. and Iyer, V., Water-superabsorbent polymers through gamma radiation-induced graftcopolymerization of acrylonitrile on guar gum, **Journal of Applied Polymer Science**, 45, 2031–2036, (1992).
- [15] Fanta, G.F., Burr, R.C., Doane, W.M. and Russell, C.R., Saponified starch-g-polyacrylonitrile. Variables in the Ce+4 initiation of graft polymerization, **Journal of Applied Polymer Science** 27, 2713– 2737, (1982).
- [16] Sakiyama, T., Chu, C.H., Fujii, T., Yano, T., Preparation of a polyelectrolyte complex gel from chitosan and k-carrageenan and its pH-sensitive swelling, **Journal of Applied Polymer Science** 50, 2021–2025.ü, (1993).
- [17] Yoshida, M., Asano, M. and Kumakura, M., A new temperaturesensitive hydrogel with a-amino acid group as side chain of polymer, **European Polymer Journal** 25, 1197–1202, (1989).

- [18] Shiga, T., Hirose, Y., Okada, A. and Kurauchi, T., Bending of poly(vinyl alcohol)-poly(sodium acrylate) composite hydrogel in electric fields, **Journal of Applied Polymer Science** 44, 249–253, (1992).
- [19] Shiga, T., Hirose, Y., Okada, A. and Kurauchi, T., Bending of ionic polymer gel caused by swelling under sinusoidally varying electric fields, **Journal of Applied Polymer Science**. 47, 113–119, (1993).
- [20] Buchholz, F.L. and Graham, T., Modern Superabsorbent Polymer Technology, **Wiley-VCH: New York**, 152, (1998).
- [21] Li, A., Wang, A. and Chen, J., Studies on Poly (acrylic acid)/Attapulgit Superabsorbent Composites. II. Swelling Behaviors of Superabsorbent Composites in Saline Solutions and Hydrophilic Solvent– Water Mixtures, **Journal of Applied Polymer Science**, 94, 1869–1876, (2004).
- [22] El-Hamshary, H., Synthesis and water sorption studies of pH sensitive poly(acrylamide-co-itaconic acid) hydrogels, **European Polymer Journal** 43, 4830–4838, (2007).
- [23] Lee, W.F. and Wum, R.J., Superabsorbent polymeric materials. 1. Swelling behaviors of crosslinked poly(sodium acrylate-co- hydroxyethyl methacrylate) in aqueous salt solution, **Journal of Applied Polymer Science** 62, 1099–1114, (1996).
- [24] Wu, S., Li, H. and Chen, P.J., Modeling Investigation of Volume Variation Kinetics of Fast Response Hydrogels, **Journal of Macromolecular Science, Part C: Polymer Reviews** 44,113-130, (2004).
- [25] Zhang, J., Liu, R., Li, A. and Wang, A., Preparation, swelling behaviors and application of polyacrylamide/attapulgit superabsorbent composites, **Polymers for Advanced Technologies** 17, 12–19, (2006).
- [26] Kaşgöz, H., Durmuş, A. and Kaşgöz, A., Enhanced swelling and adsorption properties of AAm-AMPSNa/clay hydrogel nanocomposites for heavy metal ion removal, **Polymers for Advanced Technologies** 19, 213–220, (2008).

# Housing projects in Trabzon: Marketing discourses and physical environmental features

Yelda AYDIN TÜRK, Beyza KARADENİZ \*

Karadeniz Teknik Üniversitesi, Mimarlık Fakültesi, Şehir ve Bölge Planlama Bölümü, Trabzon

Geliş Tarihi (Received Date): 25.07.2017

Kabul Tarihi (Accepted Date): 13.03.2018

## Abstract

*The housing projects, that have turned into concept projects promoted as a commodity since last decade in Turkey. These projects, are marketed with discourses such as “the long-awaited life”, “ideal home” and are constructed on the urban fringes. In this study, the housing projects that developed in Trabzon in recent years have been examined in this context. Marketing discourse and physical environmental characteristics of the projects have been analyzed. Thus, the study finds out to what extent the advertisement discourses are actualized and reveals physical environmental features. Kaşüstü and Yalincak neighborhoods were chosen as the study areas. Firstly, discourse analysis carried out as the method for analyzing marketing discourse of the housing projects. Then, the applied projects were surveyed on site and observed, the physical environmental relations were examined and pattern analyzes were made. It is seen that, the meanings that ascribed to the house in the literature doesn't correspond with the marketing discourses in terms of content. In addition, the built environment that is promoted in the discourses is not realized. Finally, it has been observed that the environments created by the proposed housing projects cause destruction in the natural and physical structure of the city.*

**Keywords:** *Marketing discourses, housing projects, physical environment, urban pattern.*

---

Yelda AYDIN TÜRK, aydinturkyelda@gmail. com, <http://orcid.org/0000-0002-1281-7478>

\* Beyza KARADENİZ, senbeyazz@gmail. com, <http://orcid.org/0000-0002-2191-2346>

## Trabzon’da konut projeleri: Pazarlama söylemleri ve fiziksel çevre özellikleri

### Özet

*Türkiye’de konut projeleri son dönemde metalaştırılarak konsept projeler pazarlanmaktadır. Genellikle kent çeperlerinde gelişen bu projeler; ‘özlem duyulan yaşam’, ‘ideal ev’ gibi söylemlerle pazarlanmaktadır. Bu çalışmada da, Trabzon kentinde son yıllarda gelişen konut projeleri bu bağlamda irdelenmiştir. Projeler pazarlama söylemleri ve fiziksel çevre özellikleri bakımından analiz edilmiştir. Böylece söylemlerde sunulan çevrelerin ne düzeyde gerçekleştiği ve fiziksel çevre özellikleri ortaya konulmuştur. Çalışma alanı olarak Kaşüstü ve Yalınca Mahalleleri seçilmiştir. Çalışmada yöntem olarak, öncelikle pazarlama söylemleri, söylem analizi ile kavramsal içerikte irdelenmiştir. Buna ek olarak, uygulanmış projeler yerinde tespit ve gözlem yapılmış, fiziki çevre ilişkileri irdelenmiş ve doku analizleri yapılmıştır. Çalışmanın sonucunda pazarlama söylemlerinde konuta yüklenen anlam ile literatürdeki anlamların içerik bakımından örtüşmediği görülmüştür. Ayrıca, söylemlerle sunulan yapılaşmış çevrelerin uygulama sonucunda gerçekleşmediği sonucuna varılmıştır. Uygulanan konut projeleri ile yaratılan çevrelerin kentin doğal ve fiziksel yapısında tahribatlara neden olduğu saptanmıştır.*

**Anahtar kelimeler:** Pazarlama söylemleri, konut projeleri, fiziksel çevre, kentsel doku.

### 1. Introduction

Planning and design of dwellings and residential areas that meets the need for the most basic need of sheltering is one of the most important topics of architecture and planning. Depending on globalization, urbanization and social and economic developments, the demand and preferences for houses and investment and planning activities for residential areas have undergone a change and transformation [1].

During this period, the investments in residential areas, especially in the early period of the new republic, were realized with the support of public sector and some small local investors. After 1945, due to the rural-to-urban migration, the need for residences increased [2]. Developments in technology, communication and information web due to globalization have had an impact on residential production.

Local and global transformations, and especially the 1973 economic crisis, changed the normal flow of daily life and resulted in a postmodern lifestyle, which is called as a “consumer society” [3]. The gradual transition of the society into a consumption-oriented living resulted in the change of everything including the life-style. These changes and the process of globalization resulted in an increase in the pressure over the cities and urban areas and investments in lands and the consumer society have become a critical problem [4]. The spaces that are produced have become something that are consumed and recreated as an object of consumption in the pattern of social relations. In this system, which sees all kinds of objects of production as objects of consumption, the houses have also become objects of consumption. However, a house should not be considered solely as an object of consumption. Buying a house is both an economic and a social investment.

After the turn of the 21<sup>st</sup> century housing projects that are seen as objects of consumption have turned into concept projects with the effect of some new sectors such as the service sector. These projects, together with all their other functions, are planned as a package; are marketed with such discourses as “the long-awaited life”, “ideal home” [5], and are constructed in the large parcels of land on the urban fringes (outskirts, urban hinterland). This type of housing areas usually addresses high-income group, are given the names of new types of homes such as residence and loft, and their names are used as a tool for marketing though they do not hold the qualities that they refer to [6]. This is so much so that the types of their marketing precede the architectural characteristics of the houses and their positions in the urban texture [1]. As stated above, in the marketing of the houses that are seen as an object of consumption, strong advertising discourses are used in order to accelerate their consumption.

Slogans that are one of the strongest tools of marketing houses in the cities and especially in the metropolises show similarity in many housing projects. Some of these advertising/marketing slogans/discourses that become prominent are like the following: ‘Unique Living Spaces, Realizing the Dreams, A Lifelong Profit-bringing Investment, A Lifestyle Full of Privileges, A life in the Middle of the City in Touch with Nature, A safe and Comfortable Life, Aesthetic and Technology, A New Culture of Living, Appealing to Different Styles, Meeting Different Needs, Satisfying Different Preferences, Presenting New Living Spaces, Presenting Freedom and High Living Standards.

For the consumers, the producers try to ascribe certain meanings to the house and the environment that they describe in their marketing slogans/discourses. However, the contents of these meanings are not in accord/do not match up directly with the contents of the meanings that the individual ascribes to the house and its environment in the related literature.

In the recent years, the housing developments in the east fringe of the city of Trabzon has been promoted via various marketing tools; catalogues, billboards, web and other media tools. The housing projects show similarity in terms of life styles, conceptual features and marketing tools. Additionally, the urban environment shaped by the housing developments show no identity, are lacking public realm and create closed settings. The Kaşüstü and Yalıncağ neighborhoods, which represent similar housing development, were chosen as the areas of study. Within this context, the study investigated the marketing and advertisement discourses of 41 projects, some of which are completed and some under construction. The marketing discourses and physical environment characteristics of the projects have been analyzed. Thus, the study revealed to what extent the marketing discourses are realized and the qualities of the physical environments that have emerged.

### ***1.1. Development of housing areas in Trabzon since 2005***

Trabzon is located in the northeast of Turkey with a population of 800. 000 inhabitants. The city is a gateway to many international regions such as Russia, Ukraine, Georgia, Azerbaijan and Asia. The Black Sea Coast has been shaping the way the city has been developed and parallel mountains limits expansion towards to the south. The city is an important port and a trade center for a very long time since the city served as an



important port on the Silk Road. Trabzon is the most effective city in its region with its qualifications of economic and political advantages and the city has been assigned as the main city in DOKAP (Eastern Black Sea Development Project). The reason why Trabzon is still an important trade center is because of the trade route between European and Asian countries with which the city has relations. Especially during the last decade, air transportation and ease of accessibility resulted in new connections to the Persian Gulf countries including Saudi Arabia, Kuwait and Qatar. In parallel with these developments, services varied and sub-centers occurred in the last decade, forming polycentric developments extending on the east-west axis due to topographic constraints. The expansion appeared in Kaşüstü-Yalıncağ in the east approximately 15 km away from city center and in Söğütlü-Yıldızlı in the west 13 km from city center. The creation of the sub-centers also triggered housing developments in those districts around the centers. In addition, Çukurçayır represents a distinct housing environment with an accumulation of high-rise residential developments (Figure 1).

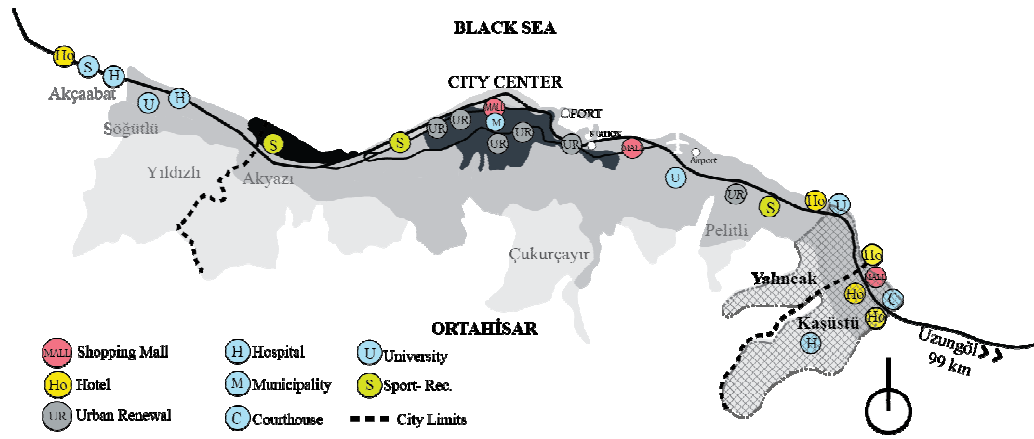


Figure 1: Spatial distribution of public and private investments in Trabzon.

The most important factors affecting the macro-form of the city are the investments made in the areas of commerce, health, accommodation, sports and recreation (Figure 2). In addition, the city raise great interest and land planning authorities encourage developers to collect lands and support developments.

The spatial arrangements of these investments create a pull factor also on different urban functions. The investments and the concomitant functions appear in the urban fringe towards the free spaces along the important transportation routes (Figure 2). Thus, such developments concentrate in the west (Söğütlü-Yıldızlı) and a sub center has been created in the east (Kaşüstü-Yalıncağ) end of the city.

As can be seen in Figure 2, commercial sector (shopping malls) is followed by both public and private investments and during the same period the city developed some urban regeneration projects. Trabzon hosted the European Youth Olympics in 2011 and a memorial park, a tennis complex and other sports courts, as well as some accommodation facilities were built. Other activating investments were primarily public and private health institutions. The majority of the hospitals were built in the west side of the city (Medical Park, Haçkalı Baba, Yıldızlı Güven) and one regional hospital in Kaşüstü built in the east side. In addition to the health institutions, a

courthouse was also constructed in the east side of the city and has been in operation since 2014. These investments were parallel with the investments in accommodation units; large hotel chains opened branches in Trabzon starting with Novotel in 2009 in the east side and in the last three years the construction of three hotels started, two of which in the east side (Figures 2).

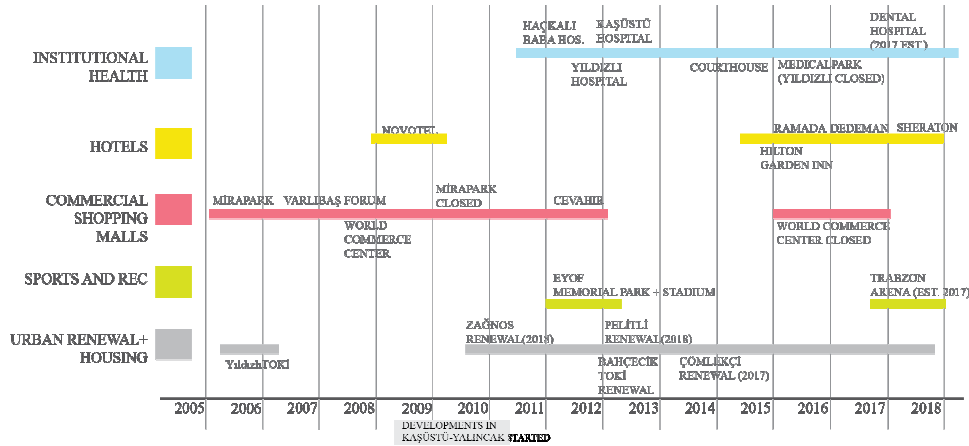


Figure 2. Timeline of the primary investments in Trabzon since 2005.

All these developments not only affected the macro-form of the city but also the available land in three districts and triggered the pace and appearance of residential developments. Housing developments that occurred in the east and west ends started by both planned and speculated public and private investments. The main reasons why developers choose to construct in this area are the generation of urban rent, the availability of larger parcels, and lower construction costs. However, the essence of land and its previous use and potentials are overlooked and even in the least suitable areas developers claim land and construct buildings.

## 2. Study area

The Kaşüstü and Yalıncağ neighborhoods are located approximately 15 km east of city center. Luxurious housing Projects, urban facilities such as commercial areas, shopping centers, health institutions and hotels, etc. are accumulated in this east fringe. The factors that attract investors are; closeness to the international airport, health, education and residential services, view and advantageous topography, availability of large land parcels, high-income level and foreign investors (especially Arab investors) preference of the area and high urban rent. In a 55 ha area, approximately 4,171 units will be completed by the end of 2017 [7]. This circumstances cause growth in housing market, however uncontrolled developments trigger differentiations and negation in the space (Figure 3). The characteristics of the housing types in the study area are; most of them are individual housing developments, secured, offer large floor area and have various outdoor uses such as swimming pool, playgrounds, sports center etc.



Figure 3. A view from the study area [7].

### 3. Method

The study investigated a total of 41 housing projects that were constructed in the past 10 years. First and foremost, the marketing discourses of the chosen projects were studied. To this end, their web sites were visited, meetings were held in their sales offices, and their catalogues were examined. In addition, the projects were examined on site. The study revealed the meanings that were ascribed to the houses in the advertising and marketing discourses of each housing project. In addition, the researcher reviewed the related literature and defined what the home mean to people. For this purpose, in table 1 the studies of such researchers as Depres (1991) [8], Sixsmith (1991) [9], Dovey (2010) [10], and Moore (2000) [11] and Yener (2010) [12] were studied. Then a list was created consisting of the concepts that become prominent in both the related literature and the advertising and marketing discourses of the projects. In this list, the concepts were classified under three main groups as personal, social and physical. This classification was made according to the Sixsmith’s (1986) classification of the meanings of home (Table 1).

Table 1. List of concepts.

<b>PERSONAL CONCEPTS</b>	<b>SOCIAL CONCEPTS</b>	<b>PHYSICAL CONCEPTS</b>
Identity	Status	Urban infrastructure
Security	Social environment	Natural Environment
Privacy	Spatial accessories	Accessibility
Commodity		Technology
		Company Profile
		Architectural Discourse

The sub-notions of these main groups were defined by considering the notions that are repeated frequently and become prominent in both the related literature and the advertising and marketing discourses of housing projects. The meanings that are ascribed to the houses and their environments in the advertisement and marketing discourses of the housing projects were also investigated in terms of their physical environments. To this end, aerial photos, available maps and layout plans of the projects were obtained. The 2D spatial analyses of these data were made by using

software such as Sketch Up, and GIS. Based on these analyses, the study discussed the extent to which the physical environments of the residential projects are reflected in their advertising and marketing discourses and the relationships of these projects with the existing natural and built-up environments.

#### **4. Findings**

The findings of the study were defined in terms of two basic contexts. The first is to find out about the advertisement and marketing discourses of the housing projects under investigation as to compare them with the concepts in the related literature in terms of content, and to identify the concepts that become prominent in their discourses. The second is to identify the extent to which they realize the prominent qualities of the physical environment that they pronounce in their discourses, and to reveal whether these environments are compatible/incompatible with the natural and built environment.

The discourses in the investigated housing projects were classified as “Personal Meanings”, “Social Meanings”, and “Physical Meanings”. Within this context, the study first investigated the prominent discourses of 41 projects, some of which are completed and some under construction (Table 2). According to the findings, the meanings of “natural environment” (63%), “technology” (54%) and “company profile” (37%) in the physical group were found to be the most prominent in the marketing and advertising discourses of the studied housing projects (Table 2).

Physical concepts especially natural environment, company profile, technology, and company profile are the most prominent concepts within the discourses (Table 2). The “Social Environment” in the “Social Meanings” group was found to be repeated 51% in 21 of the investigated 41 projects. Personal meanings are the least repeated concepts within the three main concepts. Within this group, commodity and security are found to be the most repeated concepts. As stated in the literature, the findings prove that houses are being promoted as consumer goods. However, privacy concept, which is defined as the fundamental need for shelter, did not take place in any discourses of the completed and ongoing projects. Furthermore, the concepts that are ascribed to the house in the discourses are cross-examined. In this context, no meaningful relation detected between social and personal concepts. The only meaningful relation was found between the company profile and technology; the housing projects emphasizes technological improvements are also use company profile as a powerful advertising tool. In summary, the housing projects in this study are generally promoted with following discourses: reflecting the natural character of its surrounding and social and technological advancement that are supported by valuable firm profile.

Table 2. Table showing the concepts that each housing project use in its discourse.

		PERSONAL MEANINGS				SOCIAL MEANINGS			PHYSICAL MEANINGS					
		SECURITY	IDENTITY	PRIVACY	COMMODITY	STATUS	SOCIAL ENVIRONMENT	SPATIAL ACCESSORIES	URBAN INFRASTRUCTURE	NATURAL ENVIRONMENT	ACCESSIBILITY	TECHNOLOGY	COMPANY PROFILE	ARCHITECTURAL DISCOURSE
<b>COMPLETED PROJECTS</b>														
1	ORNA PARK RESIDENCE				X		X	X		X	X	X		
2	YOMRA SAFİR KONUTLARI					X	X			X	X			
3	AK CENTER KAŞÜSTÜ				X			X						
4	TRABZON ŞANA EVLERİ	X	X		X		X			X		X	X	
5	PARK KAŞÜSTÜ EVLERİ						X	X		X		X		
6	PREMIUM PARK YALINCAK		X				X			X		X	X	
7	ŞEHR-İ NAZ EVLERİ	X				X	X	X		X		X		X
8	AKLIFE YALINCAK									X		X		X
9	AK ORAN PARK YALINCAK						X	X				X	X	
10	KAŞÜSTÜ DENİZ PARK		X		X		X		X	X	X	X		
11	CUMBALI PARK EVLERİ						X		X	X	X			
12	AY YAPI YILDIZPARK KONAKLARI		X							X		X	X	X
13	AKLIFE YALINCAK	X	X			X	X			X		X	X	
14	MYKENT YALINCAK 1 RAM YAPI							X		X	X			
15	YALINCAK ELİT-1													
16	TUĞRA İNŞAAT ŞANA ELİT SİTESİ	X										X	X	

Table 2. (Continued).

ONGOING PROJECTS																
17	GOLDEN RESIDENCE													X		
18	KAŞÜSTÜ AQUAMARINE	X					X	X						X		
19	AKLIFE KAŞÜSTÜ	X						X		X	X					
20	İNCİ PRIME				X	X		X		X						
21	YALINCAK VİLLALARI		X			X										
22	SEVİNÇ SİTESİ											X	X			
23	VİRAPARK							X				X				
24	AKS AQUAMARINE															
25	AKCITY KASUSTU															
26	AQUAMARINE PLATINUM						X	X				X				
27	MY YAPI 117 RESIDENCE				X		X			X		X				
29	AYÇİÇEK RESİDENCE							X		X		X	X			
30	KAŞÜSTÜLIFE	X					X		X	X	X					
31	NADİR KONAKLAR						X	X		X						
32	AŞIYAN YALINCAK		X		X					X						
33	AYGÜN İNŞAAT	X					X			X		X	X			
34	AL AJAJI BLUE GREEN				X		X			X		X	X			
35	ÇANKAYA ALTINŞEHİR	X	X				X			X		X	X			
36	YALINCAK ELİT 2															
37	VIVA-NORTH		X		X		X			X	X	X	X			
38	ŞEHR-İ SEYİR KAŞÜSTÜ				X		X		X	X	X					
39	YALINCAK TERAS						X		X	X	X					
40	TRABZON TOWERS				X	X			X		X					
41	YALINCAK SEYRAN	X			X			X		X	X	X				
	QUANTITY OF INDIVIDUAL CONCEPTS	10	11	0	11	10	21	14	6	26	12	22	15	8		
	FREQUENCY OF INDIVIDUAL CONCEPTS	24%	27%	0%	27%	24%	51%	34%	15%	63%	29%	54%	37%	20%		
	FREQUENCY OF MAIN CONCEPTS	32%					45%					89%				

#### 4.1. Findings regarding physical environment

The main aim in investigating the findings regarding the physical environment is to find out about the kinds of urban spaces that the projects whose marketing discourses were investigated in the previous section created, to unveil the extent to which these projects reflected their discourses in the environments that they created, and to unveil whether or not these environments are/are not in harmony with the natural and artificial environments. To this end, the transportation to and from the project areas, the development and transformation of the housing areas, and the urban texture were questioned.

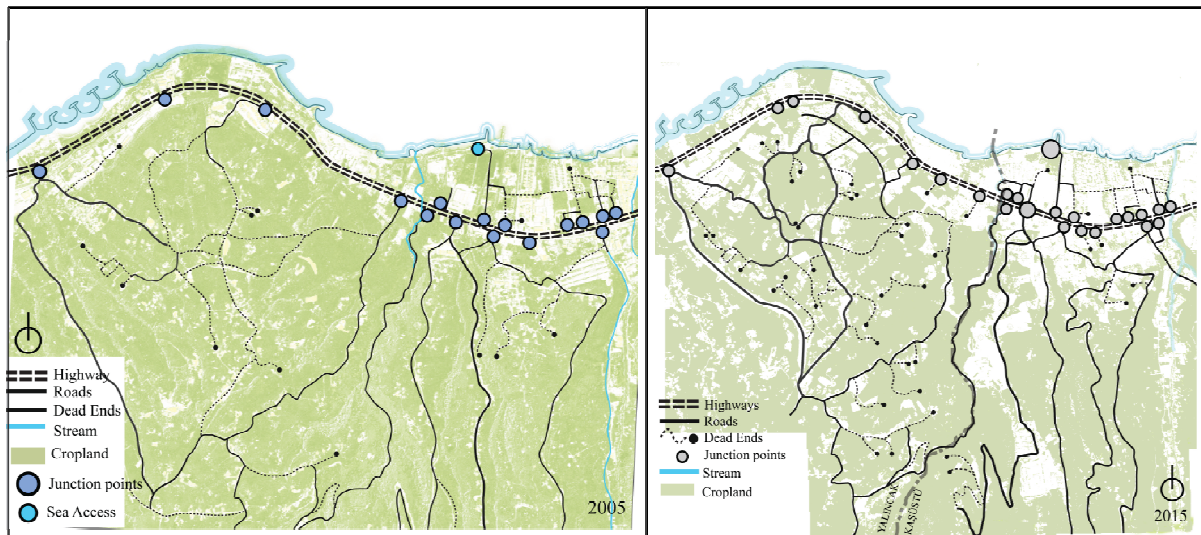


Figure 4. The spatial change of the study area (2005-2015).

As can be seen from Figure 4, the transportation to and from the housing areas is done through the E70 expressway, which is 25-km long. Therefore, the constructions and the pressure of the increasing population generated a pressure on the expressway. As a result, from 2005 to 2015, the number of connections on the expressway has continuously increased and 23 junction points have been created from the residential areas on both north and south sides along the expressway. Some of these connections are direct connections from the personally owned lands. Besides, the lack of enough infrastructure and transportation planning in this area has hindered the controlled and planned development of the area. Besides, the lack of enough infrastructure and transportation planning in this area has hindered the controlled and planned development of the area. The rather heavy structuring in the area has shown a quick increase over the past 10 years and it still goes on to increase in the same way in the present day. All the developments brought with them the problems of traffic. The lack of a transportation planning that is prepared in line with the planning principles by considering a projected population of the area has been an important problem especially for the housing areas that is developed along the hills in the south. When we have a look at the network of transportation, we see that there is not any hierarchical structure among the roads and that some dead ends have appeared with the quality of urban roads (Figure 4). Furthermore, there is not enough public transportation to and from these residential areas, and that public transportation is active only in certain lines. There is also no strong pedestrian access that is continuous and integrated with the residential and green areas.

When we examine the change and transformation of the residential areas and house types in the areas that this study investigated, we see that until 2005 housing developments were

usually in the form of villas in the coastal areas (Figure 5). Especially the development plans prepared by the Kaşüstü Municipality after 2008 allowed the construction of multi-story apartment buildings. As a consequence of these development plans, this type of development started to appear without completing the necessary infrastructure requirements, and this type of development has continued to sprawl till the slopes and hills in the south (Figure 5,6).

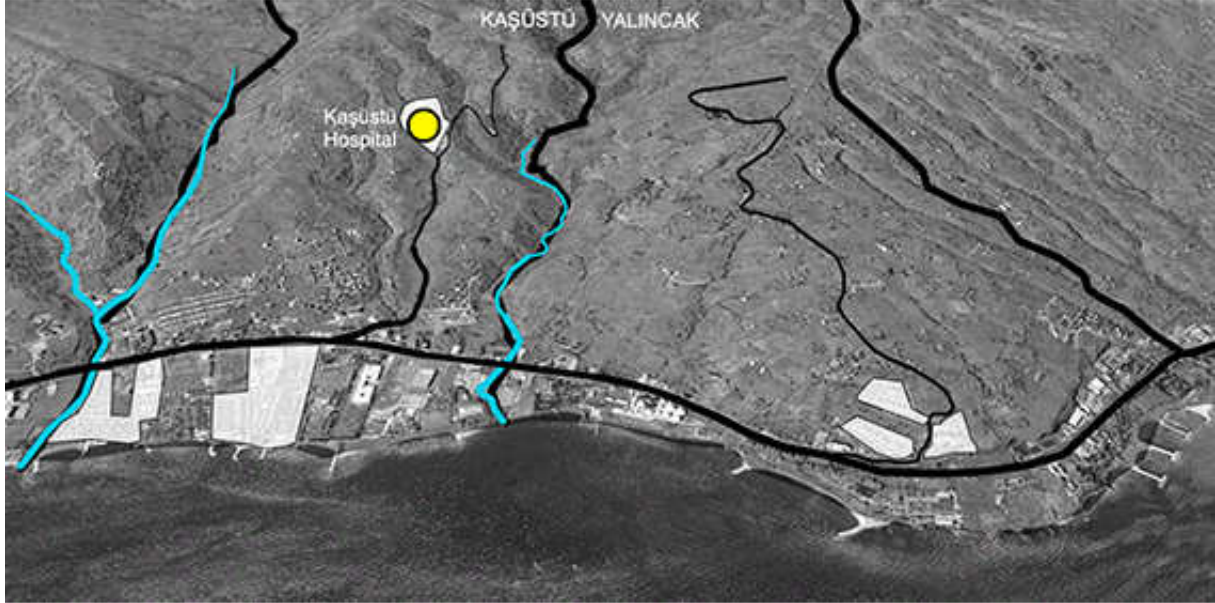


Figure 5. Distribution of the housing areas in 2005.



Figure 6. Distribution of the housing areas in 2015.

Agricultural areas where mostly hazelnut production was common were zoned for housing development in an uncontrolled way. During this process, the construction of Kaşüstü Public Hospital and the concomitantly developed commercial functions became effective on the improvement of some transportation axes in the south and on the concentration of the residential areas along these axes. As a result of this fast housing and transformation, the



housing areas has risen from 5,3 ha in 2005 to 55 ha in 2016 (Figure 5-7). In addition, the residential areas were planned and developed very close to such unsuitable land uses as industrial areas, furniture production areas, petrol storage areas, and integrated plants. As mentioned earlier, the Kaşüstü-Yalıncağ areas have a rural character, and due to both the planning decisions, increased investments in the area and their natural and central locations, they have become the growing peripheries of Trabzon in the last decade.

The residential areas that have developed in these peripheries usually resemble each other in terms of intensity, building types, architectural characters, and the texture that they created. Though, their marketing and advertising discourses differ to some extent, textural discordance of these residential areas with the natural and built-up environments are clearly visible (Figure 7).

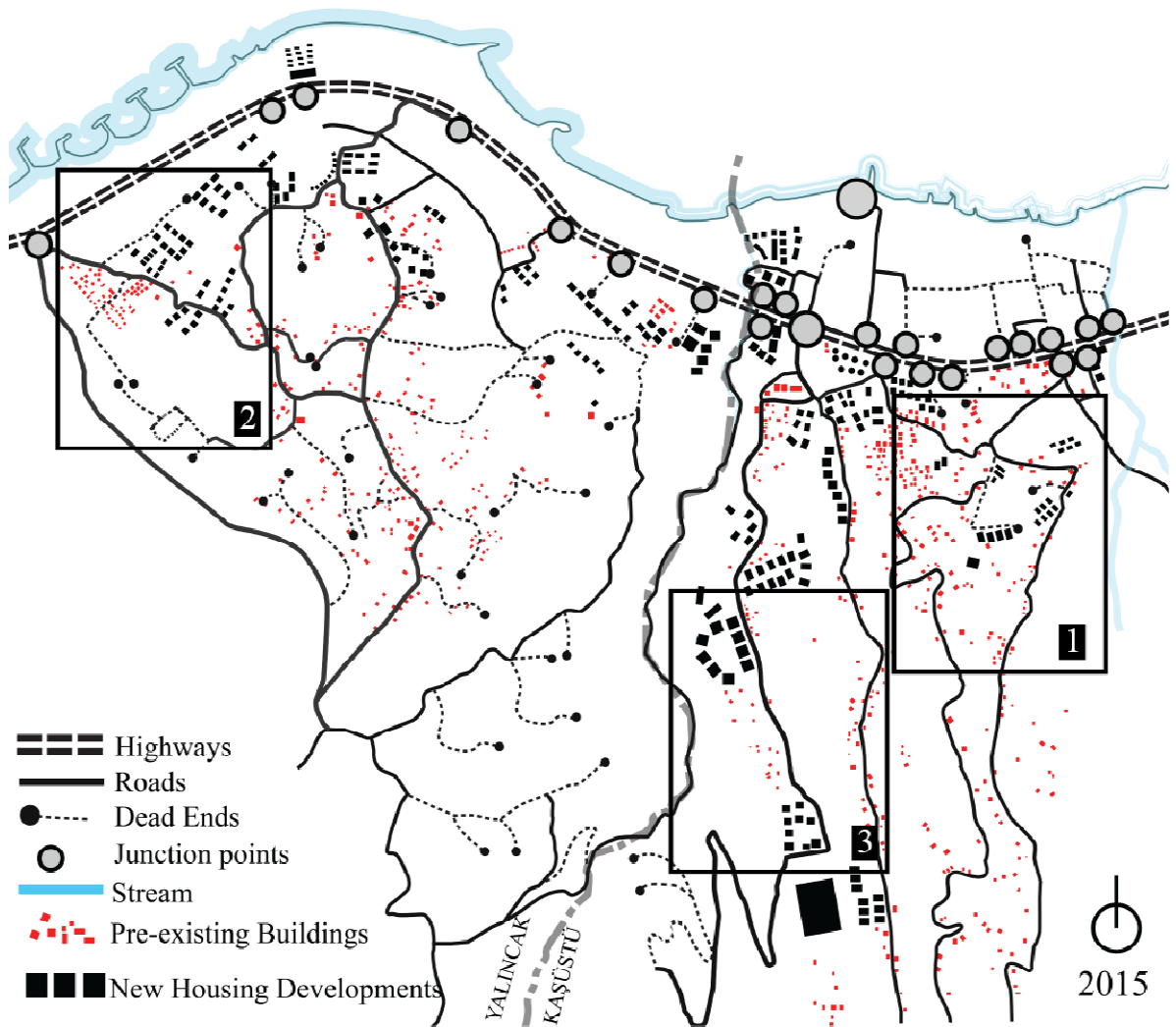


Figure 7. The present and newly developing housing patterns.

The existing housing patterns on the southern hillsides that mostly have a rural character have started to become deformed due to the pressure created by the recent housing developments. This issue was examined for three residential areas with different patterns chosen from the area of study (Figure 8).



Figure 8. The present and newly developing urban textures.

In the residential areas of 1st type of pattern, which have a dispersed settlement type, it was found that patterns with large, multi-story apartment buildings and with secondary road access appear around the detached houses (Figure 8). Therefore, it cannot be said that these new buildings are in harmony with the surrounding buildings. Around the residential areas of 2nd type of pattern, which have cluster settlement type with attached buildings and defined streets, new apartment buildings have been constructed. These buildings appeared in a vacuum due to the retaining walls which were built to overcome the topographic restrictions of the area and which are private residential areas with security, which are not integrated with their environment, and which are self-enclosed. Housing blocks that are self-enclosed and that contain large, multi-story apartment buildings were built around the housing patterns of rural character along the roads on the southern hillsides and these are not compatible with the existing pattern. Due to the cross-sectional interventions in the roads/streets, the existing road/street patterns become deformed, and this self-enclosed housing area that have developed along the roads result in the destruction of the continuity of the roads/streets (Figure 8).

## 5. Results

In general, both the physical designs and marketing discourses of the investigated projects show similarity. It was found that in the marketing discourses of the projects, the living spaces where the house is are emphasized and that the discourses cannot go beyond a standard scheme. It was also found that during the marketing process of the housing projects, such personal meanings as security and privacy, which are the basic sheltering needs of the individual, are not emphasized. Instead, such physical and social meanings as social environment, nature, and technology, which are commonly used in the housing market, become prominent. It was found that the sizes of the houses, plan schemes and the brands of the materials used in the houses are usually shown in the project catalogues. The houses are presented to the users without a flexible design approach and with standardized spatial arrangements.

The housing projects in this study seem to be promoted with advertisement and marketing discourses: reflecting the natural character of its surrounding, social and technological

improvements that are supported by valuable firm profile. Physical concepts especially natural environment, company profile, technology, and company profile are the most prominent concepts within the discourses. Personal meanings are the least repeated concepts within the three main concepts. However, commodity and Security concepts that represent home, as a consuming object are the most repeated within the personal meanings.

Pattern analyses have shown that the spatial organizations of the housing projects and the resulting urban textures are incongruent with their locality and natural environment. Housing zones, which are not integrated with its environment, which are self-enclosed and which have high-rise buildings also lack urban infrastructure (transportation, sewer system, waste, etc.). There is no effective transportation infrastructure and public transportation system, which will help access to the existing urban services. Although the marketing discourses contain such things as 'in touch with the view and nature', the unplanned and uncontrolled construction result in concreted environments that destroy the topographic structure and virgin green areas.

## References

- [1] Görgülü, T., Mimar – işveren - kullanıcı ilişkisinin satış sloganları bağlamında sorgulanması ve sonuç ürünler ,**Mimarist**, 21, 32-36, (2006).
- [2] Tekeli, İ., Toplu eserler (15) **Türkiye'nin kent planlama ve kent araştırmaları tarihi yazıları**. İstanbul: Tarih Vakfı (2011).
- [3] Boudrillard, J., **The consumer society: myths and structures**. London: Sage Publications (1998).
- [4] Keleş, R., Konut ve toplum: konutun toplumsal yeniden üretimdeki rolü üzerinde düşünceler, Riaz Hassan, **BM Dünya Konut Yılı için Çeviri Yazılar**, Ankara, BM Türk Derneği Yayınları, 14, 97-110, (1987).
- [5] Bilgin, İ., Kent üretiminin ve kamu yaşamının örgütlenmesinde güncel eğilimler, **Toplum ve Bilim**, 105, 166-177, (2006).
- [6] Gülmez N.Ü., Metropolde çeşitlenen hane halkları ve konut, PhD Thesis, Istanbul Technical University, Institute of Science and Technology, (2008).
- [7] Karadeniz, B. ve Aydın, Y.T., Emerging places: transformation of housing areas, **Proceedings, International City Planning and Urban Design Conference On Cities And City Plans: The Past And The Future**, Istanbul, Turkey, (2016).
- [8] Després, C., Després, C., The meaning of home: literature review and directions for future research and theoretical development. **Journal of Architecture and Planning Research**, 8(2), 96-114, (1991).
- [9] Sixsmith, J., The meaning of home: an expandatory study of environmental experience, **Journal of Architecture and Planning Research**, 8(3), 91-180, (1986).
- [10] Dovey, K., **Becoming places: urbanism/architecture/identity/power**, Routledge. New York, (2010).
- [11] Moore, J., Placing home in context, **Journal of Environmental Psychology**, 20, 207-217, (2000).
- [12] Yener, S., A reading about consumption based life styles via representations of housing projects, Master Thesis, Istanbul Technical University, Institute of Science and Technology, (2010).

# Structural characterization and DFT studies of an oxazol-5-one derivative

Muhittin AYGÜN\*

Dokuz Eylül University, Faculty of Science, Department of Physics, 35160, Buca, İzmir.

Geliş Tarihi (Received Date): 08.03.2018

Kabul Tarihi (Accepted Date): 11.04.2018

## Abstract

*In this study, the crystal and molecular structure of the compound (4-(3-thiophenylmethylene)-2-(4-tolyl)oxazol-5-one) was determined by the single-crystal X-ray diffraction method. In the crystal structure, molecules are linked by pairs of intermolecular C–H···O hydrogen bonds, forming centrosymmetric dimers with the  $R_2^2(14)$  graph-set motif. Crystal structure is also stabilized by the intramolecular weak interactions and C–O··· $\pi$  stacking interactions. Theoretical studies such as molecular geometry, frontier molecular orbitals and molecular electrostatic potential were performed using the Density Functional Theory (DFT) method B3LYP/6-311G(d,p) basis set. Geometric parameters were compared with the experimental data and it was observed that the theoretical results were in agreement with the experimental parameters.*

**Keywords:** Oxazole-5-one, crystal structure, DFT, molecular orbitals, weak interactions.

## Yeni bir oksazol-5-on türevinin yapısal karakterizasyonu ve DFT çalışmaları

### Özet

*Bu çalışmada, (4-(3-tiyofenilmetilen)-2-(4-tolil)oksazol-5-on) bileşiğinin moleküler ve kristal yapısı tek-kristal X-ışını kırınımı yöntemiyle belirlendi. Kristal yapı içerisinde moleküller, moleküller-arası C–H···O hidrojen bağları ile bağlanarak  $R_2^2(14)$  motifi ile sentrosimetrik dimerler oluştururlar. Kristal yapı ayrıca zayıf molekül içi etkileşmeler ve C–O··· $\pi$  istiflenme etkileşmeleri sayesinde kararlıdır. Teorik çalışmalar (moleküler geometri, frontier moleküler orbitaller ve moleküler elektrostatik potansiyel) Yoğunluk*

\* Muhittin AYGÜN, muhittin.aygun@deu.edu.tr, <https://orcid.org/0000-0001-9670-906276>

*Fonksiyonu Teorisi (YFT) metodu ile ve B3LYP/6-311G(d,p) baz seti kullanılarak gerçekleştirildi. Geometrik parametreler deneysel verilerle karşılaştırıldı ve teorik sonuçların deneysel parametrelerle uyumlu olduğu gözlemlendi.*

**Anahtar kelimeler:** Oksazol-5-on, kristal yapı, YFT, moleküler orbitaller, zayıf etkileşimler.

## 1. Introduction

Oxazolone derivatives make a class of five-membered heterocycles, having two oxygen and one nitrogen atom. They have very important role in the medicinal chemistry, biology and physics. They are used as intermediates for the synthesis of several biologically active molecules. They exhibit a wide spectrum of pharmacological activities such as anticancer [1], antitumor [2], antimicrobial [3], analgesic [4], anti-inflammatory [5], antidepressant [6], anti-HIV [7,8], sedative [9,10], cardiotoxic activity [11], antidiabetic and antiobesity [12,13]. Oxazolones are also involved in the synthesis of several organic molecules including amino acids, amino alcohols, thiamine, peptides and poly-functional compounds [14,15]. They are also used in semiconductor devices such as electro photographic photoreceptors and in nonlinear optical materials.

Thiophene and its derivatives are important heterocyclic compounds. They are used in technologies as a charge transporting molecules in transistors, super capacitors, organic solar cells, electrochromic materials, organic light-emitting diodes and nonlinear optical materials [16-21]. Thiophene based molecules are widely used in the syntheses of the charge transporting molecules used in organic field effect transistors, organic solar cells and organic light emitting diodes [22-24].

In this study, we characterized an oxazol-5-one derivative containing thiophene. The structural analysis of the compound was firstly performed by single-crystal X-ray diffraction method. Theoretical studies such as molecular geometry, frontier molecular orbitals and molecular electrostatic potential were carried out using the Density Functional Theory (DFT) method B3LYP/6-311G(d,p) basis set. The theoretical and experimental results were compared and discussed.

## 2. Material and method

### 2.1. X-ray crystallography

Single-crystal X-ray diffraction data was collected at 293(2) K on a Rigaku-Oxford Xcalibur diffractometer with an EOS-CCD detector using graphite-monochromated MoK $\alpha$  radiation ( $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ ) with CrysAlis<sup>Pro</sup> software [25]. Data reduction and analytical absorption correction was performed by CrysAlis<sup>Pro</sup> program [26]. Utilizing OLEX2 [27], the structure was solved by *Intrinsic Phase* method with SHELXT [28] and refined by full-matrix least squares on  $F^2$  in SHELXL [29]. Anisotropic thermal parameters were applied to all non-hydrogen atoms. Hydrogen atoms were placed using standard geometric models and with their thermal parameters riding on those of their parent atoms (C-H = 0.93-0.96  $\text{\AA}$ ). The details of the crystal data and structure refinement of the title compound are given in Table 1.

## 2.2. Computational details

In this study, the computational studies were carried out on the basis of *Density Functional Theory* (DFT), with the Gaussian 09W and Gauss View molecular visualization program [30, 31]. The molecular structure of the compound was optimized at B3LYP/6-311G(d,p) level of the theory in the ground state [32, 33]. Highest occupied molecular orbital (HOMO), lowest unoccupied molecular orbital (LUMO) and MEP have also been calculated from optimized geometry of the molecules.

Table 1. Crystallographic data and structure refinement parameters for the title compound.

Empirical formula	C <sub>15</sub> H <sub>11</sub> NO <sub>2</sub> S
Formula weight (g/mol)	269.31
Crystal system, space group	Monoclinic, P 1 2 1/n 1
<i>a</i> , <i>b</i> , <i>c</i> (Å)	15.791(2), 3.9311(5), 21.336(3)
$\beta$ (°)	103.704(13)
<i>V</i> (Å <sup>3</sup> )	1286.7(3)
<i>Z</i>	4
Density <sub>calc</sub> (g/cm <sup>3</sup> )	1.390
Absorption coefficient (mm <sup>-1</sup> )	0.247
<i>F</i> (000)	560
Crystal size (mm)	0.266 × 0.126 × 0.088
Reflections collected / independent	3794 / 1221
Parameters	173
Goodness-of-fit on <i>F</i> <sup>2</sup>	1.020
Final <i>R</i> indices [ <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> )]	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.063, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.113
<i>R</i> indices (all data)	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.147, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.153

## 3. Result and discussion

### 3.1. Crystal structure determination

The molecular structure and optimized geometry which has the most favourable conformation of the title compound is shown in Fig.1 and selected bond parameters together with corresponding values obtained by means of X-ray crystallographic analysis and DFT calculations are compared and listed in Table 2. The molecule consists of a thiophene moiety, which is connected to the oxazol-5-one ring bridged by the methine C5 atom and a p-tolyl group linked to the oxazol-5-one fragment. The whole molecule is almost coplanar with the dihedral angles between the oxazole and thiophene rings of 4.6(2)°, oxazole and p-tolyl rings of 1.7(2)°, and thiophene and p-tolyl rings of 5.91(2)°. Torsion angles also prove this planarity [C4–C5–C6–N1 = 1.1(7)°, C4–C5–C6–C7 = -177.5(4)°, N1–C8–C9–C14 = 1.7(6)° and O1–C8–C9–C10 = 1.7(5)°]. Bond lengths, bond angles and torsion angles are within normal ranges, and are close to those observed for a very similar structures in the literature [34,35].

Crystal structure of the compounds is stabilized by mainly intermolecular C–H···O type hydrogen bonds and intramolecular weak interactions in addition to C–O···π stacking interactions. Molecules display a dimeric arrangement around an inversion centre formed *via* a C1–H1···O2 intermolecular hydrogen bond, which is shown in Figure 2. This centrosymmetric hydrogen-bonded dimers are formed with an *R*<sub>2</sub><sup>2</sup>(14) ring motif [36, 37]. Molecules are also linked to each other through C–O···π interactions, are

present between the oxazole ring (Cg2) and O2 atom of the adjacent molecule (Fig. 3) [Cg2: O1/C7/C6/N1/C8; O2...Cg2: 3.562(3) Å; symmetry code (ii): x, -1+y, z].

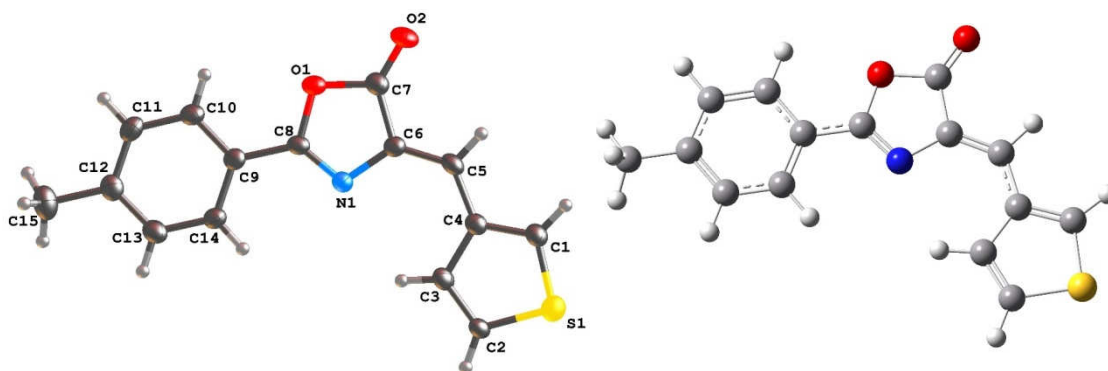


Figure 1. The molecular structure of the title compound, showing the atom labeling, and its optimized structure for DFT/B3LYP/6-311G(d,p). Displacement ellipsoids are drawn at the 30% probability level.

### 3.2. DFT optimized geometry

The optimized structure of the title compound shown in Figure 1 was obtained by DFT/B3LYP/6-311G(d,p) method. The optimized parameters, namely bond lengths, bond angles and torsion angles are given in Table 2. Comparing the theoretical values with the experimental ones shows that most of the optimized parameters are slightly different than the experimental values. This is because the theoretical calculations are performed for isolated a molecule in gaseous phase, whereas the experimental results are for a molecule in a solid state. The biggest bond length and bond angle differences are 0.037 Å at S1–C2 and 1.464° at O1–C7–O2.

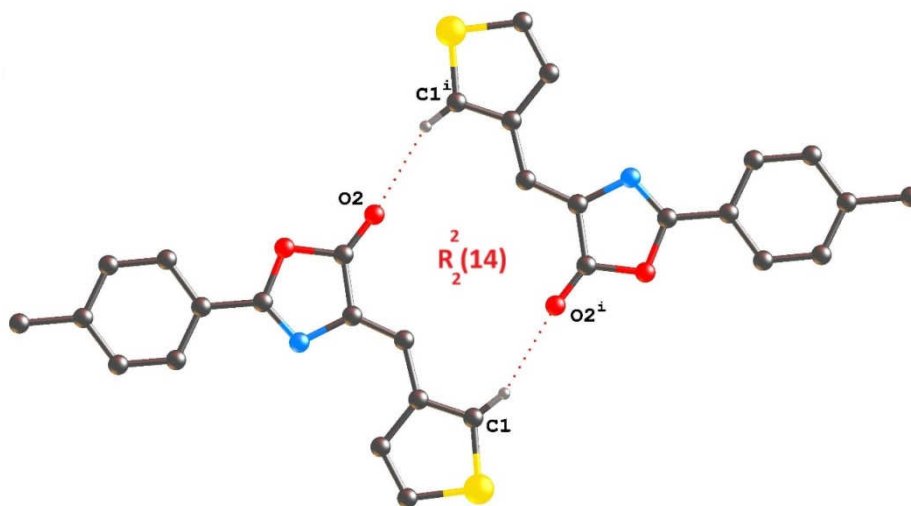


Figure 2. Pictorial view of the arrangement of centrosymmetric hydrogen-bonded dimer around an inversion centre. Dashed lines showed intermolecular hydrogen bonds C1–H1...O2<sup>i</sup> [H1...O2 2.47 Å, C1–O2 3.339(5) Å, C1–H1...O2 156°, symmetry code: (i) 1-x, -y, -z].

Table 2. Interatomic distances (Å), bond angles and torsion angles (°) for the title compound as observed experimentally and as calculated using DFT/B3LYP/6-311G(d,p) method.

Atoms	Compound	
Bond Lengths	Experimental	Calculated
S1 – C1	1.686(5)	1.7190
S1 – C2	1.704(4)	1.7411
N1 – C6	1.402(5)	1.3946
N1 – C8	1.288(6)	1.2922
O1 – C7	1.402(5)	1.4083
O1 – C8	1.384(5)	1.3756
O2 – C7	1.202(5)	1.1941
Bond Angles		
C1 – S1 – C2	92.7(2)	91.3206
C6 – N1 – C8	105.4(3)	105.7847
C7 – O1 – C8	105.5(3)	105.9829
O1 – C7 – O2	121.0(4)	122.4642
O1 – C8 – C9	116.7(4)	116.9499
O2 – C7 – C6	134.4(4)	133.7185
C4 – C5 – C6	128.5(4)	128.4686
N1 – C6 – C5	128.3(4)	129.0813
N1 – C8 – C9	127.5(4)	127.2098
Torsion Angles		
C1 – C4 – C5 – C6	178.6(4)	-179.9405
C3 – C4 – C5 – C6	2.2(7)	0.0266
C4 – C5 – C6 – N1	1.1(7)	-0.0155
C4 – C5 – C6 – C7	-177.5(4)	179.9759
C5 – C6 – C7 – O2	0.4(8)	0.0098
N1 – C8 – C9 – C10	-177.2(4)	-179.8369
N1 – C8 – C9 – C14	1.7(6)	-0.0005
O1 – C8 – C9 – C10	1.7(5)	0.2035
O1 – C8 – C9 – C14	-179.4(3)	-179.9601

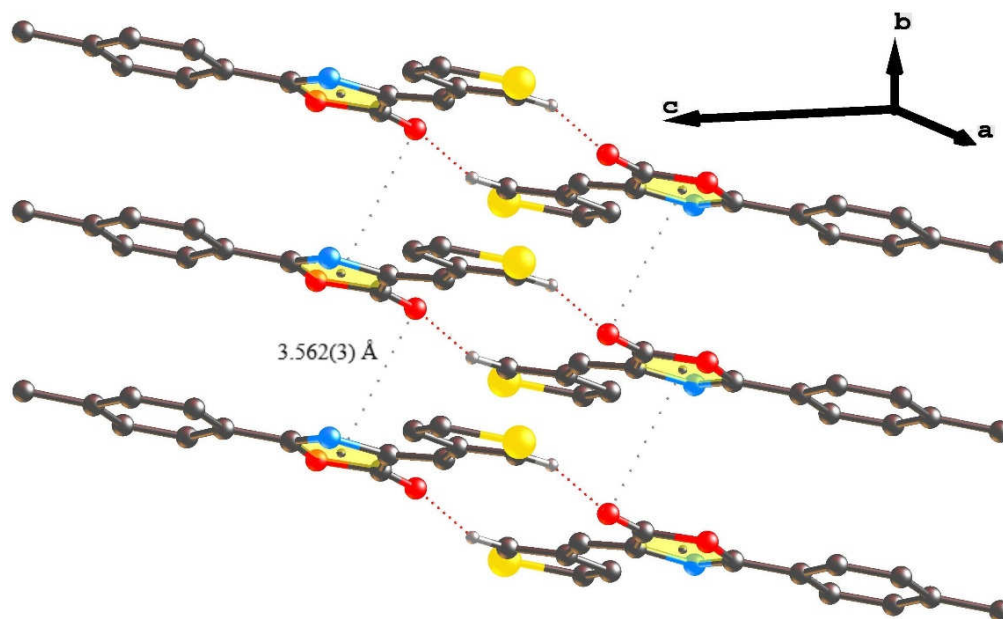


Figure 3. Part of packing view of the title compound, showing the C–O... $\pi$  stacking interaction.



### 3.3. Frontier molecular orbitals

The highest occupied molecular orbital (HOMO) and lowest unoccupied molecular orbital (LUMO) are the basic orbitals and important in chemical stability. The HOMO shows the ability to donate an electron, whereas the LUMO as an electron acceptor shows the ability to obtain an electron. This also predicted that the nature of electrophiles and nucleophiles to the atom where the HOMO and LUMO are stronger [38, 39].

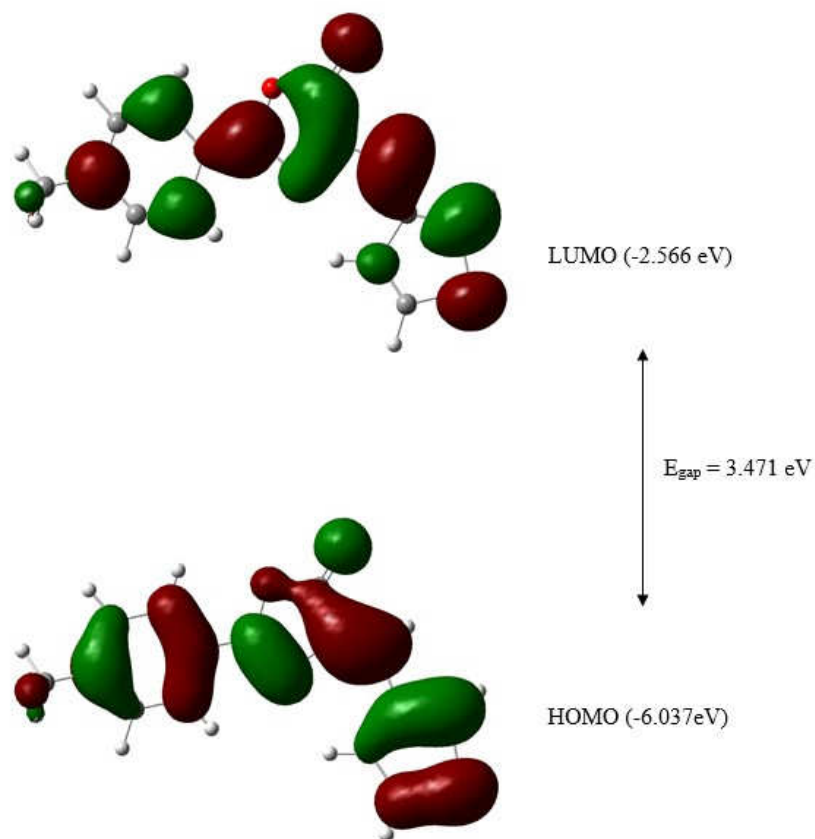


Figure 4. Molecular orbital surfaces and energy levels for the HOMO and LUMO of the studied molecule at B3LYP/6-311G(d,p).

The energy gap of the title compound was calculated using B3LYP/6-311G(d,p) level (Figure 4). In the HOMO, electrons are distributed over the whole molecule, and the HOMO energy level is calculated at -6.037 eV. On the other hand, the electrons are more distributed over the oxazol-5-one for the LUMO with the energy of -2.566 eV. The energy gaps of HOMO and LUMO could be determined about 3.471 eV which indicates the molecule becomes less stability and more reactivity.

### Acknowledgement

The author acknowledge Gülsiye Öztürk Ürüt for the synthesis of the compound and Dokuz Eylül University for the use of the Oxford Rigaku Xcalibur Eos Diffractometer (purchased under University Research Grant No: 2010.KB.FEN.13).

## Supplementary

CCDC 1826448 contains the supplementary crystallographic data for the compound. Copies of the data can be obtained free of charge at <http://www.ccdc.cam.ac.uk/conts/retrieving.html> or from the Cambridge Crystallographic Data Center, 12, Union Road, Cambridge CB2 1EZ, UK. Fax: (+44) 1223-336-033, email: deposit@ccdc.cam.ac.uk.

## References

- [1] Benedlt, D. and Daniel, V., Synthesis of 2-methyl-(Z)-4-(phenylimino)naphth[2,3-d]oxazol-9-one, a monoimine quinone with selective cytotoxicity toward cancer cells, **Journal of Medicinal Chemistry**, 37, 710–712, (1994).
- [2] Gelmi, M.L., Clerici, F. and Melis, A., 5(4H)-oxazolones. Part X. Acid and base effects on the translactonization reaction of 4-(2-Oxa-alkylidene)-5(4H)-oxazolones: New synthesis of 5-alkylidene-3-benzoylamino-2(5H)-furanones, **Tetrahedron**, 53, 1843–1854, (1997).
- [3] Martinez, A.P., Lee, W.W. and Goodman, L., Some 2-fluoroethylamines derived from hydrocinnamic acid, phenylpyruvic acid and DL-phenylalanine, **Tetrahedron**, 20, 2763–2771, (1964).
- [4] Lesieur, S. and Aichaw, H., Eur PAT 1990, 390, 673, 03 OCT 1991; **Chemical Abstracts**, 114, 143, (1991).
- [5] Ando, K. and Asai, N., EUR PAT, 385, 664, 05 SEPT 1990; **Chemical Abstracts**, 114, 143, (1991).
- [6] Descas, P. and Jarry, C., EUR PAT, 392, 929, 17 OCT 1990; **Chemical Abstracts**, 114, 143, (1991).
- [7] Abdel-Aty, A.S., Pesticidal effects of some imidazolidine and oxazolone derivatives, **World Journal of Agricultural Science**, 5, 105–113, (2009).
- [8] Witvrouw, M., Pannecouque, C, Clercq, E.D., Fernandez-Alvarez, E. and Marco, J.L., Inhibition of human immunodeficiency virus type (HIV-1) replication by some diversely functionalized spirocyclopropyl derivatives, **Archiv der Pharmazie**, 332, 163–166, (1999).
- [9] Khan, K.M., Mughal, U.R., Khan, M.T. H., Ullah, Z., Perveen, S. and Choudhary, M.I., Oxazolones: new tyrosinase inhibitors; synthesis and their structure–activity relationships, **Bioorganic & Medicinal Chemistry**, 14, 6027–6033, (2006).
- [10] Pashas, M.A., Jayashankara, V.P., Venugopala, K.N. and Rao, G.K., Zinc Oxide (ZnO): an efficient catalyst for the synthesis of 4- arylmethylidene-2-phenyl-5-(4H)-oxazolones having antimicrobial activity, **Journal of Pharmacological and Toxicological Methods**, 2, 264–270, (2007).
- [11] Schnettler, R.A., Jones Jr., W.D. and Claxton, G.P., **Cardiotonic heterocyclic oxazolones**, Merrell Dow Pharmaceuticals Inc., United States, Patent No.: US 4698353 (1987).
- [12] Pereira, E.R., Sancelme, M., Voltaire, A. and Prudhomme, M., Synthesis and antimicrobial activities of 3-N-substituted-4,5-bis(3-indolyl)oxazol-2-ones, **Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters**, 7, 190, 2503, (1997).
- [13] Viti, G., Namnicine, R., Ricci, R., Pestelline, V., Abeli, L. and Funo, M., New antagonists of platelet-activating factor containing 2-oxazolidinone or 2-

- morpholinone, **European Journal of Medicinal Chemistry**, 29, 401-406, (1994).
- [14] Ismail, M.I., Physical characteristics and polarographic reduction mechanism of some oxazolones, **Canadian Journal of Chemistry**, 69, 1886–1892, (1991).
- [15] Matsunaga, H., Ishizuka, T. and Kunieda, T., Synthetic utility of five membered heterocycles-chiral functionalization and applications, **Tetrahedron Letters**, 61, 8073–8094, (2005).
- [16] Han, R., Lu, S., Wang, Y., Zhang, X., Wu, Q. and He, T., Influence of monomer concentration during polymerization on performance and catalytic mechanism of resultant poly(3,4-ethylenedioxythiophene) counter electrodes for dyesensitized solar cells, **Electrochimica Acta**, 173, 796–803, (2015).
- [17] Hacıoglu, S.O., Yiğit, D., Ermiş, E., Söylemez, S., Güllü, M. and Toppare, L., Syntheses and electrochemical characterization of low oxidation potential nitrogen analogs of pedot as electrochromic materials, **Journal of the Electrochemical Society**, 163, 10, E293-E299, (2016).
- [18] Asatkar, A.K., Senanayak, S.P., Bedi, A., Panda, S., Narayan, K. S. and Zade, S. S., Zn(II) and Cu(II) complexes of a new thiophene based salphen-type ligand: solution-processable high-performance field-effect transistor materials, **Chemical Communications**, 50, 7036–7039, (2014).
- [19] Ermiş, E., Yiğit, D. and Güllü, M., Synthesis of poly(N-alkyl-3,4-dihydrothieno[3,4-b] [1,4]oxazine) derivatives and investigation of their supercapacitive performances for charge storage applications, **Electrochimica Acta**, 90, 623–633, (2013).
- [20] Pietrangelo, A., Sih, B.C., Boden, B.N., Wang, Z., Li, Q., Chou, K.C., MacLachlan, M.J. and Wolf, M.O., Nonlinear optical properties of Schiff-base-containing conductive polymer films electro-deposited in microgravity, **Advanced Materials**, 20, 2280–2284, (2008).
- [21] Kingsborough, R.P. and Swager, T.M., Electroactivity enhancement by redox matching in Cobalt Salen-based conducting polymers, **Advanced Materials**, 10, 14, 1100–1104, (1998).
- [22] Mas-Torrent, M. and Rovira, C., Novel small molecules for organic field-effect transistors: towards processability and high performance, **Chemical Society Reviews**, 37, 827–838, (2008).
- [23] Shirota, Y. and Kageyama, H., Charge carrier transporting molecular materials and their applications in devices, **Chemical Reviews**, 107, 953–1010, (2007).
- [24] Varis, S., Ak, M., Tanyeli, C., Akhmedov, I.M. and Toppare, L., Synthesis and characterization of a new soluble conducting polymer and its electrochromic device, **Solid State Sciences**, 8, 1477–1483, (2006).
- [25] CrysAlisPro Software System, Version 1.171.38.43, Rigaku Corporation, Oxford, UK, (2015).
- [26] Clark, R.C. and Reid, J.S., The analytical calculation of absorption in multifaceted crystals, **Acta Crystallographica**, A51, 887–897, (1995).
- [27] Dolomanov, O.V., Bourhis, L.J., Gildea, R.J., Howard, J.A.K. and Puschmann, H., OLEX2: A complete structure solution, refinement and analysis program, **Journal of Applied Crystallography**, 42, 339–341, (2009).
- [28] Sheldrick, G.M., SHELXT-Integrated space-group and crystal-structure determination, **Acta Crystallographica**, A71, 3–8, (2015).
- [29] Sheldrick, G.M., Crystal structure refinement with SHELXL, **Acta Crystallographica**, C71, 3, 8, (2015).

- [30] Frisch, M.J., Trucks, G.W., Schlegel, H.B., Scuseria, G.E., Robb, M.A., Cheeseman, J.R., Scalmani, G., Barone, V., Mennucci, B., Petersson, G.A., Nakatsuji, H., Caricato, M., Li, X., Hratchian, H.P., Izmaylov, A.F., Bloino, J., Zheng, G., Sonnenberg, J.L., Hada, M., Ehara, M., Toyota, K., Fukuda, R., Hasegawa, J., Ishida, M., Nakajima, T., Honda, Y., Kitao, O., Nakai, H., Vreven, T., Montgomery Jr. J.A., Peralta, J.E., Ogliaro, F., Bearpark, M., Heyd, J.J., Brothers, E., Kudin, K.N., Staroverov, V.N., Keith, T., Kobayashi, R., Normand, J., Raghavachari, K., Rendell, A., Burant, J. C., Iyengar, S. S., Tomasi, J., Cossi, M., Rega, N., Millam, J.M., Klene, M., Knox, J.E., Cross, J. B., Bakken, V., Adamo, C., Jaramillo, J., Gomperts, R., Stratmann, R.E., Yazyev, O., Austin, A.J., Cammi, R., Pomelli, C., Ochterski, J.W., Martin, R.L., Morokuma, K., Zakrzewski, V.G., Voth, G.A., Salvador, P., Dannenberg, J.J., Dapprich, S., Daniels, A.D., Farkas, O., Foresman, J.B., Ortiz, J.V., Cioslowski, J. and Fox, D.J., Gaussian 09, Revision B.01, Gaussian, Inc., Wallingford CT, (2010).
- [31] Dennington, R., Keith, T. and Millam, J., GaussView, Version 5, Semichem Inc., Shawnee Mission, KS, (2009).
- [32] Becke, A.D., Density Functional Thermochemistry III, The role of exact exchange, **The Journal of Chemical Physics**, 98, 5648, (1993).
- [33] Ditchfield, R., Hehre, W.J. and Pople, J.A., Self Consistent Molecular Orbital Methods. IX. An Extended Gaussian Type Basis for Molecular Orbital Studies of Organic Molecules, **The Journal of Chemical Physics**, 54, 724–728, (1971).
- [34] Sharma, P., Subbulakshmi, K.N., Narayana, B., Byrappa K. and Kant, R., Crystal structure of 2-methyl-4-[(thiophen-2-yl)methylidene]-1,3-oxazol5(4H)-one, **Acta Crystallographica**, E71, o123–o124, (2015).
- [35] Gündoğdu, C., Alp, S., Ergün, Y., Tercan, B. and Hökelek, T., 2-(Naphthalen-1-yl)-4-(thiophen-2-ylmethylidene)-1,3-oxazol-5(4H)-one, **Acta Crystallographica**, E67, o1321–o1322, (2011).
- [36] Bernstein, J., Davis, R.E., Shimoni, L. and Chang, N.L., Patterns in hydrogen bonding: Functionality and graph set analysis in crystals, **Angewandte Chemie International Edition in English**, 34, 1555–1573, (1995).
- [37] Sen, I., Kara, H. and Azizoglu, A., Substituent effects on hydrogen bonding of aromatic amide-carboxylate, **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, 167, 50-58, (2016).
- [38] Govindarajan, M., Periandy, S. and Carthigayen, K., FT-IR and FT-Raman spectra, thermo dynamical behavior, HOMO and LUMO, UV, NLO properties, computed frequency estimation analysis and electronic structure calculations on  $\alpha$ -bromotoluene, **Spectrochimica Acta**, A97, 411–422, (2012).
- [39] Çiçek, B., Çakır, Ü. and Azizoglu A., The associations of macrocyclic ethers with cations in 1,4-dioxane/water mixtures; potentiometric Na<sup>+</sup> and K<sup>+</sup> binding measurements and computational study, **Journal of Inclusion Phenomena and Macrocyclic Chemistry**, 72, 121-125, (2012).

# Active tectonics of Erçek Lake Basin and lithostratigraphy of basin deposits (Van, Turkey)

Bülent DOĞAN\*

Kocaeli University, Faculty of Engineering, Department of Geological Engineerin, Kocaeli

Geliş Tarihi (Recived Date): 15.12.2017  
Kabul Tarihi (Accepted Date): 02.04.2018

## Abstract

The Erçek Lake Basin (ELB) is located in the eastern part of Van Lake and has an area of approximately 100 km<sup>2</sup>. The eastern section presents gully morphology towards Özalp. Oligo-Miocene and Plio-Quaternary units cover the basement rocks of the study area. Oligo-Miocene units are folded on both the southern and northern parts of ELB. However, in the north of the basin, northward dipping thrust faults generally developed along E-W. In the south, the fold axes differ by a maximum of 30 ° from the E-W to the north. The distribution of the structural elements within the Plio-Quaternary units is rather limited, and these are more prominent in the north of the Erçek Lake. There are a few normal faults in these structural elements. The development of these normal faults occurred as a consequence of the N-S compression in the region and developed in the active tectonic evolution of the region. The Kozluca left lateral strike-slip fault, which also deforms the western margin of Lake Erçek and the intra-lake morphology, is one of the other intra-plate structural elements within the contracted continental crust.

**Keywords:** Lithostratigraphy, Active tectonic, Thrust fault, Strike-slip fault.

## Erçek Gölü Havzası çevresinin aktif tektoniği ve havza dolgusunun litostratigrafisi (Van, Türkiye)

## Özet

Erçek Gölü havzası (ELB), Van Gölü'nün doğusunda yer alan ve yaklaşık 100 km<sup>2</sup>'lik alana sahip ve doğu kesimi de Özalp'e doğru oluk morfolojisinden oluşur. Bu alanda temel kayaları, hem Oligo-Miyosen, hem de Plio-Kuvaterner yaşlı birimler örter. Erçek gölü havzasının hem güney, hem de kuzeyinde Oligo-Miyosen yaşlı birimler kıvrımlıdır. Ancak havzanın kuzeyinde genel olarak D-B doğrultulu kuzeye eğimli ters faylar da gelişmiştir. Güneyde ise kıvrım eksenleri, D-B'dan kuzeye doğru en fazla 30°

\* Bülent DOĞAN, buldogan@yahoo.com, <https://orcid.org/0000-0002-6684-2046>

*lik açığı ile sapma gösterir. Yapısal elemanların Plio-Kuvaterner birimler içinde dağılımı ise oldukça sınırlı olup, bunlar da Erçek Gölü havzasının kuzeyinde daha belirgindir. Bu yapısal elemanların içinde az sayıda normal faylar da bulunur. Bu normal faylar bölgenin K-G sıkışması sonucu oluşmuş olup, aktif tektonik evrimi süresince gelişmiştir. Erçek Gölü'nün batı kenarını ve göl içi morfolojisini de deforme eden Kozluca sol yanall doğrultulu atımlı fayı da, sıkışan kıtasal kabuktaki diğer levha-içi yapısal unsurlardan biridir.*

**Anahtar kelimeler:** Litostratigrafi, Aktif tektonik, Ters Fay, Doğrultulu-Atımlı fay.

## 1. Introduction

Erçek Lake basin (ELB) is bordered with Van Lake basin (VLB) in the west and Erçek-Özalp gully in the east. ELB has an altitude of about 1800 m and an area of 100 km<sup>2</sup>. The deepest part of the lake is between 35 and 40 m [1]. Majority of the studies are mainly carried out in VLB, and there are some studies especially on the morphology of ELB [1,2].

The plate movement directions around the VLB and ELB basins are in the N-NW direction with respect to the GPS vectors, which are caused by the northward movement of the Arabian plate [3], (Figure 1a). Different active tectonic sources develop in the region as a result of this movement from about 18 Ma to the present day [4-10]. These tectonic sources made contributions to some deformations in the Plio-Quaternary units especially around the VLB (Figure 1b), [11-13]. Plio-Quaternary geological units around ELB have been defined [14-16].

When the focal mechanisms of the historical earthquakes in the region are checked, it is seen that the mechanisms of the earthquakes are especially thrust and strike-slip faults [17-20]. The tectonic resources in the VLB were active on 23 October 2011 with Mw 7.2 and 9 November 2011 with Mw 5.6 earthquakes [21,22]. These two earthquakes occurred on reverse fault and strike-slip faults respectively in VLB [23]. In addition, there are complex active faults around the ELB, and these active faults have deformed morphology [24]. It is also observed in seismological studies that active faults in the region are different types. It is stated that the reverse fault plane of the 23 October 2011 earthquake is dipped to the north and directed to E-W in the southeast of ELB [25,26]. Focal mechanisms of some earthquakes around ELB were determined and compression was determined in N-S direction and dilatation in E-W direction in the region [27]. In addition, reverse and normal faults in the lake were mapped in both the N-S and E-W oriented seismic reflection sections in the Erçek lake [28,29].

The purpose of this study is to map the distribution of the Plio-Quaternary units around the ELB, and determine the contact relations with units older than Pliocene. Additionally, the morphology of intra-basin and basin margins along with the lake bathymetry was evaluated to explain how the structural elements in the have developed, as the indicators of the state of the active tectonism. In this sense, the investigation of both the Plio-Quaternary units and their contact relations with older units has also enabled the identification of the role of active faults in the development of ELB.

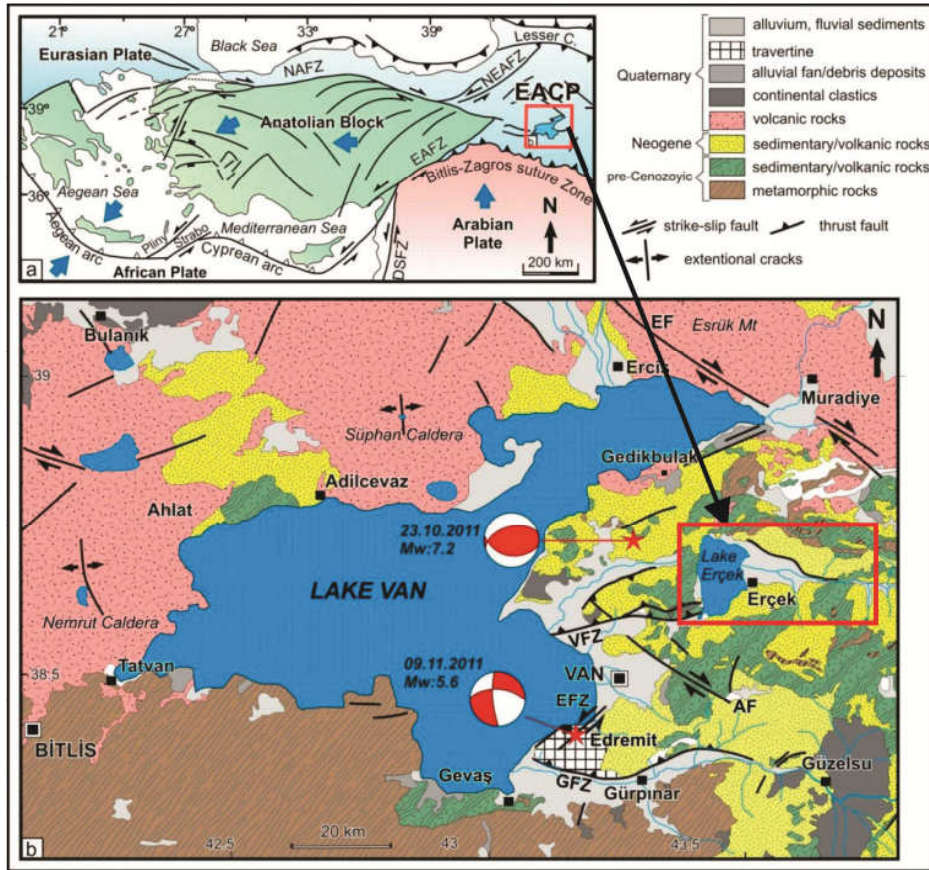


Figure 1. a) Tectonic outline of the eastern Mediterranean area. Abbreviations: EACP, East Anatolian Contractional Province; DSFZ, Dead Sea Fault Zone; EAFZ, East Anatolian Fault Zone; NAFZ, North Anatolian Fault Zone; b) Lake Van Basin and simplified geological map showing the main tectonic structures of the Lake Van Basin and the surrounding area. Abbreviations: GFZ: Gurpinar Fault Zone, AF: Alabayir Fault, VFZ: Van Fault Zone, EFZ: Edremit Fault Zone, EF: Ercis Fault (compiled from [14,30,31]).

## 2. Material and Method

In the Erçek Lake Basin, Pre-Miocene geological units were considered as the basement rocks. The types of contacts between the basement, Oligo-Miocene and Quaternary units are plotted on 1 / 25.000 scale digital topography maps. In these maps, the watershed of the basin was determined to be used as extend of this study. The structural elements deforming the Neogene and Quaternary units were measured by using geologist compass.

## 3. Results

In this section, the data obtained in the study area and the sedimentary environments in the Plio-Quaternary period are investigated. In addition, the relevance of the present day morphology of the region to active faults has been assessed, especially for the northern and southern margins of ELB. Also, the structural meaning of the faults observed within the basin stratigraphy has been questioned.

### 3.1. Lithostratigraphy

Oligo-Miocene (Olm) and Plio-Quaternary geological units unconformably cover the basement rocks in the study area (Figure 2). While the bottom of the base units is composed of ophiolitic rocks up to the section there are clastic and carbonate type rocks which characterize the marine environment. Oligo-Miocene units are composed of mostly sandstone-claystone with minor siltstone contribution. Within these levels, sandy gravel levels with up to a maximum of 30 cm in grain diameter are observed. They are more common in the southern area of ELB than in the north. Because they are usually deposited as fine-grained lithologies, sedimentation environment characterizes the low energy. However, the presence of coarse-grained gravels indicates that the high-energy stream channels were involved in the sedimentation.

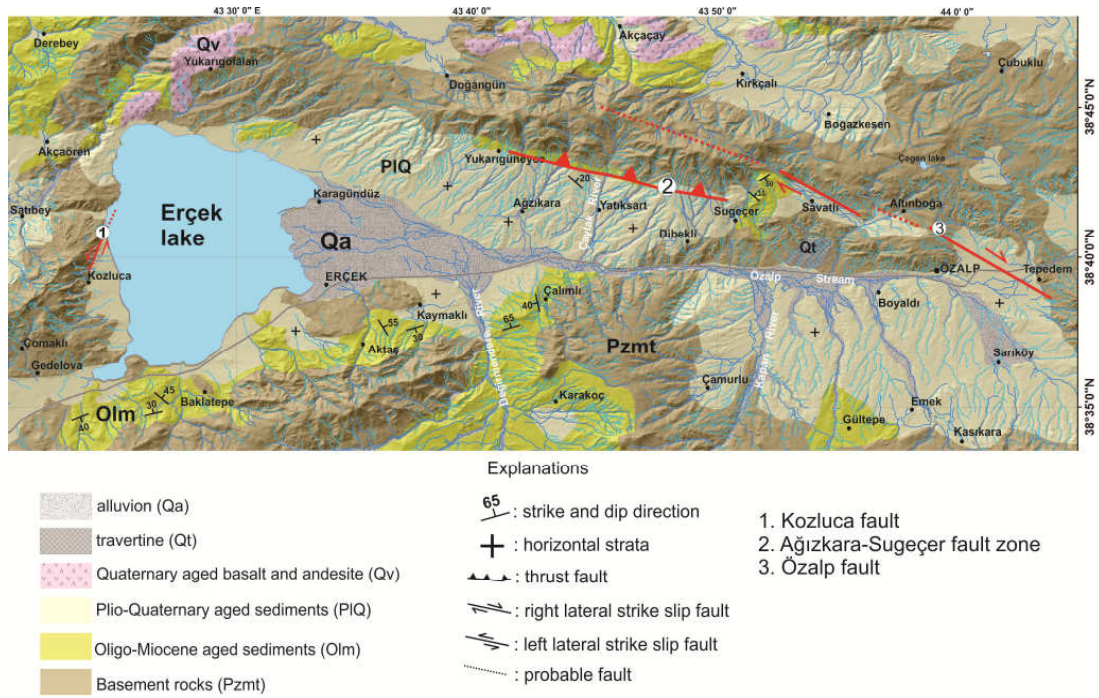


Figure 2. Map of the Neotectonic Period geological units and active faults in the study area (modified from [32]).

These units presenting quite distinctive bedding are light yellow, gray and tones of brown. A similar unit is seen especially in the eastern part of Van Lake. These units named Van formation contain prominent conglomerates in these areas and are accompanied by marine fossiliferous limestones [15]. Oligo-Miocene units, which characterize both the marine and marine active lacustrine environment in the entire Van Lake basin, have been deposited in the remnant sea of the last stage of the Neotethyan Ocean depletion, or in lacustrine areas similar to today's Van Lake environments [15,16]. Volcanic rocks (Qv) are generally Pliocene or younger, and cover a wide area in the Van Lake basin. These rocks are also observed in the study area as intensively fractured basalts and andesites and very few volcano-sediments [33,34].

Another Plio-Quaternary unit in the ELB is the river and alluvial fan deposits (PIQ) which cover wide areas both in the basin and the east of the basin (Figure 3). These units are observed especially between the western edge of Lake Erçek and the high morphology of the western part of the lake and the northern part of the gully between Erçek Lake and Özalp. These units are also observed to the south of the basin and



Erçek-Özalp gully, but they are thinner relative to the northern ones. This unit, which is covered with sedimentary deposits of the youngest rivers in the region, contacts with Oligo-Miocene units as discordance and with an active faulted contact. The bedding at the unit is generally horizontal and has a dipping with deformation close to the fault boundaries. Alluvial fan deposits of PIQ composed of sandy coarse gravel, sand-clay lithologies. Among them, gravels are usually angular and the grain diameter is up to maximum 50 cm. The gravel petrography in the unit consists mainly of ophiolitic rocks in the northern areas and in the south there are limestones and claystone grains derived from Oligo-Miocene units. The other facies within the unit is also formed by stream channels with lithology consisting of well-rounded sandy pebbles.

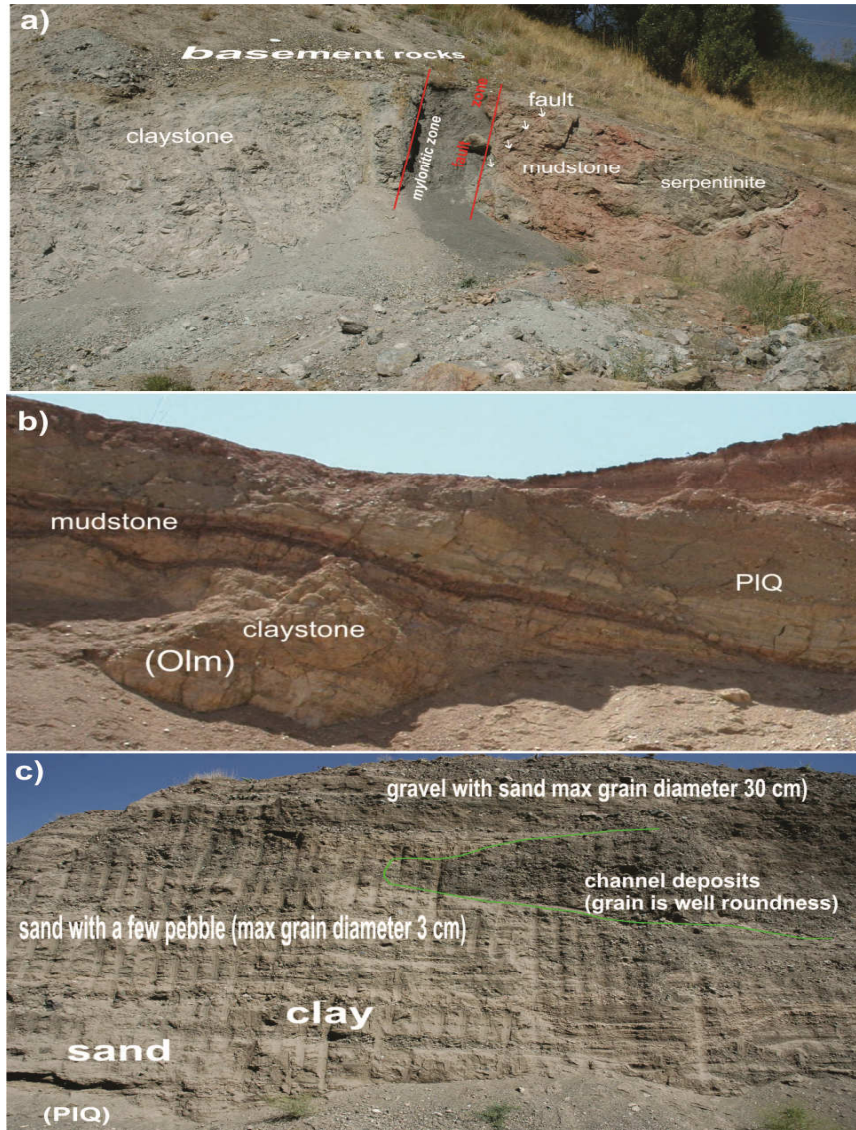


Figure 3. Lithostratigraphic view of the a) basement rocks b) Oligo-Miocene c) Plio-Quaternary geological units in ELB.

In these pebbles, the imbrication is well developed and it is understood that the grains are derived from the base rocks in both the northern and southern directions. Another facies of the alluvial fan deposits in the study area is represented by the distal part of the fan consisting of sand, clay and silt. During the deposition of these sediments that settled further from the source, the energy is lower than in other environments.

### 3.2. Morphotectonic Settings

During the sedimentation of Plio-Quaternary sediments, which covers a wide region in the study area, active faults in the region changed morphology in terms of topographic values of the watershed lines. The study area consists of both the 15x16 km ELB and the eastern gully with a 25 x 2 km area. The northeastern and western parts of the ELB have a higher morphology and slope angle, while the slope angle is particularly lower in the south, southeast and northwest areas (Figure 4).

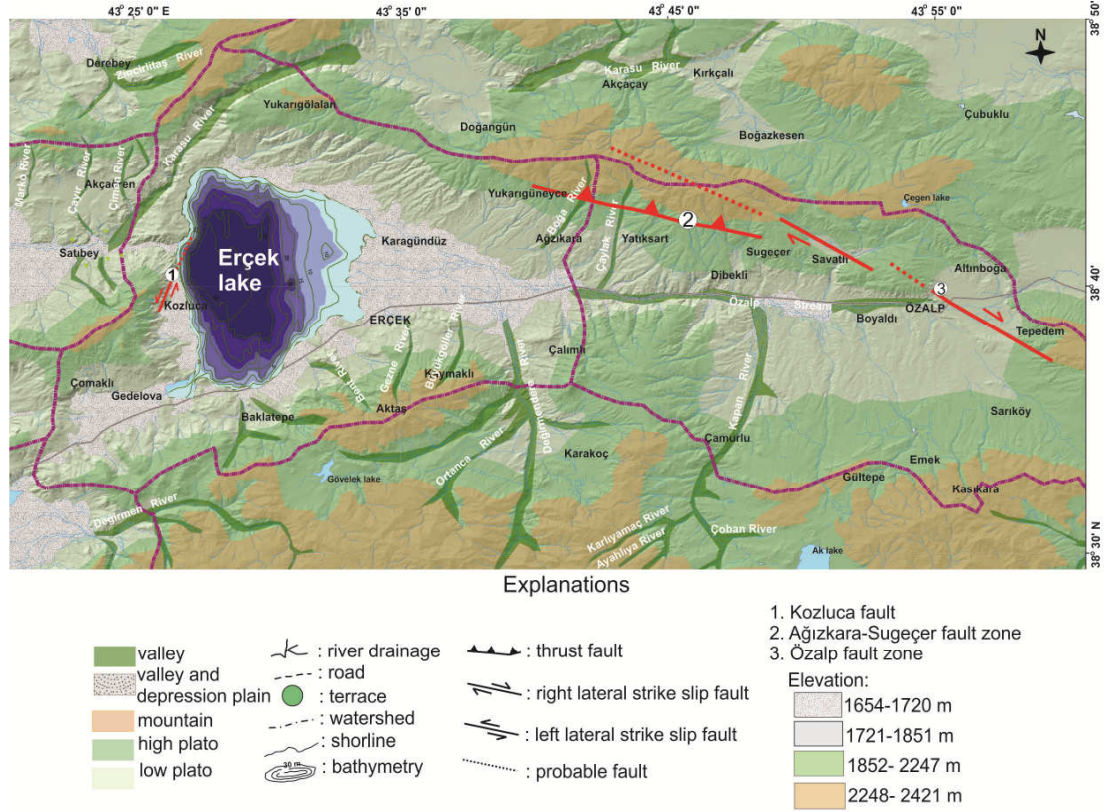


Figure 4. The appearance of active faults together with the morphological elements of the ELB and gully located to the east of lake (Erçek Lake bathymetry map was taken from [1]).

The Erçek Lake, which is more than 35 m in depth, is also affected by active faults in the region and western margin bathymetry has a higher slope angle than the other margins of the lake (see Figure 4). Accordingly, there is a difference in the topographic slope angles from the watershed of the ELB to the basin and to the long axis of Erçek-Özalp gully. According to this, the highest topographic slope angle from the watershed to the axis of the basin between the Yukarıgölalan and Yukarıgüneyce villages of the lake is around  $40^\circ$ , while the same value is  $70^\circ$  between the Yukarıgüneyce and Sugeçer villages. To the east, the highest slope angle is  $65^\circ$  in the southwestern part of the fault, depending on the Özalp fault zone around Tepedem - Savatlı - Doğangün, while this value is  $50^\circ$  in the north east. The western margin of the ELB and the bathymetry to the west of the lake area are similar at high slope angles, and the highest slope angle from the western watershed to the axis of the lake is  $80^\circ$ . The E-W direction zoning of the Kozluca fault means that the western edge of Erçek Lake is also affected by active deformation. Therefore, when the deepest area of the Erçek Lake (35 m) is taken as the center; the bathymetry contours from the western edge of the lake to the east are very

close together (Figure 4). In addition, the Plio-Quaternary sediments in the region also have higher elevations in areas where active fault morphology is present. When the main valleys in the region and the Holocene sediments in the valleys are evaluated; in the valleys cut by the faults located around the ELB, river channel sediments associated with fault-related stepping are also deposited in accordance with the block elevation. The Plio-Quaternary sediments in the Çaylak and Boğa River valleys north of the ELB are at most 2300 m elevation and 2180 m elevation at Bent, Gezne, Büyükgöller, Değirmendere and Kapan rivers in the south. Watershed around ELB has the highest values especially in the western and north-east of the lake. Accordingly, the development of the ELB is mainly associated with the Ağızkara-Sugeçer fault zone (Figure 5).

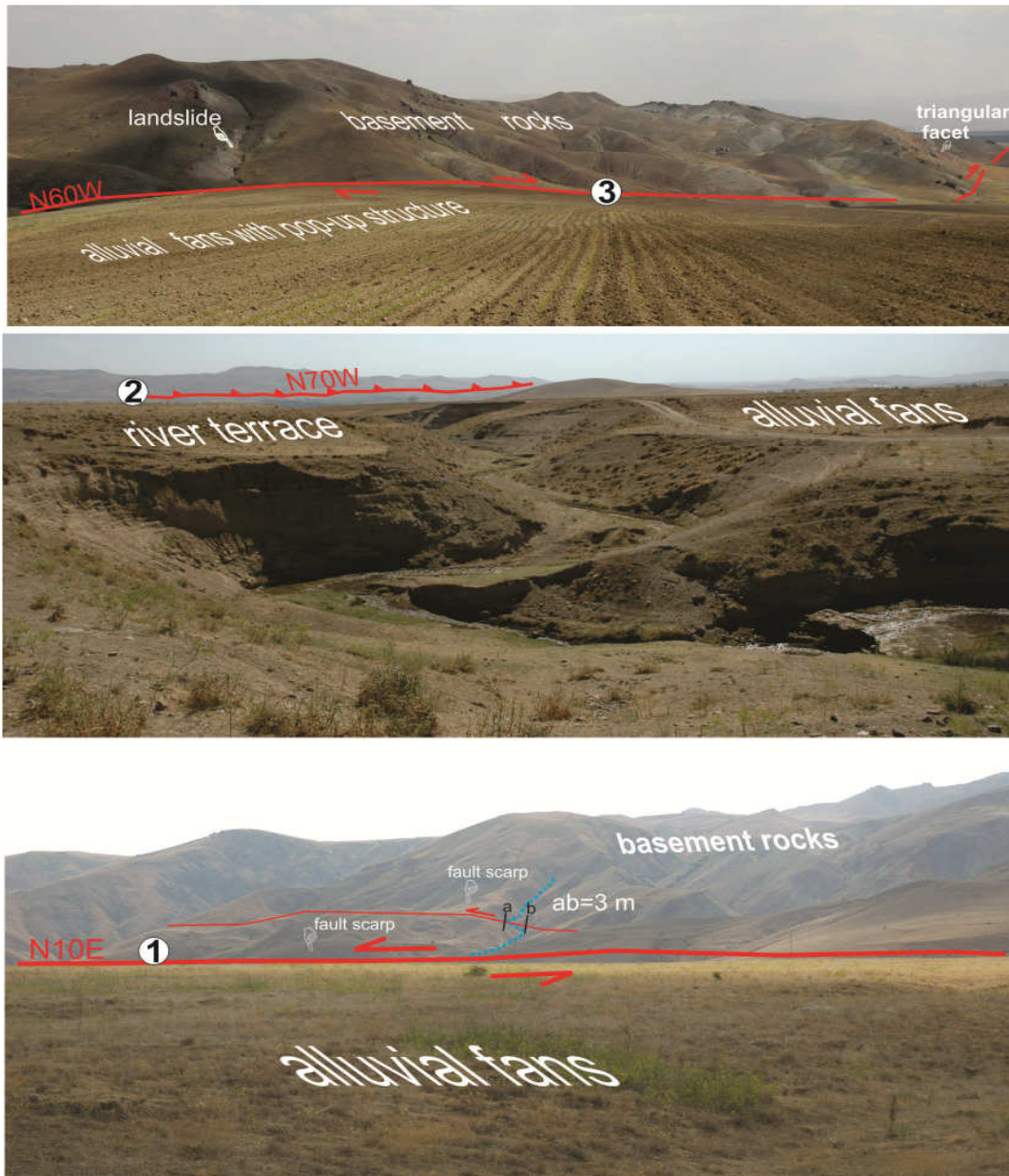


Figure 5. The appearance of the basement rock, Plio-Quaternary alluvial fans, current stream terraces along with all the fault zones and the morphotectonic elements in the immediate vicinity of the ELB (1,2,3 numbers indicate the fault names, see Fig. 2,3 for details).

### 3.3. Structural Geology

The active structural elements in the region, in particular their geometry in the Neogene and Quaternary stratigraphy, and their developments are discussed in this section. It is seen that reverse faults predominate primarily in both the basement rocks and the younger geological units of the region. The study area, which is located about 110 km north of the Bitlis-Zagros Suture Zone providing collision for Anatolian and Arabian Plates, is also a lake basin (ELB) [1,9,42]. The best recent example for the active collision is the 23 October 2011 Mw 7.1 Van earthquake [35-37]. The surface rupture caused by this earthquake was observed in limited areas compared to the seismogenic zone, indicating that the rupture plane is a blind reverse fault. This means that the active faults that cut Plio-Quaternary sediments in ELB and Van Lake basin in the region are very limited on the surface. However, blind thrust fault planes are the most dominant tectonic regime as the compression intra-plate, as are the faults observed in both the base rocks and the Oligo-Miocene units of the region. The best example of the existence of compression is different kinds of faulting on a concrete block resulted by 23 October 2011 Mw 7.1 Van earthquake [36]. Accordingly, the entire region is affected by the N-S compression of the main tectonic source. With this compression, intra-plate strike-slip and normal faults are observed both in the Van Lake basin and around the ELB. Besides, especially in Oligo-Miocene units, many folds compatible with active compressional deformation have developed.

These folds are also other structural elements explaining that compression in the region is generally N-S oriented. One of the most prominent structural data of the Ağızkara-Sugeçer fault is that the Oligo-Miocene units in the hanging-wall block of the fault gain an average of 20° beneath the ophiolitic base rocks along the plane, to the north. Thus, a monocline-like fold was formed within Oligo-Miocene units in the hanging-wall block of the fault (Figure 6a). The minimum lateral length of the Kozluca fault, which is observed at the western margin of the ELB, is 4 km and the lateral offsets on the surface are very clear. In addition, due to blind faulting, the lateral offsets are clearly observed in the Oligo-Miocene units (Figure 6b). The Kozluca fault is one of the causative elements in the formation of ELB. Additionally, the Ağızkara-Sugeçer fault zone with a length of at least 18 km on the northeastern edge of the ELB is a reverse fault with northward dipping and N70° - 80° W strike. To the south of this basin, no faulting is observed on either morphology or stratigraphy. Approximately 2 km east of the Özalp district, the N40° - 55° W right-lateral strike-slip Özalp fault zone generated deformation elements in both Oligo-Miocene and Plio-Quaternary sediments. It is stated that the reverse and normal faults observed in the sediments within Erçek Lake are also observed on all margins of the lake (Figure 6c). In addition, it is understood that most of the active deformation of focal mechanisms belonging to some earthquakes around the ELB are reverse faults forming N-S directional compression. The active tectonic elements around the ELB are concentrated in the lake and the western edge of the lake, and no structural elements are observed in the southern land of the lake. The earthquake activity also supports these deformations in and around ELB. Especially the presence of earthquakes with  $M \geq 4$  in the vicinity of the basin indicates that the faults that are sources of the structures shown in Figure 6 are active (Figure 7).

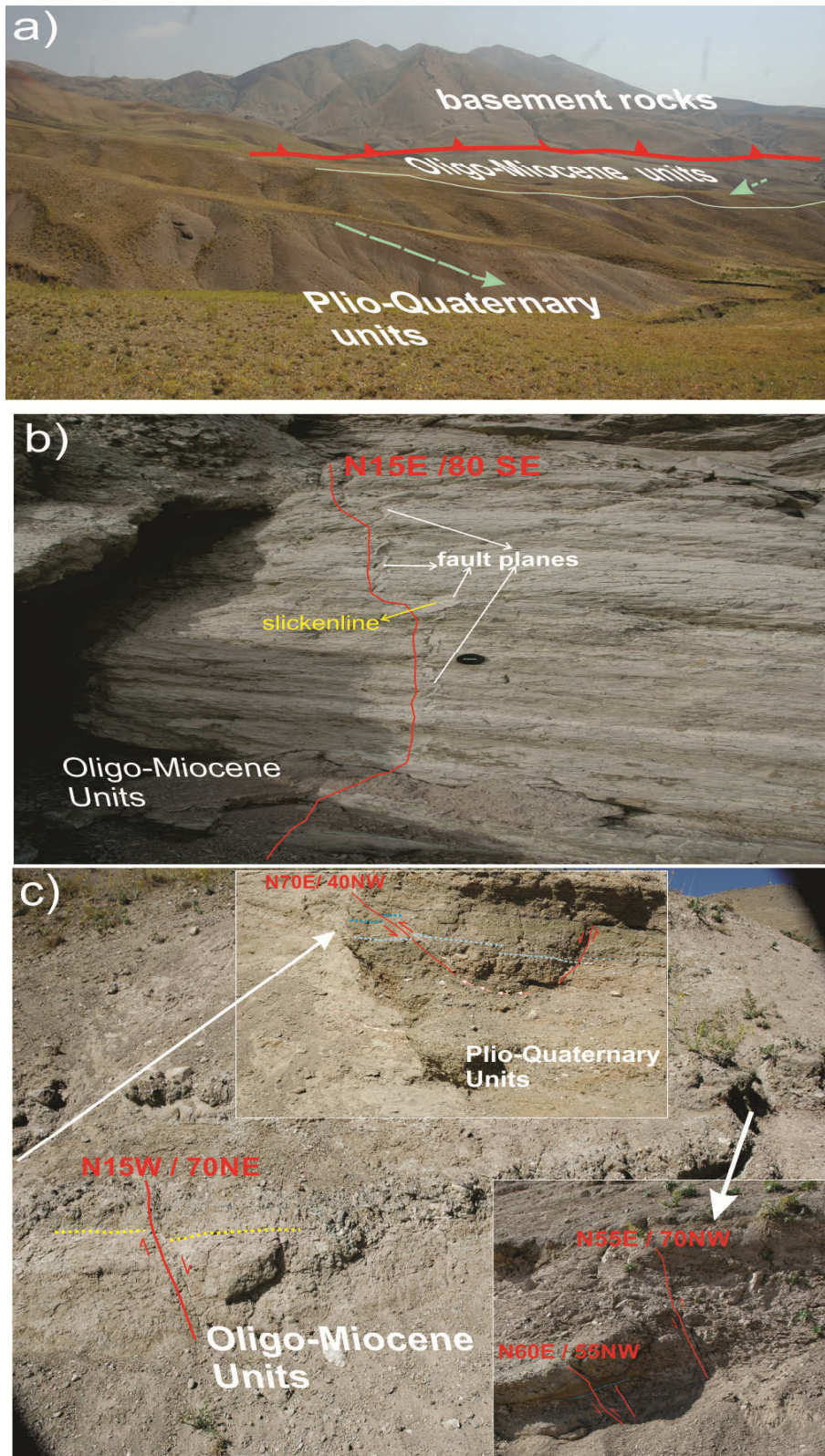


Figure 6. a) a northward inclined view of Oligo-Miocene units over the Plio-Quaternary units in the Ağzıkara-Sugeçer Fault zone (dashed lines indicate layer dip direction) b) Kozluca fault trace, yellow colored slickenline compatible with left-lateral movement c) The appearance of normal faults along with the reverse fault effective deformation indicating deformation of the geological units at different ages in the region (the yellow arrows show the changes of dip direction of the unit).

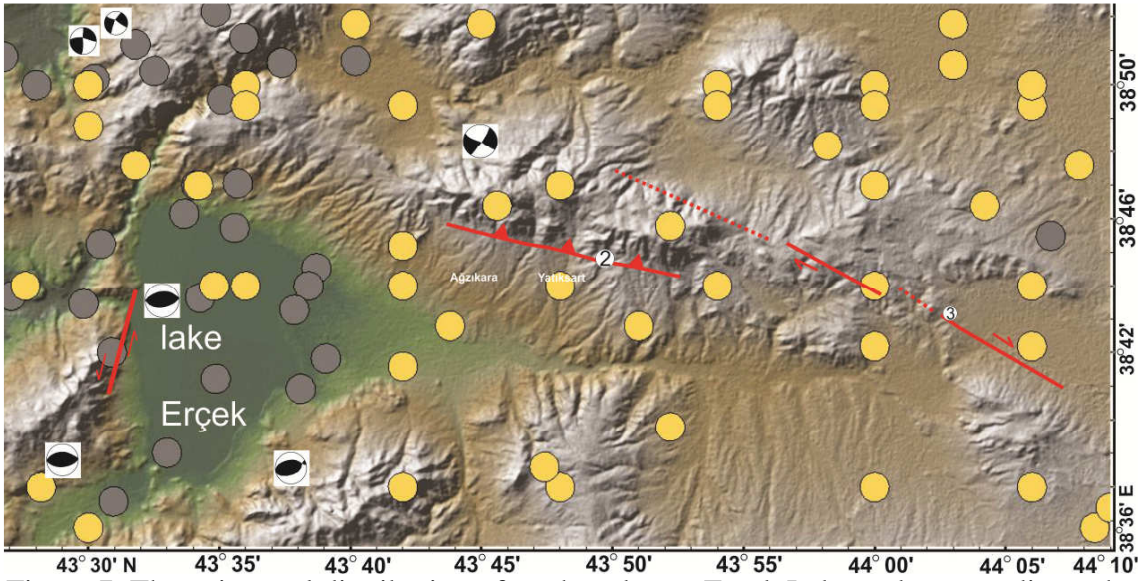


Figure 7. The epicentral distribution of earthquakes at Erçek Lake and surroundings, the yellow (from USGS-United States Geological Survey) and gray (from EMSC-Eastern Mediterranean Seismological Center) points are  $M \geq 4$  earthquakes along with the fault mechanisms of some earthquakes [27].

#### 4. Discussion and Conclusion

Active faults around both Van Lake and ELB have been mapped in very different types and locations in some studies [38-40]. Accordingly, it should be argued which tectonic sources within the Van Lake basins are effective in basin formation. In addition, the active faulting occurring as blind fault type in the whole region restricted the length of surface rupture observed on the surface. With  $M_w$  7.1 earthquake on October 23, 2011, approximately 20% of the seismogenic strike-slip plane length could be traced on the surface. The mean thrust offset along the fractured fault plane is 4 m around the seismogenic zone, while the surface value is about 10-15 cm [18,19,21,36,41].

The collision tectonics, which started after the subduction tectonism, where the reverse faults were dominant, which allowed the oceanic lithosphere to be delaminated in the region, became as effective as the day-to-day. This allows the deformation elements to form more intensively within the ELB than within the Oligo-Miocene units. The deformational structures in the Oligo-Miocene units more prominent than the Plio-Quaternary have made possible today's active deformation structures of the Van Lake basin as blind. The same situation is also observed in ELB basin. The depression formation, which is defined for the general of the Eastern Anatolian region, takes place as the ramp basins, and there are pull-apart basins developed by strike-slip faulting among the ramp basins. In addition, for the whole Eastern Anatolia, the presence of the extension is mentioned [10,20,41].

The faults near ELB are explained in detail in this study. Accordingly, faults around Van Lake basins consist of reverse faults associated with Bitlis-Zagros suture zone and continental- continental collision. During this collision, both strike-slip and normal faults in the region have been effective in the deformation of the ELB crust. It is stated that normal faults, which are also found in the structural elements around Van Lake in the west of the study area, are generally perpendicular to reverse faults. In this study, the

presence of such faults around the ELB has also been identified (see Figure 6c). In addition to being a tectonic basin with faults controlled mainly from the northern margin of ELB, it was indicated that the drainage area around this depression occurred during the last ice age [1].

It is stated that the ELB occurred as ramp basin controlled by Ilıkaynak reverse fault at the northern edge and by the Kozluca normal fault at the western edge [42]. In the ELB, the north margin is a reverse fault, as observed on the surface, and the western margin is a depression bounded by left lateral strike-slip fault. During the tectonic deformation of this depression, the transtensional component of the Kozluca fault at the western edge of the ELB is quite effective. This component also allowed the western edge of Erçek Lake to have a higher slope angle than the eastern edge. In the northern margin, the reverse faulting, which provided the compression of the ELB crust, has enabled the tectonic formation of the whole depression from Oligo-Miocene to present (Figure 8).

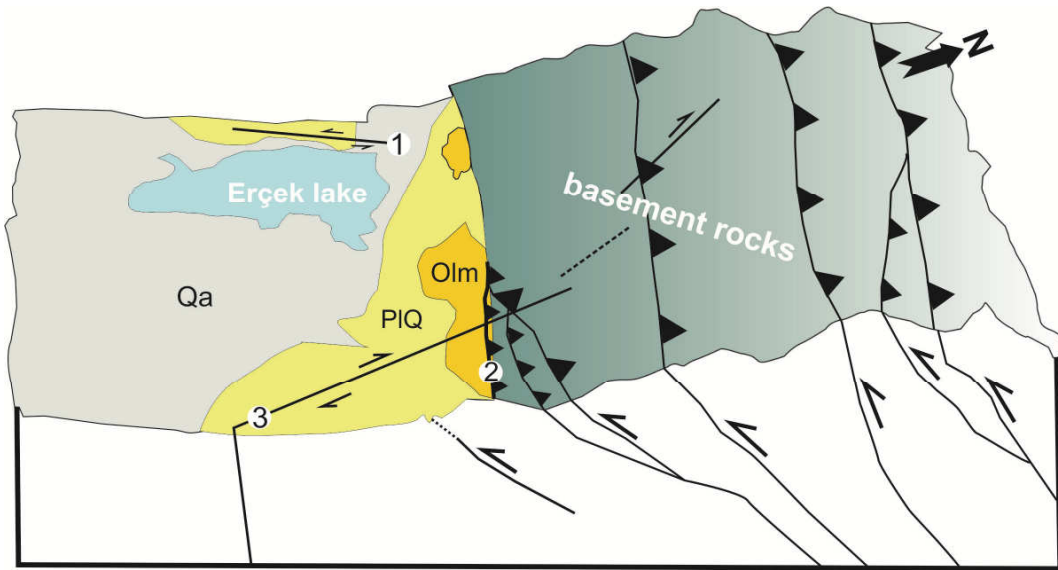


Figure 8. Primary reverse faults involved in the tectonic development of ELB and block diagram showing the strike-slip faults developed along with the reverse faults due to compressed crust.

### Acknowledgement

This study was supported by the 113Y303 numbered 1002 Short Term R&D Funding Program of Turkish Scientific and Technological Research Counsel of Turkey (TÜBİTAK). Author would like to thank both TÜBİTAK for its funding support and other researchers of the same project for permitting me to be the only author of this publication. Additionally, the author would like to thank Assoc. Prof. Dr. Ahmet Karakaş for his editing support. Author would like to thank the reviewer Dr. Cengiz Zabcı and other anonymous reviewer for their comments.

### References

- [1] Duman, N. and Çiçek, İ., Erçek Gölü Havzasının Jeomorfolojisi ve Gölün Oluşumu, The Geomorphology of Lake Erçek Basin and The Formation of the Lake, **Journal of International Social Research**, Winter, 5, 20, 246-260, (2012).

- [2] Selçuk, A.S., Erturaç, M.K. and Nomade, S., Geology of the Çaldıran Fault, Eastern Turkey: Age, slip rate and implications on the characteristic slip behaviour. **Tectonophysics**, 680, 155-173, (2016).
- [3] Reilinger, R., McClusky, S., Vernant, P., Lawrence, S., Ergintav, S., Cakmak, R., Ozener, H; Kadirov, F; Guliev, I; Stepanyan, R; Nadariya, M; Hahubia, G; Mahmoud, S; Sakr, K; ArRajehi, A; Paradissis, D; Al-Aydrus, A; Prilepin, M; Guseva, T; Evren, E; Dmitrova, A; Filikov, S. V; Gomez, F; Al-Ghazzi, R and Karam, G., GPS constraints on continental deformation in the Africa-Arabia-Eurasia continental collision zone and implications for the dynamics of plate interactions. **Journal of Geophysical Research: Solid Earth**, 111(B5),1978-2012, (2006).
- [4] Ketin, İ., Türkiye'nin orojenik gelişmesi. **Maden Tetkik ve Arama Dergisi**, 53, 78-86, (1959).
- [5] Hempton, M.R., Constraints on Arabian plate motion and extensional history of the Red Sea. **Tectonics**, 6, 6, 687-705, (1987).
- [6] Şengör, A.M.C, and Kidd, W. S. F. Post-collisional tectonics of the Turkish-Iranian plateau and a comparison with Tibet. **Tectonophysics**, 55, 3-4, 361-376, (1979).
- [7] Şaroğlu, F, and Güner, Y. Doğu Anadolu'nun jeomorfolojik gelişimine etki eden öğeler: Jeomorfoloji, tektonik, volkanizma ilişkileri. **Türkiye Jeoloji Kurumu Bülteni**, 24, 239-50, (1981).
- [8] Şengör, A.M.C., Özeren, M. S., Keskin, M., Sakıncı, M., Özbakır, A.D, and Kayan, I. Eastern Turkish high plateau as a small Turkic-type orogen: Implications for post-collisional crust-forming processes in Turkic-type orogens. **Earth-Science Reviews**, 90,1, 1-48, (2008).
- [9] Okay, A.I., Zattin, M, and Cavazza, W. Apatite fission-track data for the Miocene Arabia-Eurasia collision. **Geology**, 38, 1, 35-38, (2010).
- [10] Şengör, A.M.C., Görür, N, and Şaroğlu, F. Strike-slip faulting and related basin formation in zones of tectonic escape. Strike-slip deformation, basin formation and sedimentation, **Society of Economic Paleontologists and Mineralogists, Special Publication**, 37, 227-264, (1985).
- [11] Ketin, İ., Van Gölü ile İran sınırı arasındaki bölgede yapılan jeoloji gözlemlerinin sonuçları hakkında kısa bir açıklama. **Türkiye Jeoloji Kurumu Bülteni**, 20, 2, 79-85, (1977).
- [12] Koçyiğit, A., Neotectonics and seismicity of East Anatolian. In Workshop - 2002 on the Geology of East Anatolian. Yüzüncü Yıl University, Van, Turkey, 1-3, (2002).
- [13] Şaroğlu, F., Emre, Ö, and Kuşçu, I. Active fault map of Turkey. **General Directorate of Mineral Research and Exploration**, Ankara, 1s, (1992).
- [14] Şenel, M., Scaled Geological Maps of Turkey (Van – K50 Quadrangle). 1:100.000. Publication of General Directorate of Mineral Research, Ankara (Turkey), (2008).
- [15] Acarlar, M., Bilgin, E., Elibol, E., Erkal, T., Gedik, İ., Güner, E, and Umut, M. Van gölü doğu ve kuzeyinin jeolojisi. MTA Genel Müdürlüğü, Jeoloji Etüt Dairesi Yayını, Rapor, Ankara, 9469, 94s, (1991).
- [16] Sağlam, A., Van Gölü doğusu ve güneydoğusunda yüzeyleyen Van formasyonunun Stratigrafisi, Paleontolojisi ve çökeltme ortamları. Yüzüncü Yıl Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek lisans tezi, Van, 88s, (2003).
- [17] Pinar, A., Honkura, Y., Kuge, K., Matsushima, M., Sezgin, N., Yilmazer, M. and Ögütçü, Z., Source mechanism of the 2000 November 15 Lake Van earthquake



- (M w= 5.6) in eastern Turkey and its seismotectonic implications. **Geophysical Journal International**, 170(2), 749-763, (2007).
- [18] Utkucu, M., 23 October 2011 Van, Eastern Anatolia, earthquake (Mw 7.1) and seismotectonics of Lake Van area. **Journal of seismology**, 17(2), 783-805, (2013).
- [19] Kalafat, D., Kekovalı, K., Akkoyunlu, F. and Ögütçü, Z., Source mechanism and stress analysis of 23 October 2011 Van Earthquake (Mw= 7.1) and aftershocks. **Journal of seismology**, 18(3), 371-384, (2014).
- [20] Işık, S.E., Konca, A.Ö. and Karabulut, H., The seismic interactions and spatiotemporal evolution of seismicity following the October 23, 2011 M w 7.1 Van, Eastern Anatolia, earthquake. **Tectonophysics**, 702, 8-18, (2017).
- [21] Fielding, E.J., Lundgren, P.R., Taymaz, T., Yolsal-Çevikbilen, S. and Owen, S. E., Fault-slip source models for the 2011 M 7.1 Van earthquake in Turkey from SAR interferometry, pixel offset tracking, GPS, and seismic waveform analysis. **Seismological Research Letters**, 84(4), 579-593, (2013).
- [22] Dogan, U., Demir, D.Ö., Çakır, Z., Ergintav, S., Ozener, H., Akoğlu, A.M., Nalbant, S., and Reilinger, R., Postseismic deformation following the Mw 7.2, 23 October 2011 Van earthquake (Turkey): Evidence for aseismic fault reactivation. **Geophysical Research Letters**, 41(7), 2334-2341, (2014).
- [23] <http://www.koeri.boun.edu.tr/> (27 / 09 / 2011).
- [24] Duman, N., Erçek Gölü yakın çevresinin fiziki coğrafyası. Ankara Üniversitesi Sosyal Bilimler Enstitüsü, Doktora tezi, Ankara, 311s (2011).
- [25] Akyüz, S., Zabcı, C. and Sancar, T., Ekim 2011 Van depremi hakkında ön rapor (Preliminary Report on the 23 October 2011 Van Earthquake), 13, Istanbul Technical University, Istanbul, Turkey (2011).
- [26] Selçuk, A.S., Evaluation of the relative tectonic activity in the eastern Lake Van basin, East Turkey. **Geomorphology**, 270, 9-21, (2016).
- [27] <http://www.geomapapp.org/index.htm>. (29 / 11 / 2017).
- [28] Toker, M., Pınar, A., and Tur, H., Source mechanisms and faulting analysis of the aftershocks in the Lake Erçek area (Eastern Anatolia, Turkey) during the 2011 Van event (Mw 7.1): implications for the regional stress field and ongoing deformation processes. **Journal of Asian Earth Sciences**, 150, 73-86, (2017).
- [29] Toker, M., and Tur, H. Structural patterns of the Lake Erçek Basin, eastern Anatolia (Turkey): evidence from single-channel seismic interpretation. **Marine Geophysical Research**, 1-22, (2017).
- [30] Emre, Ö., Duman, T., Olgun, Ş., Elmacı, H. and Özalp, S. 1/250000 ölçekli Türkiye Diri Fay Haritası Serisi. (in Turkish). General Directorate of Mineral Research of Exploration (MTA), Ankara, (2012).
- [31] Özkaymak, Ç., Yürür, T. and Köse, O. An example of intercontinental active collisional tectonics in the Eastern Mediterranean region (Van, Eastern Turkey). Paper presented at the Fifth International Symposium on Eastern Mediterranean Geology (5th ISEMG), Thessaloniki, Greece (2004).
- [32] Türkecan, A. and Yurtsever, A., 1/500.000 ölçekli, Türkiye Jeoloji Haritası, Van Paftası, Maden Tetkik Arama Genel Müdürlüğü, Ankara, (2002).
- [33] Özdemir, Y., Karaoğlu, Ö., Tolluoğlu, A.Ü. and Güleç, N., Volcanostratigraphy and petrogenesis of the Nemrut stratovolcano (East Anatolian High Plateau): the most recent post-collisional volcanism in Turkey. **Chemical Geology**, 226, 3, 189-211, (2006)
- [34] Keskin, M., Magma generation by slab steepening and breakoff beneath a subduction-accretion complex: An alternative model for collision-related

- volcanism in Eastern Anatolia, Turkey. **Geophysical Research Letters**, 30, 24, 8046, (2003).
- [35] Elliott, J. R., Copley, A. C., Holley, R., Scharer, K., and Parsons, B. The 2011 Mw 7.1 Van (Eastern Turkey) earthquake. **Journal of Geophysical Research: Solid Earth**, 118, 4, 1619-1637, (2011).
- [36] Doğan, B., and Karakaş, A., Geometry of co-seismic surface ruptures and tectonic meaning of the 23 October 2011 M w 7.1 Van earthquake (East Anatolian Region, Turkey). **Journal of Structural Geology**, 46, 99-114, (2013).
- [37] Koçyiğit, A., New field and seismic data about the intraplate strike-slip deformation in Van region, East Anatolian plateau, E. Turkey. **Journal of Asian Earth Sciences**, 62, 586-605, (2013).
- [38] Özkaymak, Ç., Van Şehri ve Yakın Çevresinin Aktif Tektonik Özellikleri. Yüzüncü Yıl Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 94s, Van. (2003).
- [39] Aksoy, E., and Tatar, Y., Van ili doğu-kuzeydoğu yöresinin stratigrafisi ve tektoniği. **Tübitak Doğa Dergisi**, 14, 628-644, (1990).
- [40] Degens, E.T., Wong, H.K., Kempe, S., and Kurtman, F., A geological study of Lake Van, eastern Turkey. **Geologische Rundschau**, 73, 2, 701-734, (1984).
- [41] Irmak, T. S., Doğan, B., and Karakaş, A. Source mechanism of the 23 October, 2011, Van (Turkey) earthquake (Mw= 7.1) and aftershocks with its tectonic implications. **Earth, Planets and Space**, 64, 11, 991-1003, (2012).
- [42] Koçyiğit, A., Yılmaz, A., Adamia, S., and Kuloshvili, S., Neotectonics of East Anatolian Plateau (Turkey) and Lesser Caucasus: implication for transition from thrusting to strike-slip faulting. **Geodinamica Acta**, 14, 1-3, 177-195, (2001).

# Some graph parameters on the strong product of monogenic semigroup graphs

Nihat AKGÜNEŞ\*

Necmettin Erbakan University, Faculty of Science, Mathematics-Computer Sciences, Meram, 42090, Konya, Turkey.

Geliş Tarihi (Received Date): 02.02.2018  
Kabul Tarihi (Accepted Date): 02.04.2018

## Abstract

In Das et al. (2013), it has been defined a new algebraic graph on monogenic semigroups. Our main scope in this study, is to extend this study over the special algebraic graphs to the strong product. In detail, we will determinate some important graph parameters (diameter, girth, radius, maximum degree, minimum degree, chromatic number, clique number and domination number) for the strong product of any two monogenic semigroup graphs.

**Keywords:** Monogenic semigroup graph, strong product, graph parameters.

## Monojenik yarıgrup graflarının güçlü çarpımlarının bazı graf parametreleri

## Özet

Das ve diğ. (2013) çalışmasında monojenik yarıgruplar üzerinde yeni bir cebirsel graf tanımlanmıştır. Bu çalışmada ana odaklanma noktamız, bu çalışmayı verilen özel cebirsel grafların güçlü çarpımına genişletmektir. Detaylandırarak olursak, herhangi iki monojenik yarıgrup graflarının güçlü çarpımları için bazı önemli graf parametrelerini (çap, çevrim, yarıçap, maksimum derece, minimum derece, renklendirme sayısı, klik sayısı ve baskınlık sayısı) hesaplayacağız.

**Anahtar kelimeler:** Monojenik yarıgrup grafları, güçlü çarpım, graf parametreleri.

\* Nihat AKGUNES, nakgunes@konya.edu.tr, <http://orcid.org/0000-0001-7891-2905>

## 1. Introduction

A very huge number of studies about zero-divisor graphs have been stranded in the literature. First study of zero-divisor graphs started with commutative rings in the paper [2]. After that, many authors also studied about that graph over rings and semigroups (see, for instances, [3-7]).

The graph  $\Gamma(S_M)$  on monogenic semigroups  $S_M$  (with zero) having elements  $\{0, x, x^2, \dots, x^n\}$ . The vertices of this graph are the non-zero elements  $x, x^2, \dots, x^n$  and any two different vertices  $x^i$  and  $x^j$  are adjacent iff  $i + j \geq n + 1$  (for  $1 \leq i, j \leq n$ ) [1].

In this paper, we consider the strong product of monogenic semigroup graphs and we obtained some results for the diameter, girth, radius, maximum degrees, minimum degrees, clique number, chromatic number and domination number.

It is known that studying the *product* of graphs is also an important subject (for instance, [8-14]) since there are so many applications in sciences.

Firstly, we will give some information about tensor and lexicographic product of monogenic semigroup graphs.

The lexicographic product of monogenic semigroup graphs as follows [15];

Let us take any two vertices  $(x^i, x^j)$  and  $(x^a, x^b)$  which are connected if and only if

$$\left\{ \begin{array}{l} x^i x^a \in E(\Gamma(S_m^1)) \Leftrightarrow x^i x^a = 0 \Leftrightarrow i + a \geq n + 1 \\ or \\ x^i = x^a \text{ and } x^j x^b \in E(\Gamma(S_m^2)) \Leftrightarrow x^i = x^a \text{ and } j + b \geq m + 1. \end{array} \right. \quad (1)$$

The tensor product of monogenic semigroup graphs as follows [16];

Let us take any two vertices  $(x^i, x^j)$  and  $(x^a, x^b)$  which are connected if and only if

$$\left\{ \begin{array}{l} x^i x^a \in E(\Gamma(S_m^1)) \Leftrightarrow x^i x^a = 0 \Leftrightarrow i + a \geq n + 1 \\ and \\ x^j x^b \in E(\Gamma(S_m^2)) \Leftrightarrow x^j x^b = 0 \Leftrightarrow j + b \geq m + 1. \end{array} \right. \quad (2)$$

In previous studies [15,16] some properties like diameter, girth, maximum and minimum degree etc. of monogenic semigroup graphs have been established.

Now, we will establish these properties for strong product of monogenic semigroup graphs.

With this idea, it is defined the *strong product*  $G_1 \boxtimes G_2$  of any two simple graphs  $G_1$  and  $G_2$  which has the vertex set  $V(G_1) \times V(G_2)$  such that any two vertices  $u = (u_1, u_2)$  and  $v = (v_1, v_2)$  are connected to by an edge:  $(u_1 = v_1 \text{ and } u_2 v_2 \in E(G_2))$  or  $(u_2 = v_2 \text{ and } u_1 v_1 \in E(G_1))$  or  $(u_1 v_1 \in E(G_1) \text{ and } u_2 v_2 \in E(G_2))$  (see, for instance,

[9,13,14]). In here, we will replace  $G_1$  by  $\Gamma(S_M^1)$  and  $G_2$  by  $\Gamma(S_M^2)$  we have rules for monogenic semigroup graphs as follows:

$\Gamma(S_M^1) \boxtimes \Gamma(S_M^2)$  has vertex set  $\Gamma(S_M^1) \times \Gamma(S_M^2)$  and let us take any two vertices  $(x^i, x^j)$  and  $(x^a, x^b)$  which are connected if and only if:

$$\left\{ \begin{array}{l} x^a = x^i \text{ and } x^b x^j = 0 \Leftrightarrow a = i \text{ and } b + j \geq m + 1 \\ \text{or} \\ x^a x^i = 0 \text{ and } x^b = x^j \Leftrightarrow a + i \geq n + 1 \text{ and } b = j \\ \text{or} \\ x^a x^i = 0 \text{ and } x^b x^j = 0 \Leftrightarrow a + i \geq n + 1 \text{ and } b + j \geq m + 1. \end{array} \right. \quad (3)$$

In this paper, by considering  $\Gamma(S_M^1) \boxtimes \Gamma(S_M^2)$ , we will give some good results for the diameter, radius, girth, maximum degree, minimum degree, domination number, chromatic number, clique number.

## 2. Main Results

First result is about diameter which is well-known graph parameter.

The *distance* of a simple, connected graph  $G$  is the length of the shortest path between two vertices  $a$  and  $b$  and denoted by  $d_G(a,b)$ . Also, the *diameter* of a simple, connected graph  $G$  is equal to  $diam(G) = \max \{d_G(a,b) : a,b \in V(G)\}$  [17].

### 2.1. Theorem

$$diam(\Gamma(S_M^1) \boxtimes \Gamma(S_M^2)) = 2.$$

#### Proof.

The vertices  $(x^i, x^j)$  and  $(x^a, x^b) \in \Gamma(S_M^1) \boxtimes \Gamma(S_M^2)$  they are not adjacent. Also  $(x^n, x^m)$  is adjacent to both of them and the case  $a = 1$  and  $j = b$  does not provide this condition.

Then; there exist an adjacency  $(x^a, x^b) \sim (x^n, x^m) \sim (x^i, x^j)$ .

So diameter of  $\Gamma(S_M^1) \boxtimes \Gamma(S_M^2)$  is 2.

The *girth* of a simple, connected graph  $G$  is the length of the shortest cycle in the graph. If the graph  $G$  doesn't contain any cycle, then the girth is taken as infinite [17].

### 2.2. Theorem

$$girth(\Gamma(S_M^1) \boxtimes \Gamma(S_M^2)) = 3.$$

#### Proof.

By considering strong product rule, we easily see that the equalities

- $n = n$  and  $m + 2 > m$  imply  $(x^n, x^m) \sim (x^n, x^2)$ ,
- $n = n$  and  $m + m - 1 > m$  imply  $(x^n, x^m) \sim (x^n, x^{m-1})$ ,

- $n = n$  and  $2 + m - 1 > m$  imply  $(x^n, x^2) \sim (x^n, x^{m-1})$ .

Then we can say that;

$$(x^n, x^m) \sim (x^n, x^2) \sim (x^n, x^{m-1}) \sim (x^n, x^m)$$

so as desired.

The *eccentricity* of a vertex  $u$ , shown  $e(u)$ , in a connected graph  $G$  is the maximum distance between  $u$  and any other vertex  $v$  of  $G$ . It is clear that diameter of a graph is equal to the maximum eccentricity of  $G$ . Also the minimum eccentricity is equal to the

*radius* of  $G$  and denoted by  $rad(G) = \min_u \left\{ \max_v \{d_G(u, v)\} \right\}$  [17,18].

### 2.3. Theorem

$$rad(\Gamma(S_M^1) \boxtimes \Gamma(S_M^2)) = 1.$$

#### Proof.

We know that the vertex  $(x^n, x^m)$  is adjacent to all other vertices for any vertex  $(x^i, x^j)$ ,  $1 \leq i \leq n$ ,  $1 \leq j \leq m$  is adjacent to  $(x^n, x^m)$  so the distance is equal to 1.

The degree of a vertex  $v$  of  $G$  ( $\deg_G(v)$ ) is the number of vertices adjacent to  $v$ . Among all degrees, the maximum  $\Delta(G)$  (or the minimum  $\delta(G)$ ) degrees of  $G$  is the number of the largest (or smallest) degree in  $G$  [19].

### 2.4. Theorem

$$\Delta(\Gamma(S_M^1) \boxtimes \Gamma(S_M^2)) = n.m - 1 \text{ and } \delta(\Gamma(S_M^1) \boxtimes \Gamma(S_M^2)) = 3.$$

#### Proof.

The vertex set of  $V(\Gamma(S_M^1) \boxtimes \Gamma(S_M^2))$  has  $n.m$  vertices. Let us take the vertices  $(x^n, x^m)$  because this vertex is adjacent to all other vertices. That's why the maximum degree ( $\Delta$ ) of the graph is equal to  $n.m - 1$ .

Now, let us take the vertex  $(x, x)$  because this vertex is just adjacent to vertices  $(x^n, x)$ ,  $(x, x^m)$  and  $(x^n, x^m)$ . then it is clear that the minimum degree ( $\delta$ ) of the graph is equal to 3.

A subset  $A$  of the vertex set  $V(G)$  of a graph is collect the domination set if every vertex  $V(G) - A$  is joined to at least one vertex of  $A$  by an edge. The *domination number*  $\gamma(G)$  is the number of vertices in the smallest dominating set for  $G$  [19].

**2.5. Theorem**

$$\gamma(\Gamma(S_M^1) \boxtimes \Gamma(S_M^2)) = 1.$$

**Proof.**

Let us take the vertex  $(x^n, x^m)$  of the graph  $\Gamma(S_M^1) \boxtimes \Gamma(S_M^2)$ . This vertex is adjacent to all other vertices hence. We choose this vertex as a dominating set so the domination number of graph is equal to 1.

The coloring of a graph  $G$  is defined as an assignment of colors to the vertices of  $G$ . One color to each vertex so that the adjacent vertices are assigned different colors. If  $n$  colors are used then it is called  $n$ -coloring. The minimum number of  $n$  is called the *chromatic number* and denoted by  $\chi(G)$  [19].

**2.6. Theorem**

$$\chi(\Gamma(S_M^1) \boxtimes \Gamma(S_M^2)) = \left(1 + \left\lceil \frac{n-1}{2} \right\rceil\right) \cdot \left(1 + \left\lceil \frac{m-1}{2} \right\rceil\right)$$

**Proof.**

Let us take the vertex  $(x^n, x^m)$  and the color  $a_1^1$  was used for this vertex. This vertex is adjacent to all other vertices so  $a_1^1$  cannot be used for other vertices. After that let choose the vertex  $(x^n, x^{m-1})$ , then it is obvious that this vertex is not adjacent to  $(x^n, x)$  so we can use same color  $a_1^2$  for these vertices.

Similarily let take the vertex  $(x^n, x^{m-2})$  is adjacent to all vertices except the vertices  $(x^n, x)$  and  $(x^n, x^2)$  so we can use same color  $a_1^3$  for these vertices.

If we apply the same steps to other vertices  $(x^n, x^i)$ ,  $1 \leq i \leq m$ . We obtained that  $1 + \left\lceil \frac{m-1}{2} \right\rceil$  different colors.

Now, let choose the vertex  $(x^{n-1}, x^m)$ . This vertex is not adjacent to  $(x, x), (x, x^2), \dots, (x, x^{\lceil \frac{m}{2} \rceil}), (x, x^{\lceil \frac{m}{2} \rceil + 1}), \dots, (x, x^m)$ . Also, there exist adjacency between the vertices  $(x, x^{\lceil \frac{m}{2} \rceil + 1}), (x, x^{\lceil \frac{m}{2} \rceil + 2}), \dots, (x, x^m)$ .

Because of this the color of  $a_2^1$  which is used for the vertex  $(x^{n-1}, x^m)$  can be used for the vertices  $(x, x), (x, x^2), \dots, (x, x^{\lceil \frac{m}{2} \rceil})$ . Then, consider the vertex  $(x^{n-1}, x^{m-1})$  which is not adjacent to the vertices  $(x, x), (x, x^2), \dots, (x, x^m)$  and  $(x^{n-1}, x)$ . The color of which is used for  $(x^{n-1}, x^{m-1})$  also can be used for the vertices  $(x, x^{\lceil \frac{m}{2} \rceil + 1})$  and  $(x^{n-1}, x)$ .

Let choose the final vertex  $(x^{n-1}, x^{m-2})$  which is not adjacent to the vertices  $(x, x), (x, x^2), \dots, (x, x^m), (x^{n-1}, x)$  and  $(x^{n-1}, x^2)$ . As before, the color  $a_2^3$  used for  $(x^{n-1}, x^{m-2}), (x, x^{\lceil \frac{m}{2} \rceil + 2})$  and  $(x^{n-1}, x^2)$ .

Finally, we can say that  $(1 + \lceil \frac{m-1}{2} \rceil)$  different colors are necessary for the coloring of vertices in the set  $\{(x^{n-1}, x^j), (x, x^i) : 1 \leq j \leq m, \lceil \frac{m}{2} \rceil + 1 \leq i \leq m\}$ .

Last part of the proof, let take the vertex  $(x^{n-2}, x^m)$  which is not adjacent to the vertices  $(x, x), (x, x^2), \dots, (x, x^m), (x^2, x), (x^2, x^2), \dots, (x^2, x^m)$ . Also these vertices  $(x^2, x), (x^2, x^2), \dots, (x^2, x^m)$  are not adjacent to  $(x^{n-2}, x^m)$ . So we can use the same color  $a_3^1$  for these vertices and  $(x^{n-2}, x^m)$ .

By applying the same process, let choose the vertex  $(x^{n-2}, x^{m-1})$ . The color  $a_3^2$  is used only for  $(x^2, x^{\lceil \frac{m}{2} \rceil + 1})$  and  $(x^{n-2}, x^{m-1})$ .

Also the vertex  $(x^{n-2}, x^{m-2})$  is not adjacent to vertices  $(x^2, x), (x^2, x^2), \dots, (x^2, x^m), (x^{n-2}, x)$  and  $(x^{n-2}, x^2)$  so the color  $a_3^3$  can be used only for the vertices  $(x^2, x^{\lceil \frac{m}{2} \rceil + 2})$  and  $(x^{n-2}, x^2)$ .

Now, we obtained  $(1 + \lceil \frac{m-1}{2} \rceil)$  different colors for the vertices  $\{(x^{n-2}, x^j), (x^2, x^i) : 1 \leq j \leq m, \lceil \frac{m}{2} \rceil + 1 \leq i \leq m\}$ .

If we apply the same process to all vertices we need to  $(1 + \lceil \frac{n-1}{2} \rceil)$  steps. Then we obtained that

$$\chi(\Gamma(S_M^1) \boxtimes \Gamma(S_M^2)) = (1 + \lceil \frac{n-1}{2} \rceil) \cdot (1 + \lceil \frac{m-1}{2} \rceil).$$

All complete subgraphs of a graph are called “*clique*”. The *clique number* of a graph is equal to the maximum vertex number of a clique. The clique number is denoted by  $\omega(G)$  [19].

**2.7. Theorem**

$$\omega(\Gamma(S_M^1) \boxtimes \Gamma(S_M^2)) = (1 + \lceil \frac{n-1}{2} \rceil) \cdot (1 + \lceil \frac{m-1}{2} \rceil)$$



**Proof.**

In the proof, we must first check whether the subgraph is complete or not. Now let us consider definition of the graph  $\Gamma(S_M^1) \boxtimes \Gamma(S_M^2)$ . Then will have a maximal complete subgraph with the vertex set:

$$V(A) = \left\{ \begin{array}{l} \left( x^{\lceil \frac{n}{2} \rceil}, x^{\lceil \frac{m}{2} \rceil} \right), \left( x^{\lceil \frac{n}{2} \rceil}, x^{\lceil \frac{m}{2} \rceil + 1} \right), \dots, \left( x^{\lceil \frac{n}{2} \rceil}, x^m \right), \\ \left( x^{\lceil \frac{n}{2} \rceil + 1}, x^{\lceil \frac{m}{2} \rceil} \right), \left( x^{\lceil \frac{n}{2} \rceil + 1}, x^{\lceil \frac{m}{2} \rceil + 1} \right), \dots, \left( x^{\lceil \frac{n}{2} \rceil + 1}, x^m \right), \\ \left( x^n, x^{\lceil \frac{m}{2} \rceil} \right), \left( x^n, x^{\lceil \frac{m}{2} \rceil + 1} \right), \dots, \left( x^n, x^m \right). \end{array} \right\}$$

So  $\omega(\Gamma(S_M^1) \boxtimes \Gamma(S_M^2)) = \left(1 + \lceil \frac{n-1}{2} \rceil\right) \cdot \left(1 + \lceil \frac{m-1}{2} \rceil\right)$  as desired.

**2.8. Remark**

By Theorems 2.6 and 2.7,

$$\chi(\Gamma(S_M^1) \boxtimes \Gamma(S_M^2)) = \omega(\Gamma(S_M^1) \boxtimes \Gamma(S_M^2)) = \left(1 + \lceil \frac{n-1}{2} \rceil\right) \cdot \left(1 + \lceil \frac{m-1}{2} \rceil\right)$$

which implies that the strong product preserves the perfectness property [19] for the important graphs  $\Gamma(S_M^1)$  and  $\Gamma(S_M^2)$ .

**2.9. Example**

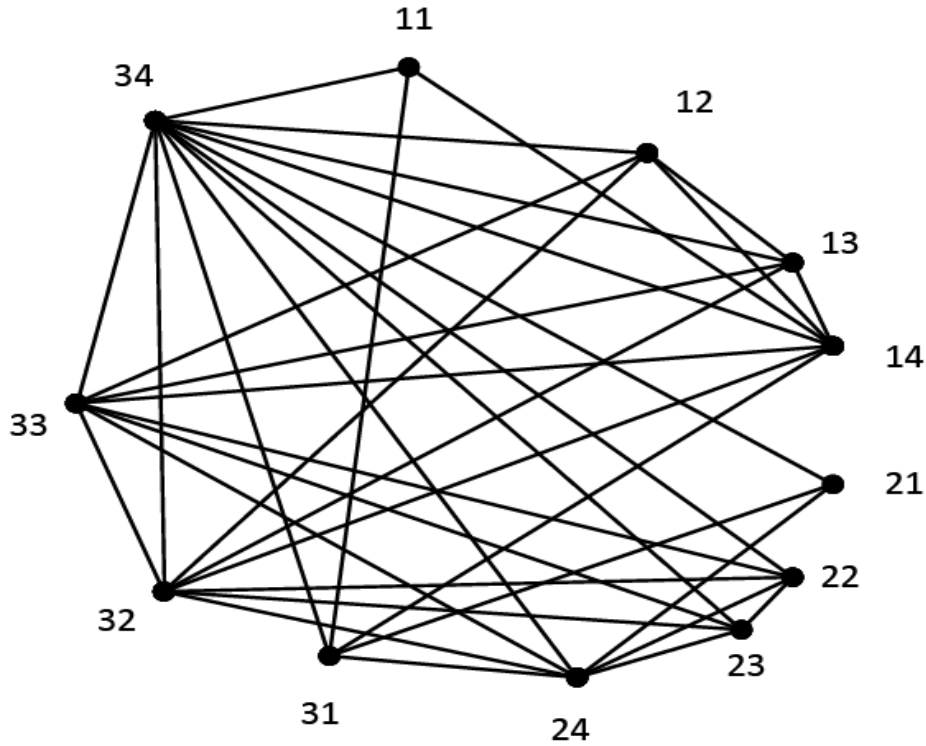


Figure 1. The graph  $\Gamma(S_{M_3}^1) \boxtimes \Gamma(S_{M_4}^2)$ . Here for  $1 \leq a \leq 3$  and  $1 \leq b \leq 4$  each label  $ab$  corresponds to the vertices  $(x^a, x^b)$ .

Let us consider the semigroups

$$S_{M_3}^1 = \{x, x^2, x^3\} \text{ and } S_{M_4}^2 = \{x, x^2, x^3, x^4\}$$

and then let us give our attention to the graph  $\Gamma(S_{M_3}^1) \boxtimes \Gamma(S_{M_4}^2)$  as drawn in Fig. 1.

Depend on the results presented in this study, we can state the following results:

- i.  $diam(\Gamma(S_{M_3}^1) \boxtimes \Gamma(S_{M_4}^2)) = 2$  (by Theorem 2.1).
- ii.  $girth(\Gamma(S_{M_3}^1) \boxtimes \Gamma(S_{M_4}^2)) = 3$  (by Theorem 2.2).
- iii.  $rad(\Gamma(S_{M_3}^1) \boxtimes \Gamma(S_{M_4}^2)) = 1$  (by Theorem 2.3).
- iv.  $\Delta(\Gamma(S_{M_3}^1) \boxtimes \Gamma(S_{M_4}^2)) = 11$  and  $\delta(\Gamma(S_{M_3}^1) \boxtimes \Gamma(S_{M_4}^2)) = 3$  (by Theorem 2.4).
- v.  $\gamma(\Gamma(S_{M_3}^1) \boxtimes \Gamma(S_{M_4}^2)) = 1$  (by Theorem 2.5).
- vi.  $\chi(\Gamma(S_{M_3}^1) \boxtimes \Gamma(S_{M_4}^2)) = 6$  (by Theorem 2.6).
- vii.  $\omega(\Gamma(S_{M_3}^1) \boxtimes \Gamma(S_{M_4}^2)) = 6$  (by Theorem 2.7).

## References

- [1] Das, K.C., Akgunes, N. and Cevik, A.S. On a graph of monogenic semigroup, **Journal of Inequalities and Application**, 2013, 44, 1-13, (2013).
- [2] Beck, I., Coloring of commuting ring, **Journal of Algebra**, 116, 208-226, (1988).
- [3] Anderson, D.F. and Livingston, P.S., The zero-divisor graph of commutative ring, **Journal of Algebra**, 217, 434-447, (1999).
- [4] Anderson, D.F. and Badawi, A., On the zero-divisor graph of a ring, **Communications in Algebra**, 36, 8, 3073-3092, (2008).
- [5] Anderson, D.D. and Naseer, M., Beck's coloring of a commutative ring, **Journal of Algebra**, 159, 500-514, (1991).
- [6] DeMeyer, F.R. and DeMeyer, L., Zero-divisor graphs of semigroups, **Journal of Algebra**, 283, 190-198, (2005).
- [7] DeMeyer, F.R., McKenzie, T. and Schneider, K., The zero-divisor graph of a commutative semigroup, **Semigroup Forum**, 65, 206-214, (2002).
- [8] Došlić, T., Ghorbani, M. and Hosseinzadeh, M.A., The relationships between wiener index, stability number and clique number of composite graphs, **Bulletin of Malaysian Mathematical Sciences Society**, 36, 1, 165-172, (2013).
- [9] Hammack, R., Imrich W. and Klavžar, S., **Handbook of product graphs**, Second Edition (CRC Press, Boca Raton, FL, 2011).
- [10] Imrich, W., Factoring cardinal product graphs in polynomial time discrete metric spaces (Villeurbanne, 1996), **Discrete Mathematics**, 192, 1, 119-144, (1998).
- [11] Imrich, W. and Klavžar, S., **Product graphs. structure and recognition**, Wiley-Interscience Series in Discrete Mathematics and Optimization, Wiley-Interscience, New York, xvi+358, (2000).
- [12] Klavžar, S., Coloring graph products – a survey, **Discrete Mathematics** 155, 135-145, (1996).
- [13] Yeh, Y.N. and Gutman, I., On the sum of all distances in composite graphs, **Discrete Mathematics**, 135, 359-365, (1994).

- [14] Žerovnik, J., Chromatic numbers of the strong product of odd cycles, **Mathematica Slovaca** 56, 4, 379–385, (2006).
- [15] Akgunes, N. Das, K.C. Cevik, A.S. and Cangul, I.N., Some properties on the lexicographic product of graphs obtained by monogenic semigroups, **Journal of Inequalities and Applications**, 2013, 238, 1-9, (2013).
- [16] Akgunes, N. Das, K.C. and Cevik, A.S., Some properties on the tensor product of graphs obtained by monogenic semigroups, **Applied Mathematics and Computation**, 235, 352-357, (2014).
- [17] Erdős, P., Pach, J., Pollack, R. and Tuza, Z., Radius, diameter, and minimum degree, **Journal of Combinatorial Theory B**, 47, 73-79, (1989).
- [18] Akgunes, N. and Cevik, A.S., A new bound of radius of irregularity index, **Applied Mathematics and Computation**, 219, 5750-5753, (2013).
- [19] Gross, J.L. and Yellen, J., **Handbook of graph theory**, Chapman Hall, CRC Press (2004).

# Role of pH on the initiation of sperm motility in rainbow trout (*Oncorhynchus mykiss*) and Çoruh trout (*Salmo coruhensis*)

Filiz KUTLUYER\*

Munzur University, Fisheries Faculty, 62000, Tunceli, Turkey.

Geliş Tarihi (Received Date): 06.04.2018

Kabul Tarihi (Accepted Date): 20.04.2018

## Abstract

Experiments were designed to examine effects of pH (range 6.0–9.0) in different activation solutions on sperm motility of rainbow trout (*Oncorhynchus mykiss*) and Çoruh trout (*Salmo coruhensis*). Four activation solutions were prepared: a) NaCl (52 mM)-AS<sub>1</sub>, b) NaCl (103 mM), CaCl<sub>2</sub> (63 mM), Glucose (4 mM), Tris (10 mM)-AS<sub>2</sub>, c) NaHCO<sub>3</sub> (119 mM)-AS<sub>3</sub>, d) NaCl (45 mM), KCl (5 mM), Tris (30 mM)-AS<sub>4</sub>. Sperm was activated at the dilution ratio of 1:100 with different activation solutions. Highest motility rate and duration for *O. mykiss* were obtained from AS<sub>2</sub> at a pH of 9 while highest motility rate and duration for *S. coruhensis* were at a pH of 8. Data here reported also showed that non-progressive motility in a range of 6–8 was observed in AS<sub>2</sub> for two species. In conclusion, rainbow trout (*O. mykiss*) and Çoruh trout (*S. coruhensis*) sperm cells can be motile in a wide range of pH although sperm motility and duration was negatively influenced by low pH values.

**Keywords:** PH, *Salmo coruhensis*, *Oncorhynchus mykiss*, sperm quality.

## Gökkuşığı alabalığı (*Oncorhynchus mykiss*) ve Çoruh alabalığı (*Salmo coruhensis*) sperm motilitesinin başlamasında pH'ın rolü

## Özet

Çoruh alabalığı (*Salmo coruhensis*) ve gökkuşığı alabalığının (*Oncorhynchus mykiss*) sperm motilitesi üzerinde farklı aktivasyon solusyonlarının pH (6.0–9.0)'unun etkilerini belirlemek için denemeler dizayn edilmiştir. Dört aktivasyon solusyonu hazırlanmıştır: a) NaCl (52 mM)-AS<sub>1</sub>, b) NaCl (103 mM), CaCl<sub>2</sub> (63 mM), Glikoz (4 mM), Tris (10 mM)-AS<sub>2</sub>, c) NaHCO<sub>3</sub> (119 mM)-AS<sub>3</sub>, d) NaCl (45 mM), KCl (5 mM), Tris (30 mM)-AS<sub>4</sub>.

\* FİLİZ KUTLUYER, filizkutluyer@hotmail.com, <https://orcid.org/0000-0001-8334-5802>

*Sperm farklı aktivasyon solusyonlarıyla 1:100 sulandırma oranıyla aktive edilmiştir. S. coruhensis türünde en yüksek motilite oranı ve süresi pH 8'den elde edilirken O. mykiss türünde en yüksek motilite oranı ve süresi AS<sub>2</sub> solusyonu pH 9'da elde edilmiştir. Veriler, iki tür için AS<sub>2</sub>'de pH 6-8 aralığında non-progresif motilite olduğunu göstermiştir. Sonuç olarak, sperm motilitesi ve süresi düşük pH değerlerinden olumsuz etkilemesine rağmen, Çoruh alabalığı S. coruhensis ve gökkuşağı alabalığının O. mykiss spermi geniş pH aralıklarında motil olabilir.*

**Anahtar kelimeler:** PH, *Salmo coruhensis*, *Oncorhynchus mykiss*, sperm kalitesi.

## 1. Introduction

*Salmo trutta* and *Oncorhynchus mykiss* are Salmonid fish species and have great economical value and recreationally importance [1]. *Salmo coruhensis* lives in Eastern Black Sea and migrates to freshwater for reproduction purposes [2-5]. Because of its great economical value, *S. coruhensis* has been massively captured, leading to a decline of this trout population in Black Sea. Furthermore, the construction of hydroelectric power plants over the River Basin impaired the upstream migration and spawning of *S. coruhensis* and therefore, its reproduction sites were diminished. Also, the pollution of natural habitats and the river bottom modifications have negatively influenced their reproduction. [6-9]. Sperm motility is important for continuation of generation due to affect fertilization and hatching success [10]. Releasing into the water of sperm cells is needed for initiation of sperm movement in Salmonids [10-12]. For these reasons, activation media and its concent is important for progression and initiation of sperm movement [13-14].

Most studies to date have conducted on the impact of pH on sperm motility of different fish species: mullet *Mugil capito* [15], rainbow trout *Parasalmo mykiss* [16-18], halibut *Hippoglossus hippoglossus* [19], sea bass (*Dicentrarchus labrax*) [10, 20-22], paddlefish *P. spathula* [23, 24], turbot [25], white sturgeon, *A. transmontanus* [11], Siberian sturgeon, *A. baeri* [26], *Larimichthys polyactis* [27], shabut *Barbus grypus* [28], *Merluccius australis* [29], European eel *Anguilla Anguilla* [30] and waigieu seaperch *Psammoperca waigiensis* [14]. To the authors' knowledge, any study has not been performed about effect of pH of different activation medium sperm motility of Çoruh trout *S. coruhensis* and *O. mykiss*, although studies about effect of pH have been performed in rainbow trout *O. mykiss* [31] and salmonid species (*Salvelinus fontinalis*, *Salmo trutta*, *Salmo salar*, *Thymallus thymallus*) [32]. In this context, the aim of the report was to assess the effect of pH (range 6.0–9.0) of different activation solutions on the sperm movement and longevity of *O. mykiss* and *S. coruhensis*.

## 2. Material and methods

Mature Çoruh trout males and rainbow trout were provided from commercially farm, Trabzon, Turkey for sperm collection. Routine semen collection was performed through abdominal massage after anesthetized with 2-phenoxyethanol (0.6 ml L-1). The special care was provided to avoid blood, urine, or faecal contamination in sperm collection and sperm samples were stored in 50 ml vials on ice until analysis.

Progressive motility was assessed using a phase-contrast microscope (Nikon CI, Tokyo, Japan) with a magnification of 200X, captured by a CCD camera (Nikon DS-Fi, Nikon, Japan) and using NisArElements software (Nikon, Tokyo, Japan). Motility analysis from the video sequences were performed using the computer-assisted sperm analysis (SCA) using the software (Zeiss Axio Scope with AxioVision). Motile sperm percent was assessed as actively moved sperm. Duration of forward motility was time from activation initiation to sperm stop move. Pooled fresh sperm was used and sperm with normal pH, volume and motility >70% was selected for the experiment. Spermatozoa density was evaluated using a Burker cell hemocytometer. Spermatocrit was assessed according to Rurangwa et al. (2004) and expressed as percent (the ratio of white packed material volume/the total volume of semen  $\times$  100).

Four activation solutions were prepared: a) NaCl (52 mM)-AS<sub>1</sub> (Bozkurt et al., 2011), b) NaCl (103 mM), CaCl<sub>2</sub> (63 mM), Glucose (4 mM), Tris (10 mM)-AS<sub>2</sub> (Valdebenito et al., 2010), c) NaHCO<sub>3</sub> (119 mM)-AS<sub>3</sub>, d) NaCl (45 mM), KCl (5 mM), Tris (30 mM)-AS<sub>4</sub>. The impacts of pH were determined at a range of 6.0–9.0.

Results are presented as means  $\pm$  standard deviation (S.D.). Comparisons among groups were made by one-way ANOVA followed by Duncan test. The significant level considered was  $P < 0.05$ . Statistical analyses were performed with the software SPSS version 14.0. Pearson's correlation among qualitative sperm quality parameters was performed with SPSS.

### 3. Results

Sperm quality parameters (mean $\pm$ SD) are given in Table 1. The percentage and duration of motile spermatozoa in *S. coruhensis* and *O. mykiss* are presented in Fig. 1, 2, 3 and 4 for different activation solutions.

Table 1. Sperm parameters (Mean $\pm$ SD) of *Salmo coruhensis* and *Oncorhynchus mykiss*.

Parameters	<i>Salmo coruhensis</i>	<i>Oncorhynchus mykiss</i>
Colour	White	White
Volume (ml)	6.78 $\pm$ 0.12	7.49 $\pm$ 0.36
pH	7.89 $\pm$ 0.14	7.36 $\pm$ 0.24
Spermatocrit (%)	49.87 $\pm$ 0.24	45.25 $\pm$ 0.39
Sperm density ( $\times 10^9$ )	6.25 $\pm$ 0.29	4.58 $\pm$ 0.22

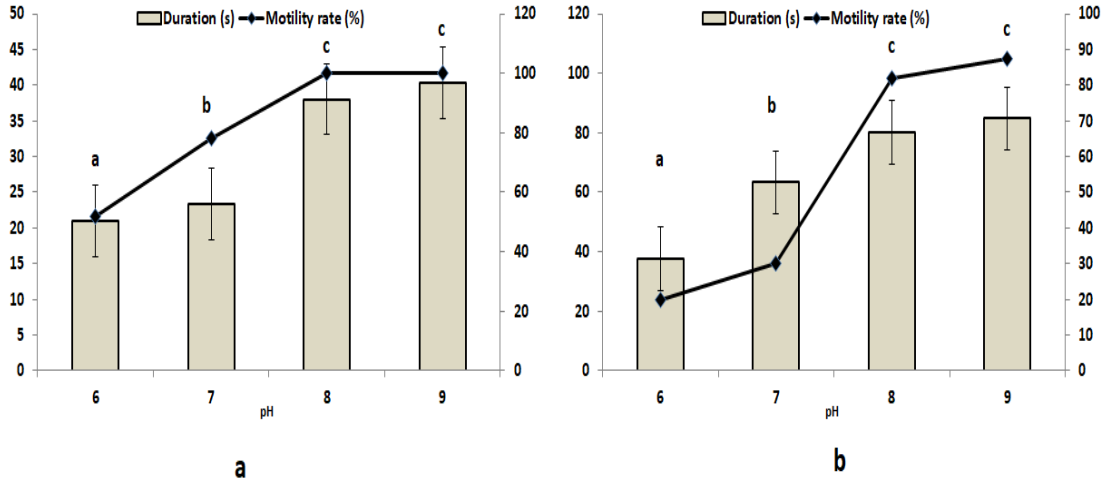


Figure 1. Effects of pH (6, 7, 8 and 9) of activation medium (NaCl, 52 mM) on percentage and of sperm motility and duration of a) Çoruh trout *S. coruhensis* and b) rainbow trout *O. mykiss*.

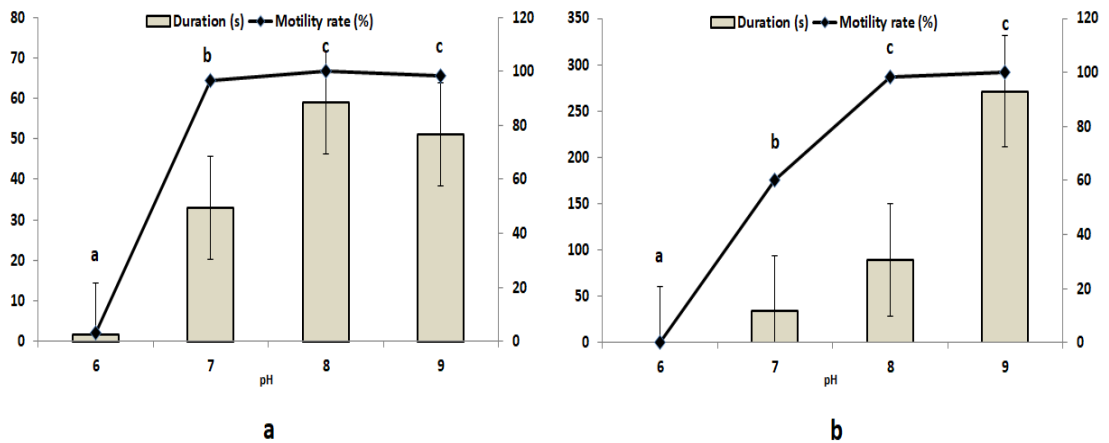


Figure 2. Effects of pH (6, 7, 8 and 9) of activation medium [NaCl (103 mM), CaCl<sub>2</sub> (63 mM), Glucose (4 mM), Tris (10 mM)] on percentage and of sperm motility and duration of a) Çoruh trout *S. coruhensis* and b) rainbow trout *O. mykiss*.

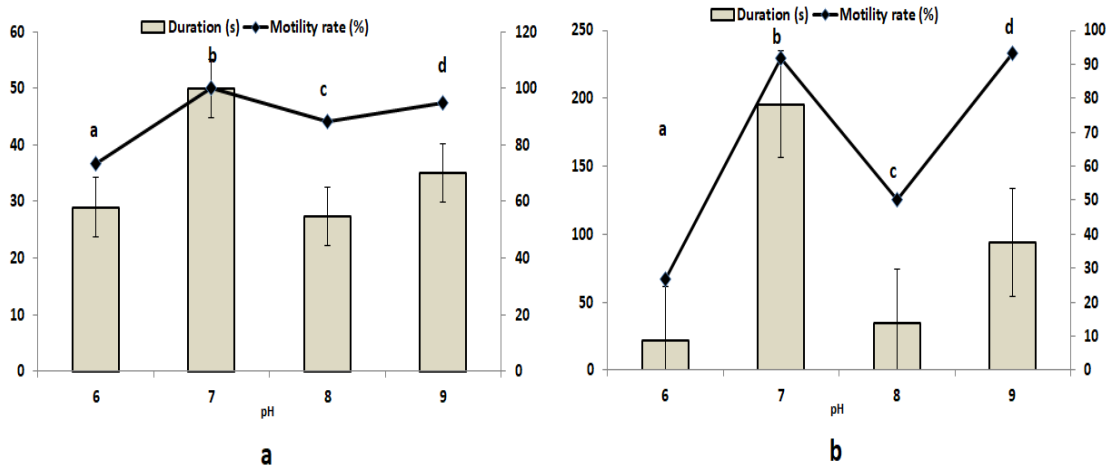


Figure 3. Effects of pH (6, 7, 8 and 9) of activation medium (NaHCO<sub>3</sub>, 119 mM) on percentage and of sperm motility and duration of a) Çoruh trout *S. coruhensis* and b) rainbow trout *O. mykiss*.

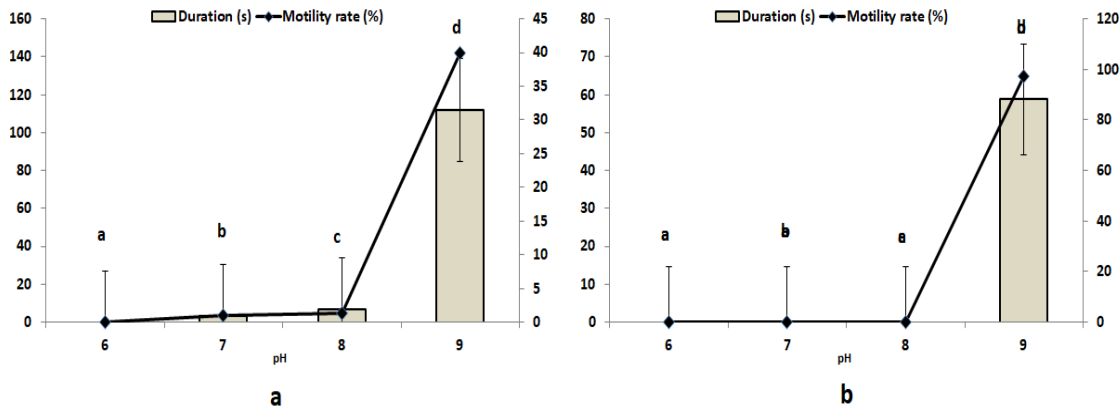


Figure 4. Effects of pH (6, 7, 8 and 9) of activation medium [NaCl (45 mM), KCl (5 mM), Tris (30 mM)] on percentage and of sperm motility and duration of a) Çoruh trout *S. coruhensis* and b) rainbow trout *O. mykiss*.

Highest motility rate and duration in *S. coruhensis* and *O. mykiss* were at a pH of 9 for AS<sub>1</sub>. Highest motility rate and duration in *S. coruhensis* were at a pH of 8 for AS<sub>2</sub> while best results in *O. mykiss* were obtained at a pH of 9. Non-progressive motility was observed in at a pH of 6. Highest motility rate and duration in *S. coruhensis* and *O. mykiss* were at a pH of 7 for AS<sub>3</sub>. Highest motility rate and duration in *S. coruhensis* and *O. mykiss* were at a pH of 9 for AS<sub>4</sub>. Non-progressive motility was observed in a range of 6–8.

#### 4. Discussion

In present study, we assessed impacts of the pH of the activation media on the motility percentage and duration of spermatozoa. Overall, the period of motility of *O. mykiss* and *S. coruhensis* sperm cells is longest at pH 9.0 in the examined range of 6.0 to 9.0. In addition, non-progressive motility was observed at a pH of 6.



The activation of fish sperm cells is influenced by pH as direct and indirect [10, 33]. Hence, movement and longevity of sperm cells is related with pH of the activation medium. In addition, sperm motility parameters change based on intracellular and external pH [33]. Sea urchin [34] and mammals [22, 35, 36] are substantially influenced by intracellular pH in contrast with salmonids, cyprinids and sturgeons. Hypertonic solutions are required in order to become motile of sperm in marine fish species [22, 30, 37, 38] due to fact that a rapid flow of ions (influx) and water (efflux) [30, 39, 40-43].

In Salmonids, several studies have been conducted at pH sensitivity of sperm motility [11, 18, 31, 32]. Ingermann et al. [11] studied in the chinook salmon *Oncorhynchus tshawytscha* and steelhead *Oncorhynchus mykiss* and determined very low levels of motility at pH values at or below 7.5 prior to water exposure while maximum motility was at pH values of about 8.0 and above. Ingermann et al. [31] stated that activation at high pH caused to the rapid onset of sperm motility. Ciereszko et al. [32] determined that no motility was at pH 7.0 and below in *O. mykiss*. In agreement with previous studies, our data demonstrated that movement and longevity of motile sperm cells of *O. mykiss* and *S. coruhensis* present their maximum value in diluted activation solutions buffered at a pH of 9. The low pH negatively affected the sperm motility.

## 5. Conclusions

Based on the results, this present study illustrates that sperm motility and duration was negatively affected by low pH values. The best results were obtained from activation solution including NaCl, CaCl<sub>2</sub>, Glucose, Tris and a pH of 9. Additionally, high pH value (9.0) can be effectively used in activation media.

## References

- [1] Kocabas, M., Kayim, M., Can, E., Ateş, M., Kutluyer, F., Aksu, Ö., Spotting pattern features in the brown trout (*Salmo trutta macrostigma*, T., 1954) population, **Scientific Research and Essays**, 6, 5021-5024, (2011).
- [2] Kuru, M., The last systematic status of inland fish in Turkey, **Gazi University Journal of Faculty Education**, 24(3), 1-21, (2004).
- [3] Kottelat, M., Freyhof, J., Handbook of European freshwater fishes. Kottelat, Cornol, Switzerland and Freyhof, Berlin, Germany pp. 646, (2007).
- [4] Turan, D., Kottelat, M., Engin, S., Two new species of trouts, resident and migratory, sympatric in streams of northern Anatolia (Salmoniformes: Salmonidae). **Ichthyological Exploration of Freshwaters**, 20(4), 333-364, (2009).
- [5] Kocabaş, M., Bascinar, N., The effect of salinity on spotting features of *Salmo trutta abanticus*, *S. trutta fario* and *S. trutta labrax* of cultured, **Iranian Journal of Fisheries Science**, 12, 723-732, (2013).
- [6] Costedoat, C., Pech, N., Chappaz, R., Gilles, A., Novelities in hybrid zones: crossroads between population genomic and ecological approaches. **PLoS One**, 2:e357, (2007).
- [7] Roberts, D.G., Gray, C.A., West, R.J., Ayre, D.J., Evolutionary impacts of hybridization and interspecific gene flow on an obligatory estuarine fish, **Journal of Evolutionary Biology**, 22, 27–35, (2009).

- [8] Crego-Prieto, V., Martinez, J.L., Roca, A., Garcia-Vazquez, E., Interspecific hybridization increased in congeneric flatfishes after the Prestige oil spill, **PLoS One**, **7**, e34485, (2012).
- [9] Šimková, A., Vojtek, L., Halačka, K., Hyršl, P., Vetešník, L., The effect of hybridization on fish physiology, immunity and blood biochemistry: A case study in hybridizing *Cyprinus carpio* and *Carassius gibelio* (Cyprinidae), **Aquaculture**, **435**, 381–389, (2015).
- [10] Öğretmen, F., Inanan, B.E., Kutluyer, F., Combined effects of physicochemical variables (pH and salinity) on sperm motility: characterization of sperm motility in European sea bass *Dicentrarchus labrax*, **Marine and Freshwater Behaviour and Physiology**, **49**(3), 217-222, (2016).
- [11] Ingermann, R.L., Bencic, D.C., Gloud, J.G., Low seminal plasma buffering capacity corresponds to high pH sensitivity of sperm motility in salmonids, **Fish Physiology and Biochemistry**, **24**, 299–307, (2002).
- [12] Dzyuba, B., Boryshpolets, S., Rodina, M., Gela D, Linhart O. Spontaneous activation of spermatozoa motility by routine freeze-thawing in different fish species, **Journal of Applied Ichthyology**, **26**, 720–72, (2010).
- [13] Marian, T., Krasznai, Z., Balkay, L., Role of ex-tra-and intracellular pH in the sperm motility. Hyperosmosis modifies regulation of the Na<sup>+</sup>/H<sup>+</sup> exchanger in the carp sperm, **Cytometry**, **27**, 374–382, (1997).
- [14] Le, M.H., Pham, H.Q., Sperm motilities in waigieu seaperch, *Psammoperca waigiensis*: Effects of various dilutions, ph, temperature, osmolality, and cations, **Journal of the World Aquaculture Society**, doi: 10.1111/jwas.12357, (2016).
- [15] Hines, R., Yashouv, A., Some environmental factors influencing the activity of spermatozoa of *Mugil capito* Cuvier, a grey mullet, **Journal of Fish Biology**, **3**, 123–127, (1971).
- [16] Billard, R., Effects of coelomic and seminal fluids and various saline diluents on the fertilizing ability of spermatozoa in the rainbow trout, *Salmo gairdneri*. **Journal of Reproduction and Fertilization**, **68**, 77–84, (1983).
- [17] Billard, R., Cosson, M.P., Sperm motility in rainbow trout *Parasalmo mykiss*: effect of pH and temperature. In: Breton, B., Zohar, Y. (Eds.), *Reproduction in Fish Basic and Applied Aspect in Endocrinology and Genetics*, INRA, Paris, pp. 161–167, (1988).
- [18] Gatti, J.L., Billard, R., Christen, R., Ionic regulation of the plasma membrane potential of rainbow trout (*Salmo gairdneri*) sperm: role in the initiation of motility, **Journal of Cell Physiology**, **143**, 546–544, (1990).
- [19] Billard, R., Cosson, J., Crim, L.W., Motility and survival of halibut sperm during short term storage, **Aquatic Living Resources**, **6**, 67–75, (1993).
- [20] Billard, R., Prolongation de la durée de la mobilité et du pouvoir fécondant des spermatozoïdes de truite arc-en-ciel par addition de théophilline au milieu de dilution. **Compte Rendus Academie Science Paris Serie D**, **291**, 649–652. (1980).
- [21] Chambeyron, F., Zohar, Y., A diluent for sperm cryopreservation of gilthead sea bream, *Sparus aurata*, **Aquaculture**, **90**, 345–352, (1990).
- [22] Cosson, J., The ionic and osmotic factors controlling motility of fish spermatozoa. **Aquaculture International**, **12**, 69–85, (2004).
- [23] Linhart, O., Mims, S.D., Shelton, W.L., Motility of spermatozoa from Shovelnose sturgeon, *Scaphirhynchus platyrhynchus*, and Paddlefish, *Polyodon spathula*. **Journal of Fish Biology**, **47**, 902-909, (1995).

- [24] Cosson, J., Linhart, O., Paddlefish, *Polyodon spathula*, spermatozoa: Effects of potassium and pH on motility, **Folia Zoologica**, 45, 361-370, (1996).
- [25] Chauvaud, L., Cosson, J., Suquet, M., Billard, R., Sperm motility in turbot, *Scophthalmus maximus*, initiation of movement and changes with time of swimming characteristics, **Environmental Biology of Fishes**, 43, 341–349, (1995).
- [26] Gallis, J.L., Fedrigo, E., Jatteau, P., Bonpunt, E., Billard, R., Siberian sturgeon spermatozoa: effects of dilution, pH, osmotic pressure, sodium and potassium ions on motility. In: Williot P. (Eds), *Acipenser*. Bordeaux: Cemagref. pp. 143-151, (1991).
- [27] Le, M.H., Lim, H.K., Min, B.H., Park, M.S., Son, M.H., Lee, J.U., Chang, Y.J., Effects of varying dilutions, pH, temperature and cations on spermatozoa motility in fish *Larimichthys polyactis*, **Journal of Environmental Biology**, 32, 271-276, (2011).
- [28] Öğretmen, F., Gölbaşı, S., İnanan, B.E., Inhibitory effect of K<sup>+</sup> and Ca<sup>2+</sup> concentrations, pH, and osmolality of activation solution on motility of shabut (*Barbus grypus* Heckel 1843) spermatozoa. **Turkish Journal of Veterinary & Animal Sciences**, 38, 245-252. (2014).
- [29] Effer, B., Figueroa, E., Augsburg, A., Valdebenito, I., Sperm biology of *Merluccius australis*: Sperm structure, semen characteristics and effects of pH, temperature and osmolality on sperm motility, **Aquaculture**, 408–409, 147–151, (2013).
- [30] Gallego, V., Martínez-Pastor, F., Mazzeo, I., Peñaranda, D.S., Herráez, M.P., Asturiano, J.F., Pérez, L., Intracellular changes in Ca<sup>2+</sup>, K<sup>+</sup> and pH after sperm motility activation in the European eel (*Anguilla anguilla*): Preliminary results, **Aquaculture**, 418–419, 155–158, (2014).
- [31] Ingermann, R.L., Holcomb, M., Zuccarelli, M.D., Kanuga, M.K., Cloud, J.G., Initiation of motility by steelhead (*Oncorhynchus mykiss*) sperm: Membrane ion exchangers and pH sensitivity, **Comparative Biochemistry and Physiology Part A**, 151, 651–656, (2008).
- [32] Ciereszko, A., Dietrich, G.J., Dietrich, M.A., Nynca, J., Kuzminski, H., Dobosz, S., Grudniewska, J., Effects of pH on sperm motility in several Salmoniformes species: *Oncorhynchus mykiss*, *Salvelinus fontinalis*, *Salmo trutta*, *Salmo salar* and *Thymallus thymallus*. **Journal of Applied Ichthyology**, 26, 665–667, (2010).
- [33] Alavi, S.M.H., Cosson, J., Sperm motility in fishes. (II) Effects of ions and osmolality: a review, **Cell Biology International**, 30(1), 1-14, (2006).
- [34] Lee, H.C., Jonson, C., Epel, D., 1983. Changes in internal pH associated with initiation of motility and acrosome reaction of sea urchin sperm, **Developmental Biology**, 95, 31–45, (1983).
- [35] Babcock, D., Rufo, G.A., Lardy, H.A., Potassium-dependent increases in cytosolic pH stimulate metabolism and motility of mammalian sperm, **Proceedings of the National Academy of Sciences USA**, 80, 1327–1331, (1983).
- [36] Wong, P.Y.D., Lee, W.M., Tsang, A.Y.F., The effects of extracellular sodium on acid release and motility initiation in rat caudal epididymal spermatozoa *in vitro*. **Experimental Cell Research**, 131, 97–104, (1981).
- [37] Morisawa, M., Adaptation and strategy for fertilization in the sperm of teleost fish, **Journal of Applied Ichthyology**, 24, 362–370, (2008).

- [38] Morisawa, M., Suzuki, K., Osmolality and potassium ion: their roles in initiation of sperm motility in teleosts. **Science**, 210, 1145–1147, (1980).
- [39] Oda, S., Morisawa, M., Rises of intracellular  $Ca^{2+}$  and pH mediate the initiation of sperm motility by hyperosmolality in marine teleosts. **Cell Motility and the Cytoskeleton**, 25, 171–178, (1993).
- [40] Zilli, L., Schiavone, R., Chauvigne, F., Cerda, J., Storelli, C., Vilella, S., Evidence for the involvement of aquaporins in sperm motility activation of the teleost gilthead sea bream (*Sparus aurata*), **Biology of Reproduction**, 81, 880–888, (2009).
- [41] Kocabas, M., Kayim, M., Aksu, Ö., Can, E., Kızak, V., Kutluyer, F., Serdar, O., Demirtaş N., Seasonal variation in food preference of the brown trout *Salmo trutta macrostigma* (T., 1954) from Uzungöl Stream, Turkey. **African Journal of Agricultural Research**, 7(13), 1982-1987, (2012).
- [42] Kocabas, M., Kayim, M., Can, E., Kutluyer, F., Aksu, Ö., The reproduction traits of native brown trout (*Salmo trutta macrostigma* T., 1954), Turkey. **Journal of Animal and Veterinary Advances**, 10(13), 1632-1637, (2011).
- [43] Kocabas, M., Başçınar, N., Kutluyer, F., Aksu Ö., Ülkemizde yayılım gösteren *Salmo trutta macrostigma* ekotipi gerçekten yok muydu.. **Turkish Journal of Scientific Reviews**, 6(1), 132-138, (2012).

# Approximate solution of time-fractional KdV equations by residual power series method

Mehmet ŞENOL\*, Ayşe ATA

*Nevşehir Hacı Bektaş Veli University Faculty of Science and Literature,  
Department of Mathematics, Nevşehir.*

*Geliş Tarihi (Received Date): 09.11.2017  
Kabul Tarihi (Accepted Date): 14.03.2018*

## Abstract

*In this article, approximate solutions of the time-fractional Kortevag de Vries (KdV) and modified version of it is obtained by using the residual power series method (RPSM). Numerical results are given and then they are compared with the exact solutions both numerically and graphically. The results show that the present method is very successful, effective and reliable.*

**Keywords:** *Residual power series method, KdV equation, Caputo fractional derivative, Fractional partial differential equation.*

## Zaman kesirli KdV denklemlerinin residual kuvvet serisi yöntemi ile yaklaşık çözümü

## Özet

*Bu çalışmada zaman-kesirli Kortevag de Vries (KdV) denkleminin ve modifiye edilmiş halinin rezidual kuvvet serisi metodu (RPSM) ile yaklaşık çözümü elde edilmiştir. Nümerik sonuçlar verilmiş ve bu sonuçlar tam çözümle nümerik ve grafiksel olarak karşılaştırılmıştır. Bulunan sonuçlar kullanılan yöntemin gayet başarılı, etkili ve güvenilir olduğunu ortaya koymaktadır.*

**Anahtar kelimeler:** *Residual kuvvet serisi yöntemi, KdV denklemi, Caputo kesirli türevi, Kesirli kısmi diferansiyel denklem.*

---

\* Mehmet ŞENOL, msenol@nevsehir.edu.tr, <http://orcid.org/0000-0001-8110-7739>  
Ayşe ATA, ayseataoz@gmail.com, <http://orcid.org/0000-0002-0911-6830>

## 1. Introduction

In recent years, fractional calculus has found countless applications in different branches of engineering and science such as fractional differential equations (FDE), fluid flow, electrical network, mathematical physics, biology, image and signal processing, viscoelasticity and control.

There are some common methods that are used to obtain approximate or analytical solutions of nonlinear fractional partial differential equations in literature. Adomian decomposition method (ADM) [1], Laplace analysis method (LAM) [2], homotopy analysis method (HAM) [3], homotopy perturbation method (HPM) [4], differential transformation method (DTM) [5] and perturbation-iteration algorithm (PIA) [6] are among them.

In this article, a new technique, namely, Residual power series method (RPSM) [7-14], is used to obtain approximate solution of time- fractional KdV equation. In this method, the coefficients of the power series are calculated by means of the concept of residual error with the help of one or more variable algebraic equation chains, and finally, in practice, a so-called truncated series solution is obtained [7].

The main advantage of this method over other methods is that it can be applied directly to the problem without linearization, perturbation or discretization and without any transformation by selecting appropriate initial conditions [8].

There are a few definition of fractional derivative of order  $\alpha > 0$ . The most widely used are the Riemann-Liouville and Caputo fractional derivatives.

**1.1. Definition** The Riemann –Liouville fractional derivative operator  $D^\alpha f(x)$  for  $\alpha > 0$  and  $q - 1 < \alpha < q$  defined as [15]:

$$D^\alpha f(x) = \frac{d^q}{dx^q} \left[ \frac{1}{\Gamma(q - \alpha)} \int_a^x \frac{f(t)}{(x - t)^{\alpha+1-q}} dt \right]. \quad (1)$$

**1.2. Definition** The Caputo fractional derivative of order  $\alpha > 0$  for  $n \in \mathbb{N}$ ,  $n - 1 < \alpha < n$ ,  $D_*^\alpha$ , defined as [15]:

$$D_*^\alpha f(x) = J^{n-\alpha} D^n f(x) = \frac{1}{\Gamma(n - \alpha)} \int_a^x (x - t)^{n-\alpha-1} \left( \frac{d}{dt} \right)^n f(t) dt. \quad (2)$$

The relation between Riemann-Liouville and Caputo fractional derivatives is expressed in the following theorem.

**1.3. Theorem** Let  $\alpha > 0$ ,  $n - 1 < \alpha < n$ , for  $n \in \mathbb{N}$ . Then [11]:

$$D_*^\alpha f(x) = D^\alpha f(x) - \sum_{k=0}^{n-1} \frac{x^{k-\alpha}}{\Gamma(k - \alpha + 1)} D^k f(0). \quad (3)$$

**1.4. Definition** The Power series expansion of the form [8]:

$$\sum_{m=0}^{\infty} c_m (t - t_0)^{m\alpha} = c_0 + c_1 (t - t_0)^\alpha + c_2 (t - t_0)^{2\alpha} + \dots, \quad 0 \leq n - 1 < \alpha \leq n, \quad t \geq t_0 \quad (4)$$

is called fractional power series about  $t = t_0$ .

**1.5. Theorem** For the fractional power series  $\sum_{m=0}^{\infty} c_m t^{m\alpha}$  for  $t \geq 0$  there are only three cases [10].

- 1) The series converges only when  $t = 0$ ,
- 2) The series converges for each  $t \geq 0$ ,
- 3) There is a positive real number  $R$  such that the series converges whenever  $0 \leq t < R$  and diverges whenever  $t \geq R$ .

**1.6. Theorem** Suppose that  $f$  has a FPS representation at of the form [10]:

$$f(t) = \sum_{n=0}^{\infty} c_n (t - t_0)^{n\alpha}, \quad 0 < m - 1 < \alpha \leq m, \quad t_0 \leq t < t_0 + R \quad (5)$$

If  $f(t) \in C[t_0, t_0 + R]$  and  $D_{t_0}^{n\alpha} f(t) \in C(t_0, t_0 + R)$  for  $n = 0, 1, 2, \dots$  then the coefficients  $c_n$  will take the form:

$$c_n = \frac{D_{t_0}^{n\alpha} f(t_0)}{\Gamma(n\alpha + 1)}, \quad D_{t_0}^{n\alpha} = D_{t_0}^\alpha \cdot D_{t_0}^\alpha \cdot D_{t_0}^\alpha \dots D_{t_0}^\alpha \quad (n - \text{times}) \quad (6)$$

## 2. Residual power series algorithm

To illustrate the basic idea of RPSM, let's take a nonlinear fractional differential equation of the form:

$$D_t^{n\alpha} u(x, t) + R[x]u(x, t) + N[x]u(x, t) = g(x, t), \quad t > 0, x \in R, n - 1 < n\alpha \leq n \quad (7)$$

expressed by initial condition

$$f_0(x) = u(x, 0) = f(x) \quad (8)$$

which is  $R[x]$  is a linear operator and  $N[x]$  is a non-linear operator and  $g(x, t)$  are continuous functions.

The RPSM method consists of expressing the solution of the equation given below as the fractional power series expansion around  $t = 0$ .

$$f_{n-1}(x) = D_t^{(n-1)\alpha} u(x, 0) = h(x) \quad (9)$$

The expansion form of the solution is given by:

$$u(x, t) = \sum_{n=0}^{\infty} f_n(x) \frac{t^{n\alpha}}{\Gamma(1 + n\alpha)}, \quad 0 < \alpha \leq 1, \quad x \in I, \quad 0 \leq t < R \quad (10)$$

In the next step, the  $k$ . truncated series of  $u(x, t)$ , that is  $u_k(x, t)$  can be written as:

$$u_k(x, t) = \sum_{n=0}^k f_n(x) \frac{t^{n\alpha}}{\Gamma(1 + n\alpha)}, \quad 0 < \alpha \leq 1, \quad x \in I, \quad 0 \leq t < R, \\ k = 1, 2, 3, \dots \quad (11)$$

If the 1. RPS approximate solution  $u_1(x, t)$  is written as:

$$u_1(x, t) = f(x) + f_1(x) \frac{t^\alpha}{\Gamma(1 + \alpha)} \quad (12)$$

then  $u_k(x, t)$  could be reformulated as:

$$u_k(x, t) = f(x) + f_1(x) \frac{t^\alpha}{\Gamma(1 + \alpha)} \\ + \sum_{n=2}^k f_n(x) \frac{t^{n\alpha}}{\Gamma(1 + n\alpha)}, \quad 0 < \alpha \leq 1, \quad x \in I, \quad 0 \leq t < R, \\ k = 2, 3, 4, \dots \quad (13)$$

First we define the residual function as:

$$Res(x, t) = D_t^{n\alpha} u(x, t) + R[x]u(x, t) + N[x]u(x, t) - g(x, t) \quad (14)$$

and the  $k$ . residual function as:

$$Res_k(x, t) = D_t^{n\alpha} u_k(x, t) + R[x]u_k(x, t) + N[x]u_k(x, t) - g(x, t), \quad k = 1, 2, 3, \dots \quad (15)$$

It is clear that  $Res(x, t) = 0$  and  $\lim_{k \rightarrow \infty} Res_k(x, t) = Res(x, t)$  for each  $x \in I$  and  $t \geq 0$ . In fact this lead to  $D_t^{(n-1)\alpha} Res_k(x, t_0)$  for  $n = 1, 2, 3, \dots, k$  because the fractional derivative of a constant is zero in the Caputo sense.

Solving the equation  $D_t^{(n-1)\alpha} Res_k(x, 0) = 0$  gives us the desired  $f_n(x)$  coefficients. Thus the  $u_n(x, t)$  approximate solutions can be obtained respectively.

### 3. Application of the RPSM for fractional KdV equations

**3.1. Example** Consider the time-fractional Kortevge de Vries (KdV) equation [15]:

$$D_t^a u + 6uu_x + u_{xxx} = 0, \quad 0 < a \leq 1 \quad (16)$$

with the initial condition:



$$u(x, 0) = \frac{1}{2} \operatorname{sech}^2\left(\frac{1}{2}x\right) \tag{17}$$

The known exact solution of the problem for  $\alpha = 1$  is:

$$u(x, t) = \frac{1}{2} \operatorname{sech}^2\left(\frac{1}{2}(x - t)\right) \tag{18}$$

For residual power series

$$u(x, t) = \sum_{n=0}^{\infty} f_n(x) \frac{t^{n\alpha}}{\Gamma(1 + a)} \tag{19}$$

and  $k$ . truncated series

$$u_k(x, t) = \sum_{n=0}^k f_n(x) \frac{t^{n\alpha}}{\Gamma(1 + a)} \tag{20}$$

the  $k_1$  th residual function for the KdV equation is:

$$\operatorname{Res}u_k(x, t) = D_t^\alpha u(x, t) + 6u(x, t)u_x(x, t) + u_{xxx}(x, t), k = 1, 2, 3, \dots \tag{21}$$

So the fractional power series expansion of  $u(x, t)$  about  $t = 0$  is

$$u_k(x, t) = f(x) + f_1(x) \frac{t^\alpha}{\Gamma(1 + a)} + \sum_{n=2}^k f_n(x) \frac{t^{n\alpha}}{\Gamma(1 + a)}, \quad k = 2, 3, 4, \dots \tag{22}$$

To determine the first unknown coefficient  $f_1(x)$ , in the expansion of (2.7) we substitute the 1th truncated series  $u_1(x, t)$  into the 1th residual function  $\operatorname{Res}u_1(x, t)$  to get

$$\operatorname{Res}u_1(x, t) = D_t^\alpha u_1(x, t) + 6u_1(x, t)(u_1)_x(x, t) + (u_1)_{xxx}(x, t) \tag{23}$$

Since  $u_1(x, t) = f(x) + f_1(x) \frac{t^\alpha}{\Gamma(1+\alpha)}$ , the Eq. (23) leads to:

$$\begin{aligned} \operatorname{Res}u_1(x, t) = & f_1(x) + 6 \left( f(x) + \frac{t^\alpha f_1(x)}{\Gamma(1 + \alpha)} \right) \left( f'(x) + \frac{t^\alpha f_1'(x)}{\Gamma(1 + \alpha)} \right) + f^{(3)}(x) \\ & + \frac{t^\alpha f_1^{(3)}(x)}{\Gamma(1 + \alpha)} \end{aligned} \tag{24}$$

Now for the substitution of  $t = 0$  through Eq.(24) we obtain:

$$\operatorname{Res}_1(x, 0) = f_1(x) + 6f(x)f'(x) + f^{(3)}(x) \tag{25}$$

Thus for  $\operatorname{Res}_1(x, 0) = 0$

$$f_1(x) = 4\text{csch}^3(x)\sinh^4\left(\frac{x}{2}\right) \tag{26}$$

Hence, the 1st RPS approximate solution of Eq. (16) can expressed as:

$$u_1(x, t) = \frac{\Gamma(1 + \alpha) + t^\alpha \tanh\left(\frac{x}{2}\right)}{(1 + \text{Cosh}(x))\Gamma(1 + \alpha)} \tag{27}$$

In the same manner, to obtain second unknown coefficient  $f_2(x)$ , we substitute the 2nd truncated series  $u_2(x, t) = f(x) + f_1(x)\frac{t^\alpha}{\Gamma(1+\alpha)} + f_2(x)\frac{t^{2\alpha}}{\Gamma(1+2\alpha)}$ , into the 2nd residual function  $Resu_2(x, t) = D_t^\alpha u_2(x, t) + 6u_2(x, t)(u_2)_x(x, t) + (u_2)_{xxx}(x, t)$  and we get:

$$\begin{aligned} Resu_2(x, t) = & f_2(x) + 6f(x)f'(x) + \frac{6t^\alpha f_1(x)f'(x)}{\Gamma(1 + \alpha)} + \frac{6t^{2\alpha} f_2(x)f'(x)}{\Gamma(1 + 2\alpha)} \\ & + \frac{6t^\alpha f(x)f_1'(x)}{\Gamma(1 + \alpha)} + \frac{6t^{2\alpha} f_1(x)f_1'(x)}{\Gamma(1 + \alpha)^2} + \frac{6t^{3\alpha} f_2(x)f_1'(x)}{\Gamma(1 + \alpha)\Gamma(1 + 2\alpha)} \\ & + \frac{6t^{2\alpha} f(x)f_2'(x)}{\Gamma(1 + 2\alpha)} + \frac{6t^{3\alpha} f_1(x)f_2'(x)}{\Gamma(1 + \alpha)\Gamma(1 + 2\alpha)} + \frac{6t^{4\alpha} f_2(x)f_2'(x)}{\Gamma(1 + 2\alpha)^2} + f^{(3)}(x) \\ & + \frac{t^\alpha f_1^{(3)}(x)}{\Gamma(1 + \alpha)} + \frac{t^{2\alpha} f_2^{(3)}(x)}{\Gamma(1 + 2\alpha)} \end{aligned} \tag{28}$$

Now applying  $D_t^\alpha$  on both sides of Eq. (28) and equating it to 0 for  $t = 0$  gives:

$$f_2(x) = \frac{1}{4}(-2 + \cosh(x))\text{sech}^4\left(\frac{x}{2}\right) \tag{29}$$

Therefore, the 2nd RPS approximate solution of Eq. (16) is obtained as:

$$u_2(x, t) = \frac{1}{4}\text{sech}^2\left(\frac{x}{2}\right) \left( 2 + \frac{t^{2\alpha}(-2 + \cosh(x))\text{sech}^2\left(\frac{x}{2}\right)}{\Gamma(1 + 2\alpha)} + \frac{2t^\alpha \tanh\left(\frac{x}{2}\right)}{\Gamma(1 + \alpha)} \right) \tag{30}$$

Similarly, by applying the same procedure for  $n = 3,4,5$  we obtain the following results respectively,

$$\begin{aligned} f_3(x) = & \frac{((39 - 32\cosh(x) + \cosh(2x))\Gamma(1 + \alpha)^2)}{16\Gamma(1 + \alpha)^2} \\ & + \frac{12(-2 + \cosh(x))\Gamma[1 + 2\alpha]\text{sech}^6\left(\frac{x}{2}\right)\tanh\left(\frac{x}{2}\right)}{16\Gamma(1 + \alpha)^2} \end{aligned} \tag{31}$$

$$\begin{aligned} u_3(x, t) = & \frac{1}{2}\text{sech}^2\left(\frac{x}{2}\right) + \frac{t^{2\alpha}(-2 + \cosh(x))\text{sech}^4\left(\frac{x}{2}\right)}{4\Gamma(1 + 2\alpha)} + \frac{4t^\alpha \text{csch}^3(x)\sinh^4\left(\frac{x}{2}\right)}{\Gamma(1 + \alpha)} \\ & + \frac{t^{3\alpha}((39 - 32\cosh(x) + \cosh(2x))\Gamma(1 + \alpha)^2)}{16\Gamma(1 + \alpha)^2\Gamma(1 + 3\alpha)} \\ & + \frac{12(-2 + \cosh(x))\Gamma(1 + 2\alpha)\text{sech}^6\left(\frac{x}{2}\right)\tanh\left(\frac{x}{2}\right)}{16\Gamma(1 + \alpha)^2\Gamma(1 + 3\alpha)} \end{aligned} \tag{32}$$

and so on. Other iterations are not given for brevity but fifth iteration solution  $u_5(x, t)$  is calculated in this manner. Using a symbolic computation program like Mathematica, the other iterations can be calculated. In Table 1, the fifth order approximate RPSM results and the exact solutions are compared. Also in Figure 1 they are compared graphically.

**3.2. Example** Consider the time-fractional modified Korteweg de Vries (mKdV) equation [16]:

$$D_t^\alpha u + 6u^2 u_x + u_{xxx} = 0, 0 < \alpha \leq 1 \tag{33}$$

with the initial condition:

$$u(x, 0) = \sqrt{c} \operatorname{sech}(k + \sqrt{c}x) \tag{34}$$

The known exact solution of the problem for  $\alpha = 1$  is:

$$u(x, t) = \sqrt{c} \operatorname{sech}(k + \sqrt{c}(x - ct)) \tag{35}$$

Following the same manner as in the previous example, we obtain the successive iterations as:

$$f_1(x) = c^2 \operatorname{sech}(k + \sqrt{c}x) \tanh(k + \sqrt{c}x) \tag{36}$$

$$u_1(x, t) = \frac{\sqrt{c} \operatorname{sech}(k + \sqrt{c}x) (\Gamma[1 + \alpha] + c^{3/2} t^\alpha \tanh(k + \sqrt{c}x))}{\Gamma(1 + \alpha)} \tag{37}$$

$$f_2(x) = \frac{1}{2} c^{7/2} (-3 + \cosh(2(k + \sqrt{c}x))) \operatorname{sech}^3(k + \sqrt{c}x) \tag{38}$$

$$u_2(x, t) = \sqrt{c} \operatorname{sech}(k + \sqrt{c}x) \left( 1 - \frac{c^3 t^{2\alpha} (-1 + 2 \operatorname{sech}^2(k + \sqrt{c}x))}{\Gamma(1 + 2\alpha)} + \frac{c^{3/2} t^\alpha \tanh(k + \sqrt{c}x)}{\Gamma(1 + \alpha)} \right) \tag{39}$$

$$f_3(x) = \frac{1}{8\Gamma(1 + \alpha)^2 \Gamma(1 + 2\alpha)} c^5 ((315 - 164 \cosh[2(k + \sqrt{c}x)] + \cosh[4(k + \sqrt{c}x)]) \Gamma(1 + \alpha)^2 + 24(-7 + 3 \cosh[2(k + \sqrt{c}x)]) \Gamma(1 + 2\alpha)^2) \operatorname{sech}^5(k + \sqrt{c}x) \tanh(k + \sqrt{c}x) \tag{40}$$

$$u_3(x, t) = \frac{1}{(8\Gamma(1 + \alpha)^2 \Gamma(1 + 2\alpha) \Gamma(1 + \alpha))} (\sqrt{c} \operatorname{sech}(k + \sqrt{c}x) (8\Gamma(1 + \alpha)^2 \Gamma(1 + 2\alpha) \Gamma(1 + 3\alpha) + 4c^3 t^{2\alpha} (-3 + \cosh[2(k + \sqrt{c}x)]) \Gamma(1 + \alpha)^2 \Gamma(1 + 3\alpha) \operatorname{sech}^2(k + \sqrt{c}x) + 8c^{3/2} t^\alpha \Gamma(1 + \alpha) \Gamma(1 + 2\alpha) \Gamma(1 + 3\alpha) \tanh(k + \sqrt{c}x) + c^{9/2} t^{3\alpha} ((315 - 164 \cosh[2(k + \sqrt{c}x)] + \cosh[4(k + \sqrt{c}x)]) \Gamma(1 + \alpha)^2 + 24(-7 + 3 \cosh[2(k + \sqrt{c}x)]) \Gamma(1 + 2\alpha)^2) \operatorname{sech}(k + \sqrt{c}x)^4 \tanh(k + \sqrt{c}x))) \tag{41}$$

Following this manner the other iteration results could be calculated. In Table 2, the third order approximate RPSM results are compared with exact solutions numerically and absolute errors of RPSM solutions are computed by different values of  $\alpha$  and for different time points. In fact, the results show competitive solutions of RPSM. Figure 2 is extracted based on illustrating approximate solutions of RPSM in the similar manner and by choosing equal parameters and also as seen, they have similar patterns with exact solutions. In addition, they prove that both PIA and RPSM give remarkably approximate results.

Table 1. Comparison of numerical values of  $u_5(x, t)$  in 3.1. Example for  $x = 10$ .

$t$	$\alpha = 0.25$	$\alpha = 0.50$	$\alpha = 0.75$	$\alpha = 1.00$		
	$u_5(x, t)$	$u_5(x, t)$	$u_5(x, t)$	$u_5(x, t)$	Exact solution	Absolute error
0	9.07616E-5	9.07616E-5	9.07616E-5	9.07916E-5	9.07916E-5	0
0.1	2.10313E-4	1.34953E-4	1.10732E-4	1.00339E-4	1.00339E-4	1.84812E-13
0.2	2.61221E-4	1.63130E-4	1.27525E-4	1.10890E-4	1.10890E-4	1.00999E-11
0.3	3.04835E-4	1.90686E-4	1.44887E-4	1.22551E-4	1.22551E-4	1.09388E-10
0.4	3.44949E-4	2.19003E-4	1.63411E-4	1.35438E-4	1.35439E-4	6.02626E-10
0.5	3.82956E-4	2.48619E-4	1.83425E-4	1.49678E-4	1.49681E-4	2.28361E-9
0.6	4.19542E-4	2.79821E-4	2.05178E-4	1.65413E-4	1.65420E-4	6.81971E-9
0.7	4.55102E-4	3.12787E-4	2.28887E-4	1.82797E-4	1.82815E-4	1.72676E-8
0.8	4.89888E-4	3.47646E-4	2.54761E-4	2.01999E-4	2.02037E-4	3.87328E-8
0.9	5.24070E-4	3.84494E-4	2.83004E-4	2.23202E-4	2.23281E-4	7.91861E-8
1.0	5.57768E-4	4.23410E-4	3.13820E-4	2.46608E-4	2.46758E-4	1.50451E-7

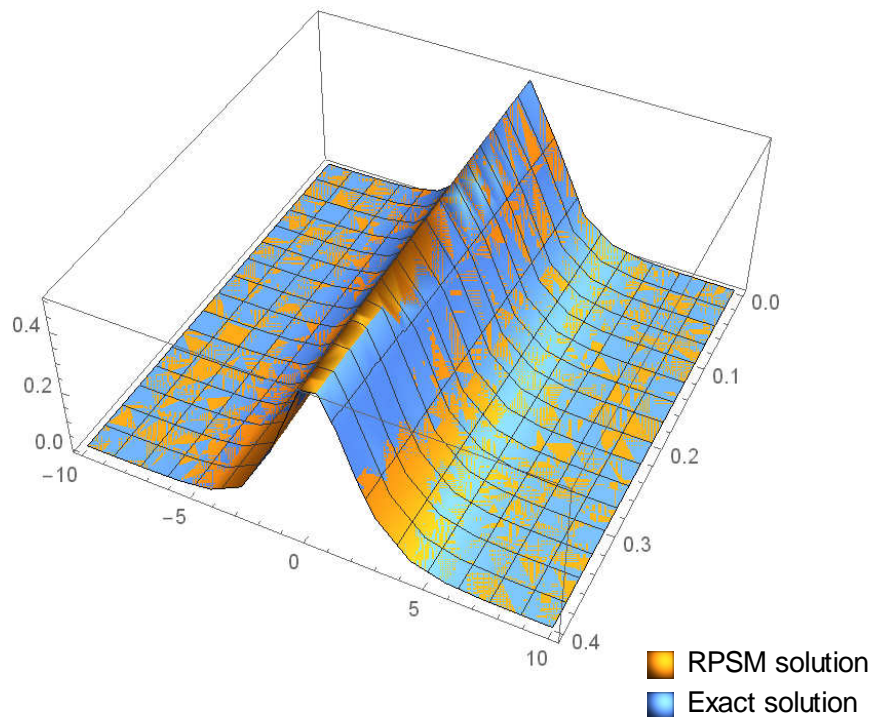


Figure 1. The surface graph of  $u_5(x, t)$  and exact solution of 3.1. Example.

Table 2. Comparison of numerical values of  $u_3(x, t)$  in 3.2. Example for  $x = 10$ .

$t$	$\alpha = 0.25$	$\alpha = 0.50$	$\alpha = 0.75$	$\alpha = 1.00$		
	$u_3(x, t)$	$u_3(x, t)$	$u_3(x, t)$	$u_3(x, t)$	Exact solution	Absolute error
0	9.07999E-5	9.07999E-5	9.07999E-5	9.07999E-5	9.07999E-5	0
0.1	1.99357E-4	1.34439E-4	110679E-4	1.00341E-4	1.00349E-4	7.95268E-9
0.2	2.36952E-4	1.60889E-4	127173E-4	1.10836E-4	1.10903E-4	6.68370E-8
0.3	2.66246E-4	1.85381E-4	143856E-4	1.22330E-4	1.22567E-4	2.36879E-7
0.4	2.91337E-4	2.09199E-4	161181E-4	1.34868E-4	1.35457E-4	5.89415E-7
0.5	3.13772E-4	2.32797E-4	179326E-4	1.48496E-4	1.49704E-4	1.20806E-6
0.6	3.34328E-4	2.56387E-4	198387E-4	1.63258E-4	1.65448E-4	2.18998E-6
0.7	3.53465E-4	2.80084E-4	218419E-4	1.79201E-4	1.82848E-4	3.64737E-6
0.8	3.71481E-4	3.03954E-4	239464E-4	1.96370E-4	2.02079E-4	5.70897E-6
0.9	3.88580E-4	3.28038E-4	261548E-4	2.14810E-4	2.23332E-4	8.52185E-6
1.0	4.04912E-4	3.52361E-4	284694E-4	2.34566E-4	2.46820E-4	1.22533E-5

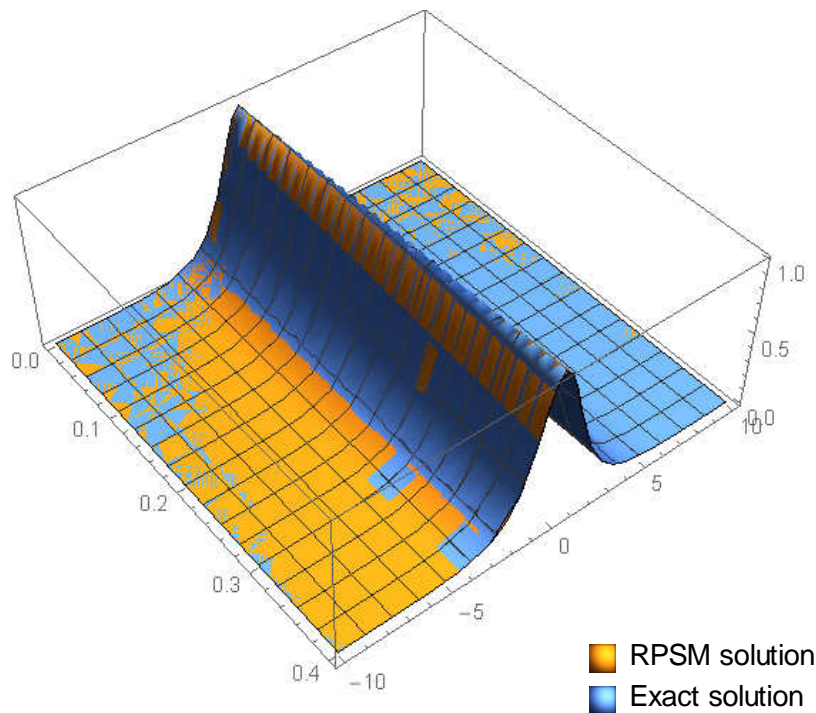


Figure 2. The surface graph of  $u_5(x, t)$  and exact solution of 3.2. Example.

#### 4. Conclusion

In this study, residual power series method was introduced to obtain approximate solutions for time-fractional Kortevge de Vries (KdV) and modified KdV partial differential equations. Numerical results and comparison with the exact solutions show that the present method is very powerful and reliable technique and producing highly approximate results. Comparing to other tecniques the method is very simple to apply without linearization, perturbation or discretization or any transformations. Also it is a good tool to use to calculate the approximate solutions of a wide range of fractional partial differential equations.

## References

- [1] Ray, S.S., and Bera, R.K., An approximate solution of a nonlinear fractional differential equation by Adomian decomposition method, **Applied Mathematics and Computation**, 167(1), 561-571, (2005).
- [2] Kexue, L., and Jigen, P., Laplace transform and fractional differential equations, **Applied Mathematics Letters**, 24(12), 2019-2023, (2011).
- [3] Zurigat, M., Momani, S., Odibat, Z., and Alawneh, A., The homotopy analysis method for handling systems of fractional differential equations, **Applied Mathematical Modelling**, 34(1), 24-35, (2010).
- [4] Yildirim, A., An algorithm for solving the fractional nonlinear Schrödinger equation by means of the homotopy perturbation method, **International Journal of Nonlinear Sciences and Numerical Simulation**, 10(4), 445-450, (2009).
- [5] Arikoglu, A., and Ozkol, I., Solution of fractional differential equations by using differential transform method, **Chaos, Solitons & Fractals**, 34(5), 1473-1481, (2007).
- [6] Şenol, M., and Dolapci, I.T., On the Perturbation–Iteration Algorithm for fractional differential equations, **Journal of King Saud University-Science**, 28(1), 69-74, (2016).
- [7] Kumar, A., Kumar, S., and Singh, M., Residual power series method for fractional Sharma-Tasso-Oleiver equation, **Communications in Numerical Analysis**, 1-10, (2016).
- [8] Jaradat, H.M., Al-Shara, S., Khan, Q.J., Alquran, M., and Al-Khaled, K., Analytical solution of time-fractional Drinfeld-Sokolov-Wilson system using residual power series method, **IAENG International Journal of Applied Mathematics**, 46(1), 64-70, (2016).
- [9] Alquran, M., Analytical solutions of fractional foam drainage equation by residual power series method, **Mathematical sciences**, 8(4), 153-160, (2015).
- [10] El-Ajou, A., Arqub, O.A., Zhou, Z.A., and Momani, S., New results on fractional power series: theories and applications, **Entropy**, 15(12), 5305-5323, (2013).
- [11] Ahmad, R.S., An analytical solution of the fractional Navier-Stokes equation by residual power series method, Zarqa University, Doctoral dissertation, 10-90, (2015).
- [12] Al Qurashi M.M., Korpınar, Z., Baleanu, D., and Inc, M., A new iterative algorithm on the time-fractional Fisher equation: Residual power series method, **Advances in Mechanical Engineering**, 9(9) 1–8, (2017).
- [13] Tchier, F., Inc, M., Korpınar, Z., and Baleanu, D., Solutions of the time fractional reaction–diffusion equations with residual power series method, **Advances in Mechanical Engineering**, 8(10) 1–10, (2016).
- [14] Inc, M., Korpınar, Z., Al Qurashi M.M., and Baleanu, D., A new method for approximate solutions of some nonlinear equations: Residual power series method, **Advances in Mechanical Engineering**, 8(4) 1–7, (2016).
- [15] Momani, S., Odibat, Z., and Alawneh, A., Variational iteration method for solving the space and time fractional KdV equation”, **Numerical Methods for Partial Differential Equations**, 24(1), 262-271, (2008).
- [16] Abdulaziz, O., Hashim, I., and Ismail, E.S., Approximate analytical solution to fractional modified KdV equations, **Mathematical and Computer Modelling**, 49(1-2), 136-145, (2009).

# Kesirli telegraf kısmi diferansiyel denklemlerin fark şeması metodu ile nümerik çözümü

**Mahmut MODANLI\***

*Harran Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi, Matematik Bölümü, Osmanbey Kampüsü, Şanlıurfa.*

*Geliş Tarihi (Recived Date): 01.12.2017  
Kabul Tarihi (Accepted Date): 28.02.2018*

## Özet

*Bu çalışmada, özellikle mühendislik, finans, fizik ve sismoloji gibi pek çok bilim dalında uygulamalara haiz başlangıç değer koşullarına sahip kesirli telegraf kısmi diferansiyel denklemi ele alındı. Caputo kesirli kısmi türevli denklemin tanımı vasıtasıyla ele alınan kesirli telegraf kısmi diferansiyel denkleminin sonlu farklardaki ifadesi oluşturuldu. Aynı şekilde, ele alınan denklemin abstract formu ifade edildi. Abstract formda verilen bu denklem için sonlu fark şemaları oluşturuldu. Hilbert uzayı üzerinde tanımlanan norma göre denklemin oluşturulan bu sonlu fark şemalar için kararlılık kestirimleri gösterildi. Kararlılık kestirimini ifade eden Teorem ispatıyla birlikte ifade edildi. Sonlu fark şeması metodu kullanılarak  $\alpha = 0.1, 0.5, 0.9$  un farklı değerleri için Caputo kesirli türevi vasıtası ile tanımlanan kesirli telegraf kısmi diferansiyel denkleminin nümerik çözümü elde edildi. Burada, kullanılan örnek problemlerin nümerik çözümleri Matlab programı kullanılarak oluşturuldu. Laplace metodu veya geleneksel metotlar yardımıyla elde edilen tam çözüm ile yaklaşık çözümler mukayese edilerek hata analizi yapıldı. Hata analizi tablosundan elde edilen çıkarsamaya göre önerilen metodun ne kadar etkili ve tutarlı olduğu gözlemlendi.*

**Anahtar kelimeler:** Kesirli telegraf kısmi diferansiyel denklem, kararlılık, fark şeması, hata analizi.

## Numerical solution of fractional telegraph partial differential equations by difference scheme method

### Abstract

*In this study, fractional telegraph partial differential equation with initial value condition having applications in physics, engineering, finance, seismology and other disciplines is discussed. By applying definition of Caputo fractional, difference scheme*

\* Mahmut MODANLI, mmodanli@harran.edu.tr, <https://orcid.org/0000-0002-7743-3512>

for fractional telegraph partial differential equation is obtained. The abstract form of the considered equation is also stated. The finite difference schemes of the abstract form for fractional telegraph partial differential equation are constructed. The stability estimates of this finite difference scheme is proved with respect to the norm defined on the Hilbert space. The proof of our main theorem determining the stability estimates is given in detail. By using difference scheme method defined by Caputo fractional derivative, numerical solution of fractional telegraph partial differential equation is obtained for different values of  $\alpha = 0.1, 0.5, 0.9$ . Numerical solutions of our example is tested by using Matlab programming. Error analysis was performed by comparing approximate solutions with exact solution obtained by Laplace or other traditional methods. It is obvious that the proposed method is effective and consistent according to error analysis.

**Keywords:** Fractional telegraph partial differential equation, stability, difference schemes, error analysis.

## 1. Giriş

Kesirli diferansiyel denklemler mühendislik, finans, fizik ve sismoloji gibi bilim dallarında pek çok uygulamalara sahiptir [1-3]. Bu diferansiyel denklemler zaman ve uzay değişkenlerine göre çözülebilir [4-6]. Kesirli diferansiyel denklemlerin nümerik çözümleri için farklı metotlar vardır. Matris metodu kullanılarak zaman kesirli adveksiyon dağılım denkleminin karalılığı ve yakınsaklığı çalışıldı [7]. [8] de zaman kesirli diferansiyel difüzyon denklemin yaklaşık çözümü theta metodu yardımıyla hesaplandı. Srivastava, Awasthi ve Tamsir zamana bağlı kesirli mertebeden Caputo hiperbolik telegraf denkleminin nümerik sonuçlarını RDTM (Reduced Differential Transform Method) metoduyla buldu [9]. Ashryalyev ve Dal sonlu fark ve iterasyon metotlarını kullanarak  $\alpha = 1/2$  için kesirli hiperbolik kısmi diferansiyel denkleminin Neumann koşuluna bağlı yaklaşık çözümünü çalıştı [10]. [11] de değişken mertebeden kesirli diferansiyel denklemlerin çözümleri verildi. [12] de Üç boyutlu kesirli evrim denklemleri için geriye doğru Euler dönüşümlü yön bindirme fark şeması metodu kullanıldı. [13] de Neumann sınır koşullarıyla kesirli difüzyon denklemlerinin nümerik çözümleri sonlu fark metoduyla hesaplandı. [14] referansında kesirli adi diferansiyel denklemlerin yaklaşık çözümü sonlu fark metoduyla elde edildi. Son olarak, ikinci mertebeden kısmi diferansiyel denklemlerin nümerik çözümü sonlu fark ve reproducing kernel metotlarıyla yapıldı [15].

Bu çalışmada,

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{\partial^2 u(t,x)}{\partial t^2} + \frac{\partial^\alpha u(t,x)}{\partial t^\alpha} - \frac{(a(x)u_x(t,x))}{\partial x} + u(t,x) = f(t,x), \\ 0 < x < L, \quad 0 < t < T, \quad 0 \leq \alpha < 1, \\ u(0,x) = r(x), \quad \frac{\partial}{\partial t} u(0,x) = g(x), \quad 0 \leq t \leq T, \\ u(t, X_L) = u(t, X_R) = 0, \quad X_L \leq x \leq X_R \end{array} \right. \quad (1)$$



değişken katsayılı kesirli telegraf kısmi diferansiyel denkleminin fark şeması metoduyla nümerik çözümü yapıldı. Değişken katsayılı bu denkleme hem bu metodun ilk olarak uygulanması hemde  $\alpha$  nın farklı değerleri için yaklaşık çözümlerinin bulunması bu çalışmayı farklı kılar.

Şimdi kesirli analizin bazı temel tanımlarını verelim.

**1.1. Tanım** Gamma fonksiyonu bütün  $z \in R$  için

$$\Gamma(z) = \int_0^{\infty} e^{-t} t^{z-1} dt \quad (2)$$

ile tanımlanır.

**1.2. Tanım** Zamana bağlı  $\alpha$  ıncı dereceden  $D_t^\alpha u(t, x)$  Caputo kesirli türevi  $n - 1 < \alpha < n$  için

$$D_t^\alpha u(t, x) = \frac{\partial^\alpha u(t, x)}{\partial t^\alpha} = \frac{1}{\Gamma(n-\alpha)} \int_0^t \frac{1}{(t-p)^{\alpha-n+1}} \frac{\partial^\alpha u(p, x)}{\partial p^\alpha} dp \quad (3)$$

ve  $\alpha = n \in N$  için

$$D_t^\alpha u(t, x) = \frac{\partial^\alpha u(t, x)}{\partial t^\alpha} = \frac{\partial^n u(t, x)}{\partial t^n}$$

olarak tanımlanır.

## 2. Fark şeması metodunun kurulması ve kararlılığı

[16] referansındaki metot kullanılarak (1) denklemini

$$\begin{cases} u''(t) + D_t^\alpha u(t) + Au(t) = f(t), & 0 < t < T, \\ u(0) = \varphi, \quad u'(0) = \Psi, & 0 \leq t \leq T \end{cases} \quad (4)$$

formunda yazılabilir. Burada,  $f(t) = f(t, x)$ ,  $a(x) \geq a > 0$  belirli fonksiyonlardır ve  $A, H = L_2[0, T]$  Hilbert uzayında

$$Au(x) = -\frac{(a(x)u_x)}{\partial x} + u(x)$$

ile

$$D(A) = \{u(x): u(x), u_x(x), (a(x)u_x)_x \in H = L_2[0, T], u(0) = u(T) = 0\}$$

bölgesinde tanımlanan bir self-adjoint pozitif operatördür.

$x$  eksenini için  $h = \frac{L}{M}$  ve  $y$  eksenini için  $\tau = \frac{T}{N}$  düzgün aralıkları verilsin. Bu takdirde,  $n = 1, 2, \dots, M$  için  $x_n = X_L + nh$ , ve  $k = 1, 2, \dots, N$  için  $t_k = k\tau$  dir. (3) formülünün hesaplanması için birinci dereceden fark şeması yaklaşımı

$$D_\tau^\alpha u_k \cong s_{\alpha, \tau} \sum_{j=1}^k w_j^{(\alpha)} (u_{k-j+1} - u_{k-j}) \quad (5)$$

dir. Burada  $s_{\alpha, \tau} = \frac{\tau^{-\alpha}}{\Gamma(2-\alpha)}$  ve  $w_j^{(\alpha)} = (j)^{1-\alpha} - (j-1)^{1-\alpha}$  dir. [17] makalesinde metot kullanılırsa (5) denklemini

$$\frac{\partial^\alpha u(t_k, x_n)}{\partial t^\alpha} = s_{\alpha, \tau} [w_1 u_n^k - w_k u_n^0 + \sum_{j=1}^{k-1} (w_{k-j+1}^{(\alpha)} - w_{k-j}^{(\alpha)}) u_n^j] \quad (6)$$

olarak yazılabilir. (4) denklemini için birinci dereceden fark şeması ve (5) formülü kullanılırsa

$$\begin{cases} \frac{u_{k+1} - 2u_k + u_{k-1}}{\tau^2} + D_\tau^\alpha u_k + Au_k = f_k, \\ f_k = f(t_k), t_k = k\tau, 1 \leq k \leq N-1, \\ u_0 = \varphi, \frac{u_1 - u_0}{\tau} = \Psi, \end{cases} \quad (7)$$

denklemini bulunur. Bu denklem

$$\left(\frac{1}{\tau^2}\right) u_{k-1} - \left(\frac{2}{\tau^2} - A\right) u_k + \left(\frac{1}{\tau^2}\right) u_{k+1} = F_k \quad (8)$$

olarak yeniden yazılabilir. Burada  $F_k = f_k - D_\tau^\alpha u_k$  dir.

(8) probleminin bir çözüme sahip olduğu ve aşağıdaki formülün sağlandığı [18] den bilinmektedir.

$$u_k = \frac{R\tilde{R}(R^{k-1} - \tilde{R}^{k-1})}{\tilde{R} - R} u_0 + \frac{\tilde{R}^k - R^k}{\tilde{R} - R} u_1 + \sum_{m=1}^k \frac{\tau^2 R \tilde{R}}{(\tilde{R} - R)} (\tilde{R}^{k-1} - R^{k-1}) F_m \quad (9)$$

burada

$$R = \frac{2 - \tau^2 A + \tau^2 A^{1/2} B^{1/2}}{2}, \quad \tilde{R} = \frac{2 - \tau^2 A - \tau^2 A^{1/2} B^{1/2}}{2}$$

dir. Burada  $B = A - \frac{4}{\tau^2}$  dir.

$$R_1 = \frac{(I-R)^2}{\tilde{R}-R}, R_2 = -\frac{(I-\tilde{R})^2}{\tilde{R}-R}, R_3 = \frac{\tilde{R}-I}{\tilde{R}-R}, R_4 = \frac{I-R}{\tilde{R}-R}, R_5 = R\tau^2 \frac{\tilde{R}-I}{\tilde{R}-R}, R_6 = -\tilde{R}\tau^2 \frac{R-I}{\tilde{R}-R}$$

dir.

**2.1. Lemma** Aşağıdaki eşitsizlikler doğrudur.

- i)  $\|R\|_H \leq 1, \|\tilde{R}\|_H \leq 1,$
- ii)  $\|R_1\|_H \leq M(\tau), \|R_2\|_H \leq M(\tau),$
- iii)  $\|R_3\|_H \leq M(\tau), \|R_4\|_H \leq M(\tau),$
- iv)  $\|R_5\|_H \leq M(\tau), \|R_6\|_H \leq M(\tau).$

Burada  $M, \tau$  ya bağlı bir sayıdır. Lemma'nın ispatı

$$c(\tau) = \frac{R + \tilde{R}}{2} = 1 - \frac{A\tau^2}{2},$$

$$s(\tau) = B^{-1/2} \frac{R - \tilde{R}}{2i} = \frac{A\tau^2}{2i}$$

denklemleri ve bu denklemlerden de elde edilen

$$R = c(\tau) + iB^{\frac{1}{2}}s(\tau), \quad \tilde{R} = c(\tau) - iB^{\frac{1}{2}}s(\tau)$$

formülleri kullanılarak kolayca yapılabilir.

(7) fark şeması denkleminin kararlılığı ile ilgili aşağıdaki teoremi verelim.

**2.1. Teorem**  $A \geq \frac{4}{\tau^2}$  şartının sağlandığını kabul edelim. Bu durumda birinci mertebeden (7) doğruluk fark şeması denklemini için aşağıdaki kararlılık kestirimleri sağlanır.

$$\max_{1 \leq k \leq N} \left\| \frac{u_{k+1} - 2u_k + u_{k-1}}{\tau^2} \right\|_H + \max_{1 \leq k \leq N} \|Au_k\|_H \tag{10}$$

$$\leq M \left[ \|\varphi\|_H + \|\Psi\|_H + \|f_1\|_H + \max_{1 \leq k \leq N} \left\| \frac{f_{k+1} - f_k}{\tau} \right\|_H \right].$$

Burada  $M, 1 \leq k \leq N$  için  $\varphi, \Psi, f_1$  ve  $\tau$  ya bağlı olmayan bir sayıdır.

**İspat.**

$u_1 = \varphi + \tau\Psi$  olduğu göz önüne alınıp (9) denkleminde yerine yazılırsa

$$u_k = \frac{(1-R)R^{k-1} - \tilde{R}^{k-1}(1-\tilde{R})}{\tilde{R}-R} \varphi + \tau \frac{\tilde{R}^k - R^k}{\tilde{R}-R} \Psi + \frac{\tilde{R}^{k-1} - R^{k-1}}{(\tilde{R}-R)} \tau^2 f_1 \tag{11}$$

$$+ \tau^2 \sum_{m=2}^k \frac{R\tilde{R}}{(\tilde{R}-R)} (\tilde{R}^{k-1} - R^{k-1}) f_m - \sum_{m=1}^k \frac{\tau^2 R\tilde{R}}{(\tilde{R}-R)} (\tilde{R}^{k-1} - R^{k-1}) D_\tau^\alpha u_m$$

elde edilir. (11) formülünden  $u_{k-j+1}$  ve  $u_{k-j}$  değerleri bulunup (5) formülünde yerine yazılırsa

$$\begin{aligned}
 D_\tau^\alpha u_k &= \sum_{j=1}^k s_{\alpha,\tau} w_j^{(\alpha)} [(R_1 R^{k-j} + R_2 \tilde{R}^{k-j})\varphi + (R_3 \tilde{R}^{k-j} + R_4 R^{k-j})\Psi \\
 &+ (R_5 R^{j-1} + R_6 \tilde{R}^{j-1})f_1 + \sum_{m=1}^{j-1} (R_5 \tilde{R}^{j-m-1} + R_6 R^{j-m-1})(f_{m+1} - f_m) \\
 &- \sum_{m=1}^j (R_5 R^{j-m} + R_6 \tilde{R}^{j-m})D_\tau^\alpha u_m]
 \end{aligned} \tag{12}$$

bulunur. (12) denkleminde

$$\begin{aligned}
 \|D_\tau^\alpha u_k\|_H &\leq \sum_{j=1}^k s_{\alpha,\tau} w_j^{(\alpha)} [(\|R_1\|_{H \rightarrow H} \|R^{k-j}\|_{H \rightarrow H} + \|R_2\|_{H \rightarrow H} \|\tilde{R}^{k-j}\|_{H \rightarrow H})\|\varphi\|_H \\
 &+ (\|R_3\|_{H \rightarrow H} \|\tilde{R}^{k-j}\|_{H \rightarrow H} + \|R_4\|_{H \rightarrow H} \|R^{k-j}\|_{H \rightarrow H})\|\Psi\|_H + (\|R_3\|_{H \rightarrow H} \|\tilde{R}^{k-j}\|_{H \rightarrow H} \\
 &+ (\|R_5\|_{H \rightarrow H} \|R^{j-1}\|_{H \rightarrow H} + \|R_6\|_{H \rightarrow H} \|\tilde{R}^{j-1}\|_{H \rightarrow H})\|f_1\|_H \\
 &+ \tau \sum_{m=1}^{j-1} (\|R_5\|_{H \rightarrow H} \|\tilde{R}^{j-m-1}\|_{H \rightarrow H} + \|R_6\|_{H \rightarrow H} \|R^{j-m-1}\|_{H \rightarrow H})\|f_{m+1} - f_m\|_H \\
 &+ \tau \sum_{m=1}^j (\|R_5\|_{H \rightarrow H} \|R^{j-m}\|_{H \rightarrow H} + \|R_6\|_{H \rightarrow H} \|\tilde{R}^{j-m}\|_{H \rightarrow H})\|D_\tau^\alpha u_m\|_H]
 \end{aligned}$$

elde edilir. Buradan da

$$\begin{aligned}
 \|D_\tau^\alpha u_k\|_H &\leq \frac{\tau^{-\alpha}}{\Gamma(2-\alpha)} \sum_{j=1}^k w_j^{(\alpha)} [\|\varphi\|_H + \|\Psi\|_H + \|f_1\|_H + \sum_{m=1}^{j-1} \|f_{m+1} - f_m\|_H \\
 &+ \tau \underbrace{\max}_{1 \leq k \leq N} \|D_\tau^\alpha u_k\|_H] M
 \end{aligned} \tag{13}$$

yazılabilir. İntegral eşitsizlik özelliği kullanılarak

$$\underbrace{\max}_{1 \leq k \leq N} \|D_\tau^\alpha u_k\|_H \leq M[\|\varphi\|_H + \|\Psi\|_H + \|f_1\|_H + \underbrace{\max}_{1 \leq k \leq N-1} \left\| \frac{f_{k+1} - f_k}{\tau} \right\|_H] \tag{14}$$

ve

$$\left\| \sum_{m=1}^k D_\tau^\alpha u_m \right\|_H \leq M[\|\varphi\|_H + \|\Psi\|_H + \|f_1\|_H + \underbrace{\max}_{1 \leq k \leq N-1} \left\| \frac{f_{k+1} - f_k}{\tau} \right\|_H] \tag{15}$$

bulunur. Üçgen eşitsizliği özelliğinden

$$\left\| \frac{u_{k+1} - 2u_k + u_{k-1}}{\tau^2} + Au_k \right\|_H \leq M[\|\varphi\|_H + \|\Psi\|_H + \|f_1\|_H + \underbrace{\max}_{1 \leq k \leq N-1} \left\| \frac{f_{k+1} - f_k}{\tau} \right\|_H] \tag{16}$$

yazılabilir.

(16) denkleminde de

$$\max_{1 \leq k \leq N} \left\| \frac{u_{k+1} - 2u_k + u_{k-1}}{\tau^2} \right\|_H \leq M [\|\varphi\|_H + \|\Psi\|_H + \|f_1\|_H + \max_{1 \leq k \leq N-1} \left\| \frac{f_{k+1} - f_k}{\tau} \right\|_H] \quad (17)$$

elde edilir.

(10), (13) ve (14) formülleri kullanılarak

$$\max_{1 \leq k \leq N} \|u_k\|_H \leq M [\|\varphi\|_H + \|\Psi\|_H + \|f_1\|_H + \max_{1 \leq k \leq N-1} \left\| \frac{f_{k+1} - f_k}{\tau} \right\|_H]$$

olduğu görülür.

(14), (16) ve (17) kestirimleri kullanılarak (10) kestiriminin doğru olduğu görülür.

### 3. Nümerik uygulamalar

Giriş bölümünde verilen (1) değişken katsayılı kesirli telegraf denkleminde  $a(x) = x^2$  alınıp bu denklemde Cauchy-Euler dönüşümü uygulanırsa sabit katsayılı kesirli telegraf denkleminde elde edilir. Şimdi kesirli telegraf kısmi diferansiyel denkleminin nümerik sonuçlarını görmek için aşağıdaki örneği araştıralım.

#### 3.1. Örnek

$$\begin{cases} \frac{\partial^2 u(t,x)}{\partial t^2} + \frac{\partial^\alpha u(t,x)}{\partial t^\alpha} - \frac{\partial^2 u(t,x)}{\partial x^2} - \frac{\partial u(t,x)}{\partial x} + u(t,x) = f(t,x), \\ f(t,x) = \left( 6t + 6 \frac{t^{3-\alpha}}{\Gamma(4-\alpha)} + 2(t^3 + 1) \right) \sin x - (t^3 + 1) \cos x, \\ 0 < x < \pi, 0 < t < 1, 0 \leq \alpha < 1, \\ u(0,x) = \sin x, \frac{\partial}{\partial t} u(0,x) = 0, 0 \leq t \leq 1, \\ u(t,0) = u(t,\pi) = 0, 0 \leq x \leq \pi \end{cases} \quad (18)$$

denkleminin veriliyor. (18) denkleminin tam çözümünün  $0 \leq \alpha < 1$  aralığındaki bütün  $\alpha$  değerleri için

$$u(t,x) = (t^3 + 1) \sin x$$

olduğu [19] referansındaki yöntem ve Laplace metodu kullanılarak bulunabilir.

Bu son denklem için fark şeması

$$\left\{ \begin{array}{l}
\frac{u_n^{k+1} - 2u_n^k + u_n^{k-1}}{\tau^2} + S_{\alpha, \tau} \sum_{j=1}^k w_j^{(\alpha)} (u_n^{k-j+1} - u_n^{k-j}) \\
- \frac{u_{n+1}^k - 2u_n^k + u_{n-1}^k}{h^2} - \frac{u_{n+1}^k - u_{n-1}^k}{2h} + u_n^k = f_n^k, \\
f_n^k = f(t_k, x_n) = \left( 6t_k + 6 \frac{t_k^{3-\alpha}}{\Gamma(4-\alpha)} + 2(t_k^3 + 1) \right) \sin x - (t_k^3 + 1) \cos x_n, \\
1 \leq k \leq N - 1, \quad 1 \leq n \leq M - 1, \\
u_n^0 = \sin x_n, \quad \frac{u_n^1 - u_n^0}{\tau} = 0, \quad 0 \leq n \leq N, \\
u_0^k = u_M^k = 0, \quad 0 \leq k \leq M,
\end{array} \right. \quad (19)$$

şeklindedir. Bu problemi çözmek için Modifiye Gauss Eliminasyon metodu uygulandı. Birinci mertebeden doğruluk fark şeması uygulanarak  $N = M = 40, 80, 160$  için Tablo 1. elde edildi.  $u(t, x)$  tam çözümü ve  $u(t_k, x_n)$  nümerik çözüm olmak üzere,

$$E_M^N = \max_{1 \leq k \leq N-1, 1 \leq n \leq M-1} |u(t_k, x_n) - u_n^k|$$

formülü kullanılarak nümerik hesaplamalar bulundu. Bulunan bu nümerik sonuçlar aşağıdaki tabloda verilmiştir.

Tablo 1. (19) denkleminin hata analizi.

$\alpha$	$N = M = 40$	$N = M = 80$	$N = M = 160$
0.1	0.0224	0.0114	0.0058
0.5	0.0223	0.0118	0.0061
0.9	0.0119	0.0066	0.0036

#### 4. Sonuçlar ve tartışma

Bu çalışmada, Caputo tipi değişken katsayılı kesirli telegraf denklemi ele alındı. Kesirli telegraf denklemi için fark şemaları oluşturuldu. Bulunan bu fark şemaları için kararlılık kestirimleri yapıldı. Değişken katsayılı kesirli telegraf denklemi Cauchy-Euler Metodu yardımıyla sabit katsayılı kesirli telegraf denkleme dönüştürülerek fark şeması metodu kullanılarak nümerik sonuçları bulundu. Matlab programı yardımıyla bulunan bu nümerik sonuçlar tam çözümle karşılaştırılarak hata analizi yapıldı. Aynı çalışma Riemann-Liouville tipindeki kesirli telegraf kısmi diferansiyel denklemler için de yapılabilir.

## Kaynaklar

- [1] Celik, C. ve Duman M., Crank-Nicholson method for the fractional equation with the Riezs fractional derivative, **Journal of computational physics**, 231, 1743-1750, (2012).
- [2] Gorial, I.I., Numerical methods for fractional reaction-dispersion equation with Riesz space fractional derivative, **Engineering. and Techology Journal**, 29, 709-715, (2011).
- [3] Jafari, H., Gejii, V.D., Solving linear and nonlinear fractional diffusion and wave equations by adomian decomposition, **Applied Mathematics and Computation**, 180,488-497, (2006).
- [4] Karatay, I., Bayramoglu, S.R. ve Sahin, A., Implicit difference approximation for the time fractional heat equation with the nonlocal condition, **Applied Numerical Mathematics**, 61, 1281-1288, (2011).
- [5] Su, L., Wang, W. ve Yang, Z., Finite difference approximations for the fractional advection-diffusion equation, **Physics Letters A.**, 373, 4405-4408, (2009).
- [6] Tadjeran, C., Meerschaert, M. M. ve Scheffler, H. P., A Second-order Accurate Numerical Approximation for the Fractional Diffusion Equation, **Journal of Computational Physics**, 213, 205-213, (2006).
- [7] Karatay, I., Kale, N. ve Bayramoglu Erguner, S. R., Stability and Convergence of a Finite Partial Diferential Equations by Matrix Method, **International Mathematical Forum**, 9, 1757-1765, (2014).
- [8] Aslefallah, M., Rostamy, D. ve Hosseinkhani, K., Solving time-fractional differential diffusion equation by theta method, **International Journal of Applied Mathematics and Mechanics**, 2, 1-8, (2014).
- [9] Srivastava, V.K., Awasthi, M K. ve Tamsir, M., RDTM solution of Caputo time fractional-order hyperbolic telegraph equation, **AIP advances**, 3, 032142, 1-11, (2013).
- [10] Ashyralyev, A. ve Dal, F., Finite Difference and Iteration Methods for Fractional Hyperbolic Partial Differential Equations with the Neumann Condition, **Discrete Dynamics in Nature and Society**, 2012, 1-15, ( 2012).
- [11] Akgul, A., Inc, M. ve Baleanu, D., On solutions of variable-order fractional differential equations, **An International Journal of Optimization and Control: Theories & Applications**, 7(1), 112-116, (2017).
- [12] Chen, H., Xu, D., Cao, J. ve Zhou, J., A backward Euler alternating direction implicit difference scheme for the three-dimensional fractional evolution equation, **Numerical Methods for Partial Differential Equation**, (2017).
- [13] Szekeres, B. ve Izsák, F., A finite difference method for fractional diffusion equations with Neumann boundary conditions, **Open Mathematics**, 13(1), pp. -. Retrieved 21 Feb. (2018), from doi:10.1515/math-2015-0056.
- [14] Changpin, L. ve Fanhai, Z., The Finite Difference Methods for Fractional Ordinary Differential Equations, **Numerical Functional Analysis and Optimization**, 34, 2, 149-179, (2013).
- [15] Modanli, M. ve Akgul, A., On solutions to the second-order partial differential equations by two accurate methods, **Numerical Methods for Partial Differential Equations**, 1-15, (2017).
- [16] Ashyralyev, A. ve Modanli, M., An operator method for telegraph partial differential and difference equations, **Boundary Value Problems**, 2015(1), 1-17, (2015).

- [17] Karatay, I., Bayramoglu, S.R. ve Sahin, A., A new difference scheme for time fractional heat equation based on the Crank-Nicholson method, **Fractional Calculus and Applied Analysis**, 16, 892-910, (2013).
- [18] Ashyralyev, A. ve Sobolevskii, P.E., New Difference Schemes for Partial Differential Equations, **Birkhauser, Verlag, Basel, Boston, Berlin**, (2004).
- [19] Kumar, S., A new analytical modelling for fractional telegraph equation via Laplace transform, **Applied Mathematical Modelling**, 38, 3154-3163, (2014).



# MATLAB/Simulink ile tek-makinalı sonsuz-baralı bir güç sisteminin kararlılık analizi

Serdar EKİNCİ<sup>1,\*</sup>, Baran HEKİMOĞLU<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Batman Üniversitesi Müh.-Mim. Fak. Bilgisayar Müh. Böl., Batı Raman Kampüsü, Batman.

<sup>2</sup>Batman Üniversitesi Müh.-Mim. Fak. Elektrik-Elektronik Müh., Batı Raman Kampüsü, Batman.

Geliş Tarihi (Received Date): 16.10.2017

Kabul Tarihi (Accepted Date): 24.03.2018

## Özet

Bu makalede tek-makinalı sonsuz-baralı (TMSB) bir güç sisteminin elektromekanik salınımlarının küçük-ışaret analizini ve geçici hal kararlılık analizini öğretmek için bir eğitim aracı sunuldu. İlgili araç dinamik ve doğrusal olmayan sistemlerin modellenmesi, analizi ve simülasyonu için güçlü bir yazılım paketi olan MATLAB/Simulink ortamında geliştirilmiştir. Geliştirilen MATLAB/Simulink tabanlı programın en belirgin özellikleri kullanım basitliği, esneklik ile kolay anlaşılır ve kolayca değiştirilebilen çok iyi yapılandırılmış kodlardır. Simülasyon sonuçları, geliştirilen programın elektrik güç sistemi kararlılık çalışmaları için güçlü ve elverişli bir araç olduğunu göstermiştir. Bununla birlikte, geliştirilen program öğrenciler ile araştırmacıların açısız kararlılık olgusunu anlaması için çok yararlıdır.

**Anahtar kelimeler:** MATLAB, Simulink, güç sistemi kararlılığı, güç sistemi modellemesi, eğitimsel araç.

## Stability analysis of a single-machine infinite-bus power system with MATLAB/Simulink

### Abstract

An educational tool for teaching small-signal analysis of electromechanical oscillations and transient stability analysis of a single-machine infinite-bus (SMIB) power system is presented in this paper. The corresponding tool has been developed within the environment of MATLAB/Simulink, which is a potent software package for modeling, analysis and simulating dynamical and nonlinear systems. The most prominent features of the developed MATLAB/Simulink-based program are simplicity of use, flexibility, and

\* Serdar EKİNCİ, serdar.ekinci@batman.edu.tr, <http://orcid.org/0000-0002-7673-2553>

Baran HEKİMOĞLU, baran.hekimoglu@batman.edu.tr, <http://orcid.org/0000-0002-1839-025X>

*very well-structured code, which is easy to understand and can be easily modified. Simulation results have demonstrated that the developed program is a powerful and favorable tool for electric power system stability studies. In addition, the developed program is very helpful to understand the angle stability phenomena for students and researchers.*

**Keywords:** *MATLAB, Simulink, power system stability, power system modeling, educational tool.*

## 1. Giriş

Elektrik güç sistemlerinin en önemli ve en karmaşık çalışma konularından biri kararlılıktır. Güç sisteminin elektromekanik dinamik davranışı üzerindeki arızaların etkisini araştıran kararlılık çalışmaları geçici hal ve sürekli hal kararlılığı olmak üzere iki ana gruba ayrılır [1]. Sürekli hal kararlılığı ya da diğer adıyla küçük işaret kararlılığı, güç sisteminin küçük bozulmalar altında senkronizmayı koruma yeteneği olarak tanımlanır. Geçici hal kararlılığı ise büyük arızaya maruz kalan güç sisteminin senkronizasyonda kalma yeteneğidir. İletim sistemlerindeki arızalar, ani yük değişimleri, üretim birimlerinin kaybı, önemli iletim hatlarının devre dışı kalması ve hat anahtarlamaları büyük arıza örnekleri arasında sayılmaktadır [1, 2]. Bu tür arızalarda sistem cevabı, generatör rotor açıları, yük akışları, bara gerilimleri ve diğer sistem değişkenlerinin büyük sapmalarına yol açar. Sürekli hal kararlılığı yalnızca başlangıç çalışma koşullarının bir fonksiyonu olmasına rağmen, geçici hal kararlılığı ise başlangıç çalışma koşulları ve bozucu etkilerin toplamından oluşan bir fonksiyondur. Ayrıca, geçici hal kararlılığı çalışmaları büyük arızaları içerir ve sistem denklemlerini doğrusal hale getirmesine izin vermez. Bu sayılan vasıflar nedeniyle, geçici hal kararlılık analizi önemli ölçüde karmaşıktır [3]. Düşünülen farklı bozucu etkiler (büyük arıza) için tekrarlı analizlerin yapılması gereklidir. Geçici hal kararlılık analizi çalışmalarında sıklıkla rastlanılan bozucu etkiler çeşitli kısa devrelerdir. Bunların dışında, bağlı makinanın maksimum hızlanmasına sebep olduğu için generatör barasındaki üç fazlı kısa devre en ciddi arıza türü sayılmaktadır. [1, 2].

Güç sistemleri analizi, dinamiği ve kontrolü gibi çalışma alanlarında üstün performans sergileyen ve yüksek seviyeli program dillerinden olan MATLAB, MATHEMATICA ve MODELICA son yirmi yıldır araştırmacılar ve öğrenciler tarafından sıkça kullanılmaktadır [4]. Ancak araştırma ve eğitim alanlarında kullanıcı tercihlerinden dolayı MATLAB açık ara öndedir. MATLAB program dilinin en göze çarpan özellikleri ise matris tabanlı programlanması, mükemmel grafik çizim yetilerine sahip olması ve kontrol şeması tasarımını gayet kolaylaştıran bir grafik ortamı olan Simulink programını barındırmasıdır [1, 3].

MATLAB ile uyumlu çalışan ve çok önemli görsel bir yazılım ortamı olan Simulink dinamik ve doğrusal olmayan sistemlerin modellenmesinde, tasarımında ve simülasyonunda kullanılır. Simulink kütüphanesinde bulunan ön tanımlı bloklar sayesinde sürekli ve ayrık sistemlerin modellerini basitçe inşa eder ve simülasyon sonuçlarını osiloskop ile görüntüler. Simulink programının kullanımı, başta matematik ve mühendislik dalları olmak üzere ve aynı zamanda güç sistemleri alanlarında çok hızlı şekilde artmaktadır [5-11].

Bu makalenin ana amacı, matematiksel temele dayalı, tek-makinalı sonsuz-baralı (TMSB) bir güç sisteminde kararlılık analizi yapabildiğini, ayrıca eğitim alanında da kullanılabilen MATLAB/Simulink tabanlı yeni bir paket program geliştirmektir. Tasarlanan program vasıtasıyla TMSB bir güç sisteminin başlangıç koşulları elde edilerek doğrusallaştırılmış sistemin öz-değer analizi ve zaman bölgesi simülasyonları kolaylıkla yapılabilir. Programın genişletilebilir olma özelliğini kanıtlamak açısından kontrolsüz sisteme güç sistemi kararlı kılıcısı (PSS) da ilave edilmiştir.

## 2. TMSB güç sistemi

Sonsuz bir baraya bağlı tek makinalı güç sisteminin diferansiyel-cebirsal doğrusal olmayan modeli genel olarak aşağıdaki şekilde tanımlanır [12].

$$\begin{aligned} \dot{x} &= f(x, y, u) \\ 0 &= g(x, y) \end{aligned} \quad (1)$$

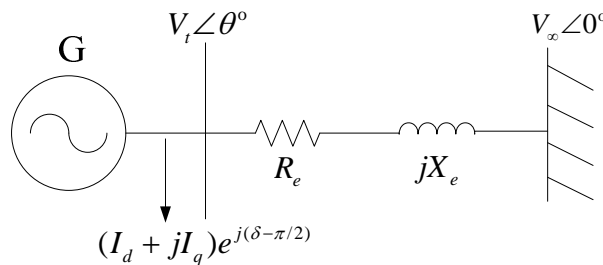
burada  $x$  durum vektörü ve  $y$  cebirsel değişkenler vektörüdür.  $f$  diferansiyel denklemlerden ve  $g$  stator cebirsel ve şebeke denklemlerinden oluşur.  $x^o$ ,  $y^o$  ve  $u^o$  çalışma noktaları alınmak suretiyle  $x = x^o + \Delta x$ ,  $y = y^o + \Delta y$  ve  $u = u^o + \Delta u$  bozucu işarete maruz kalmış değişkenler olarak alınsın. Böylece (1) denklemi doğrusallaştırılırsa,

$$\begin{aligned} \Delta \dot{x} &= A\Delta x + B\Delta y + E\Delta u \\ 0 &= C\Delta x + D\Delta y \end{aligned} \quad (2)$$

elde edilmiş olur.

### 2.1. Temel denklemler

Sonsuz baraya bir  $X_e$  dış reaktans ve  $R_e$  direnci vasıtasıyla bağlı tek makinalı sistemin şematik gösterimi Şekil 1’de verilmiştir. Generatör barasında yerel yükün olmadığı varsayımı yapılmıştır. Uyarma eklenmemiş akı-sönümlü modele ilişkin senkron makinanın diferansiyel ve cebirsel denklemleri aşağıda verildiği gibi ifade edilir [12]:



Şekil 1. Tek-makinalı sonsuz-baralı sistem.

### 2.1.1. Diferansiyel denklemler

$$\dot{E}'_q = -\frac{1}{T'_{do}}(E'_q + (X'_d - X_d)I_d - E_{fd}) \quad (3)$$

$$\dot{\delta} = \omega - \omega_s \quad (4)$$

$$\dot{\omega} = \frac{\omega_s}{2H} \left[ T_m - (E'_q I_q + (X_q - X'_d)I_d I_q + D(\omega - \omega_s)) \right] \quad (5)$$

Yukarıdaki denklemlerde  $\delta$  rotor açılmal konumu,  $\omega$  rotor açılmal hızı,  $\omega_s$  senkron açılmal hızı,  $V_\infty$  sonsuz bara gerilimi,  $V_t$  generatör uç gerilimi,  $H$  senkron generatör atalet sabiti,  $D$  sönüm katsayısı,  $E_{fd}$  uyarma gerilimi,  $T'_{do}$   $d$ -ekseni geçici zaman sabiti,  $E'_q$   $q$ -ekseni geçici gerilimi,  $X_d$  ve  $X_q$   $d$ -ekseni ve  $q$ -ekseni senkron reaktans bileşenleri,  $X'_d$   $d$ -ekseni geçici reaktansı,  $I_d$  ve  $I_q$   $d$ -ekseni ve  $q$ -ekseni endüvi akımları ve  $T_m$  mekanik güç girişi olarak tanımlanmaktadır.

### 2.1.2. Stator cebirsel denklemleri

$$V_t \sin(\delta - \theta) + R_s I_d - X_q I_q = 0 \quad (6)$$

$$E'_q - V_t \cos(\delta - \theta) - R_s I_d - X'_d I_d = 0 \quad (7)$$

$R_s = 0$  (stator direnci) olduğu varsayımı yapılarak ve generatör uç geriliminin büyüklüğü  $V_t$  olarak tanımlanırsa, önceki iki denklem aşağıdaki şekilde indirgenir.

$$X_q I_q - V_t \sin(\delta - \theta) = 0 \quad (8)$$

$$E'_q - V_t \cos(\delta - \theta) - X'_d I_d = 0 \quad (9)$$

$(V_d + jV_q)e^{j(\delta - \pi/2)} = V_t e^{j\theta}$  eşitliğinden  $V_d = V_t \sin(\delta - \theta)$  ve  $V_q = V_t \cos(\delta - \theta)$  olarak bulunur.  $V_d$  ve  $V_q$  (8) ve (9) nolu denklemlerde yerine koyulursa, stator cebirsel denklemleri,

$$X_q I_q - V_d = 0 \quad (10)$$

$$E'_q - V_q - X'_d I_d = 0 \quad (11)$$

şeklinde olur.

### 2.1.3. Şebeke denklemleri

Sonsuz barada sıfır faz açısı olduğu kabul edilerek şebeke denklemi yazılırsa:

$$I_G e^{j\gamma} = (I_d + jI_q) e^{j(\delta-\pi/2)} = \frac{(V_d + jV_q) e^{j(\delta-\pi/2)} - V_\infty \angle 0^\circ}{R_e + jX_e} \quad (12)$$

Çapraz çarpmadan sonra gerçekte ve sanal kısımlar ayrıldığında;

$$R_e I_d - X_e I_q = V_d - V_\infty \sin \delta \quad (13)$$

$$X_e I_d + R_e I_q = V_q - V_\infty \cos \delta \quad (14)$$

denklemleri elde edilir. Böylece tek makinalı sonsuz baralı sistem için (3)–(5) diferansiyel denklemlerini ve (10), (11), (13), (14) cebirsel denklemlerini bulmuş olduk.

## 2.2. Doğrusallaştırma işlemi ve $K_1$ – $K_6$ sabitlerinin türetilmesi

Adım 1: (10) ve (11) stator cebirsel denklemleri doğrusal hale getirilerek matris formda yazılırsa:

$$\begin{bmatrix} \Delta V_d \\ \Delta V_q \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 & X_q \\ -X'_d & 0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \Delta I_d \\ \Delta I_q \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} 0 \\ \Delta E'_q \end{bmatrix} \quad (15)$$

Adım 2: (13) ve (14) yük-akışı denklemleri doğrusal hale getirilerek matris formda yazılırsa:

$$\begin{bmatrix} \Delta V_d \\ \Delta V_q \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} R_e & -X_e \\ X_e & R_e \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \Delta I_d \\ \Delta I_q \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} V_\infty \cos \delta^\circ \\ -V_\infty \sin \delta^\circ \end{bmatrix} \Delta \delta \quad (16)$$

Adım 3: (15) ve (16) denklemlerin sağ tarafları eşitlenip basitleştirilirse,

$$\begin{bmatrix} R_e & -(X_e + X_q) \\ (X_e + X'_d) & R_e \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \Delta I_d \\ \Delta I_q \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 \\ \Delta E'_q \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} -V_\infty \cos \delta^\circ \\ V_\infty \sin \delta^\circ \end{bmatrix} \Delta \delta \quad (17)$$

Ayrıca  $2 \times 2$ 'lik bir matrisin tersi özelliğinden,

$$\begin{bmatrix} R_e & -(X_e + X_q) \\ (X_e + X'_d) & R_e \end{bmatrix}^{-1} = \frac{1}{\Delta} \begin{bmatrix} R_e & (X_e + X_q) \\ -(X_e + X'_d) & R_e \end{bmatrix} \quad (18)$$

Yukarıdaki denklemdeki  $\Delta$  determinantı  $\Delta = R_e^2 + (X_e + X_q)(X_e + X'_d)$  olarak verilebilir. (17) denklemindeki  $\Delta I_d$  ve  $\Delta I_q$  basitleştirme işlemlerinden sonra matris formda aşağıdaki gibi elde edilir.

$$\begin{bmatrix} \Delta I_d \\ \Delta I_q \end{bmatrix} = \frac{1}{\Delta} \begin{bmatrix} (X_e + X_q) & -R_e V_\infty \cos \delta^\circ + V_\infty \sin \delta^\circ (X_e + X_q) \\ R_e & R_e V_\infty \sin \delta^\circ + V_\infty \cos \delta^\circ (X_e + X'_d) \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \Delta E'_q \\ \Delta \delta \end{bmatrix} \quad (19)$$

Adım 4: Bu adımda (3)–(5) diferansiyel denklemleri doğrusallaştırılır.  $v=\omega/\omega_s$  normalize edilmiş frekans olarak tanımlansın. Böylece doğrusal hale getirilmiş diferansiyel denklemler matris formda aşağıda verildiği gibi olur.

$$\begin{bmatrix} \Delta \dot{E}'_q \\ \Delta \dot{\delta} \\ \Delta \dot{v} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} -\frac{1}{T'_{do}} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \omega_s \\ -\frac{I'_q}{2H} & 0 & -\frac{D\omega_s}{2H} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \Delta E'_q \\ \Delta \delta \\ \Delta v \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} -\frac{(X_d - X'_d)}{T'_{do}} & 0 \\ 0 & 0 \\ \frac{I'_q(X'_d - X_q)}{2H} & \frac{I'_d(X'_d - X_q) - E'_{qo}}{2H} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \Delta I_d \\ \Delta I_q \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} \frac{1}{T'_{do}} & 0 \\ 0 & 0 \\ 0 & \frac{1}{2H} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \Delta E_{fd} \\ \Delta T_m \end{bmatrix} \quad (20)$$

Adım 5: Bu adımda doğrusallaştırılmış denklemler  $K$  sabit terimleriyle ifade edilir. (19) denkleminde bulunan  $\Delta I_d$  ve  $\Delta I_q$  (20) denkleminde yerine koyulursa,

$$\Delta \dot{E}'_q = -\frac{1}{K_3 T'_{do}} \Delta E'_q - \frac{K_4}{T'_{do}} \Delta \delta + \frac{1}{T'_{do}} \Delta E_{fd} \quad (21)$$

$$\Delta \dot{\delta} = \omega_s \Delta v \quad (22)$$

$$\Delta \dot{v} = -\frac{K_2}{2H} \Delta E'_q - \frac{K_1}{2H} \Delta \delta - \frac{D\omega_s}{2H} \Delta v + \frac{1}{2H} \Delta T_m \quad (23)$$

Yukarıdaki (21)–(23) denklemlerinde,

$$\frac{1}{K_3} = 1 + \frac{(X_d - X'_d)(X_q + X_e)}{\Delta} \quad (24)$$

$$K_4 = \frac{V_\infty (X_d - X'_d)}{\Delta} [(X_q + X_e) \sin \delta^\circ - R_e \cos \delta^\circ] \quad (25)$$

$$K_2 = \frac{1}{\Delta} [I'_q \Delta - I'_q (X'_d - X_q)(X_q + X_e) - R_e (X'_d - X_q) I'_d + R_e E'_{qo}] \quad (26)$$

$$K_1 = -\frac{1}{\Delta} [I'_q V_\infty (X'_d - X_q) \{(X_q + X_e) \sin \delta^\circ - R_e \cos \delta^\circ\} + V_\infty \{(X'_d - X_q) I'_d - E'_{qo}\} \{(X'_d + X_e) \cos \delta^\circ + R_e \sin \delta^\circ\}] \quad (27)$$

Adım 6: Generatör uç geriliminin doğrusallaştırılması aşağıdaki gibidir:

$$V_t^2 = V_d^2 + V_q^2 \quad (28)$$

(28) denklemi doğrusallaştırılırsa,

$$2V_t^o \Delta V_t = 2V_d^o \Delta V_d + 2V_q^o \Delta V_q \quad (29)$$

Böylece son denklem,

$$\Delta V_t = \frac{V_d^o}{V_t^o} \Delta V_d + \frac{V_q^o}{V_t^o} \Delta V_q \quad (30)$$

olur. (19) denklemini (15) denkleminde yerine yazarsak,

$$\begin{bmatrix} \Delta V_d \\ \Delta V_q \end{bmatrix} = \frac{1}{\Delta} \begin{bmatrix} X_q R_e & X_q (R_e V_\infty \sin \delta^o + (X_e + X'_d) V_\infty \cos \delta^o) \\ -X'_d (X_e + X_q) & -X'_d (-R_e V_\infty \cos \delta^o + (X_e + X_q) V_\infty \sin \delta^o) \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \Delta E'_q \\ \Delta \delta \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} 0 \\ \Delta E'_q \end{bmatrix} \quad (31)$$

elde edilir. Son olarak (31) denklemini (30) denkleminde yerine yazarsak aşağıdaki denklem bulunur.

$$\Delta V_t = K_5 \Delta \delta + K_6 \Delta E'_q \quad (32)$$

Son denklemdeki  $K_5$  ve  $K_6$  sabitleri ise,

$$K_5 = \frac{1}{\Delta} \left\{ \frac{V_d^o}{V_t^o} X_q \left[ R_e V_\infty \sin \delta^o + (X_e + X'_d) V_\infty \cos \delta^o \right] + \frac{V_q^o}{V_t^o} X'_d \left[ R_e V_\infty \cos \delta^o - (X_e + X_q) V_\infty \sin \delta^o \right] \right\} \quad (33)$$

$$K_6 = \frac{1}{\Delta} \left\{ \frac{V_d^o}{V_t^o} X_q R_e - \frac{V_q^o}{V_t^o} X'_d (X_e + X_q) \right\} + \frac{V_q^o}{V_t^o} \quad (34)$$

Yerel düşük-frekanslı salınım çalışmaları için türetilen  $K_1$ – $K_6$  sabitleri Heffron-Philips ve daha sonraları DeMello-Concordia tarafından geliştirilmiştir [12, 13].

### 2.3. Senkronizasyon ve sönüm momentleri

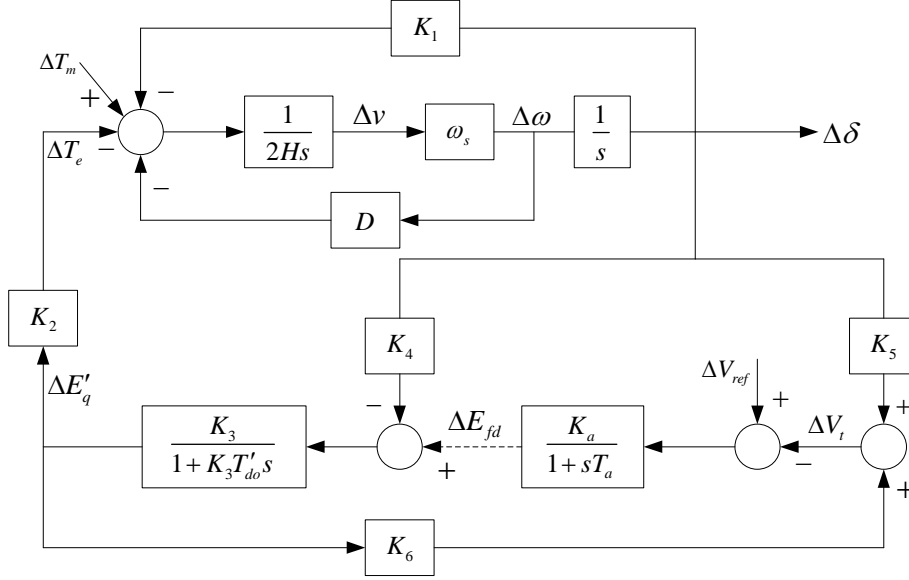
Şekil 1'deki tek-makinalı sonsuz-baralı sisteme durum-uzay denklemini aşağıda verilen hızlı uyarma ilave edilirse [12],

$$T_a \dot{E}_{fd} = -E_{fd} + K_a (V_{ref} - V_t) \quad (35)$$

Yukarıdaki denklemde  $T_a$  uyarma zaman sabiti,  $K_a$  uyarma kazancı ve  $V_{ref}$  referans gerilimini göstermektedir. Son denklem doğrusal hale getirilirse,

$$T_a \Delta \dot{E}'_{fd} = -\Delta E'_{fd} + K_a (\Delta V_{ref} - \Delta V_t) \quad (36)$$

Böylece (21)–(23) makine diferansiyel denklemlerini, (36) uyarma denklemini ve (32) cebirsel denklemini blok diyagram formunda Şekil 2’de gösterildiği şekilde yerine yerleştirilir. Şekilde  $\nu$  normalize edilmiş frekans ve  $\omega$  (rad/s) de gösterilmiştir.



Şekil 2. Doğrusallaştırılmış TMSB sistemin blok diyagramı (Noktalı kısım uyarmayı gösterir).

#### 2.4. Durum uzayı modeli kullanılarak küçük işaret kararlılık analizi

Senkron makinanın durum uzayı gösterimi (21)–(23) denklemleri matris formda birlikte yazılınca elde edilir.  $\Delta T_m=0$  varsayımı yapılarak, uyarma ilavesiz TMSB sistemin durum uzayı modeli aşağıda verildiği biçimdedir [13].

$$\begin{bmatrix} \Delta \dot{E}'_q \\ \Delta \dot{\delta} \\ \Delta \dot{\nu} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} -\frac{1}{K_3 T'_{do}} & -\frac{K_4}{T'_{do}} & 0 \\ 0 & 0 & \omega_s \\ -\frac{K_2}{2H} & -\frac{K_1}{2H} & -\frac{D\omega_s}{2H} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \Delta E'_q \\ \Delta \delta \\ \Delta \nu \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} \frac{1}{T'_{do}} \\ 0 \\ 0 \end{bmatrix} \Delta E'_{fd} \quad (37)$$

Yukarıdaki denklemde  $\Delta E'_{fd}$  alan gerilimindeki pertürbasyondür. Uyarma olmadığında makinanın manuel kontrolde olduğu söylenir. Matrisin genellikle 1–3 Hz arasındaki elektromekanik moda karşılık gelen bir çift kompleks özdeğeri ve akı-sönümlü moda karşılık gelen bir negatif gerçek özdeğeri vardır. Uyarma olmadığında (diğer bir deyişle  $K_a=0$  olduğunda) Şekil 2’deki blok diyagramda üç çevrim mevcuttur. Üsteki iki çevrim kompleks özdeğer çiftine karşılık gelen moment-açı çevrimleri olarak adlandırılır ve  $K_4$  yoluyla  $\Delta E'_q$ ’e bağlı olan alttaki çevrim ise gerçek özdeğer içindir. Alt çevrim pozitif geri-beslemeye katkı sağlar ve bunun sonucu olarak moment-açı özdeğerleri sol-yarı düzleme ve negatif gerçek özdeğer ise sağ-yarı düzleme hareket etme eğiliminde olurlar [13].



Uyarma sisteminin etkisini irdelemek için basitleştirilmiş gösterim vasıtasıyla uyarma eklersek, durum uzayı denklemi  $\Delta E_{fd}$  bir durum değişkeni yapılarak değişecektir. (32) denklemindeki  $\Delta V_t$  (36) denkleminde yerine yazılırsa aşağıdaki sonuç elde edilir.

$$\begin{aligned} \Delta \dot{E}_{fd} &= -\frac{1}{T_a} \Delta E_{fd} + \frac{K_a}{T_a} (\Delta V_{ref} - \Delta V_t) \\ &= -\frac{1}{T_a} \Delta E_{fd} + \frac{K_a}{T_a} \Delta V_{ref} - \frac{K_a K_5}{T_a} \Delta \delta - \frac{K_a K_6}{T_a} \Delta E'_q \end{aligned} \quad (38)$$

Uyarma ilave bir negatif gerçektek özdeğer oluşturur. Şekil 2 için tüm durum uzayı modeli (39)'deki gibi olur.

$$\begin{bmatrix} \Delta \dot{E}'_q \\ \Delta \dot{\delta} \\ \Delta \dot{v} \\ \Delta \dot{E}_{fd} \end{bmatrix} = \underbrace{\begin{bmatrix} -\frac{1}{K_3 T'_{do}} & -\frac{K_4}{T'_{do}} & 0 & \frac{1}{T'_{do}} \\ 0 & 0 & \omega_s & 0 \\ -\frac{K_2}{2H} & -\frac{K_1}{2H} & -\frac{D\omega_s}{2H} & 0 \\ -\frac{K_a K_6}{T_a} & -\frac{K_a K_5}{T_a} & 0 & -\frac{1}{T_a} \end{bmatrix}}_{A_{exciter}} \begin{bmatrix} \Delta E'_q \\ \Delta \delta \\ \Delta v \\ \Delta E_{fd} \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \\ \frac{K_a}{T_a} \end{bmatrix} \Delta V_{ref} \quad (39)$$

### 2.5. Başlangıç koşullarının hesaplanması

TMSB sistemin akı-sönümlü modeli için durum değişkenlerin başlangıç koşulları (sürekli hal değerleri) sistematik şekilde aşağıdaki adımlar takip edilerek yapılır [12]. İşlemler yapılırken cebirsel ve durum değişkenlerdeki  $0$  üst indisi göz ardı edildi.

Adım 1:  $I_G e^{j\gamma} = \frac{V_t \angle \theta^o - V_\infty \angle 0^o}{R_e + jX_e}$ , den  $I_G$  ve  $\gamma$  hesaplanır.

Adım 2:  $V_t e^{j\theta} + (R_s + jX_q) I_G e^{j\gamma}$ , nın açısından  $\delta$  hesaplanır.

Adım 3:  $I_d + jI_q = I_G e^{j\gamma} e^{-j(\delta-\pi/2)}$  denkleminde yararlanılarak  $I_d = I_G \sin(\delta - \gamma)$  ve  $I_q = I_G \cos(\delta - \gamma)$  olarak hesaplanır.

Adım 4:  $V_d + jV_q = V_t e^{j\theta} e^{-j(\delta-\pi/2)}$  denkleminde yararlanılarak  $V_d = V_t \sin(\delta - \theta)$  ve  $V_q = V_t \cos(\delta - \theta)$  olarak hesaplanır.

Adım 5: (11) denkleminde  $E'_q = V_q + X'_d I_d$  olarak hesaplanır.

Adım 6: (3)–(5) ve (35) denklemlerindeki tüm türevler sıfıra eşitlenmek suretiyle

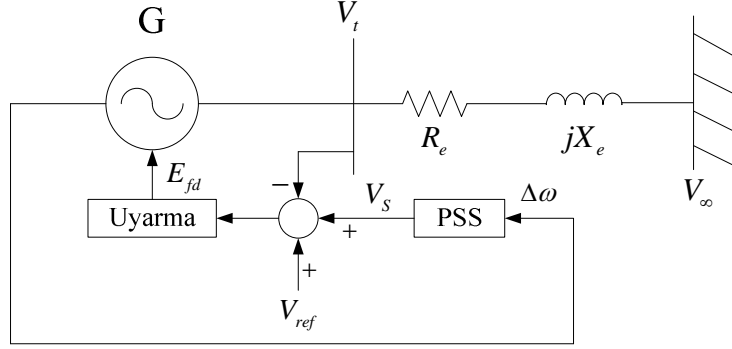
$$E_{fd} = E'_q + (X_d - X'_d) I_d, \quad V_{ref} = V_t + \frac{E_{fd}}{K_a}, \quad \omega_s = 2\pi f \quad \text{ve} \quad T_m = E'_q I_q + (X_q - X'_d) I_d I_q$$

olarak bulunur.

Bu adımlar yapılarak başlangıç değerlerin hesaplanması biter. Bu başlangıç değerleri küçük işaret kararlılık analizi ve geçici hal kararlılık çalışmalarında sistem koşullarını bilmemize olanak sağlar.

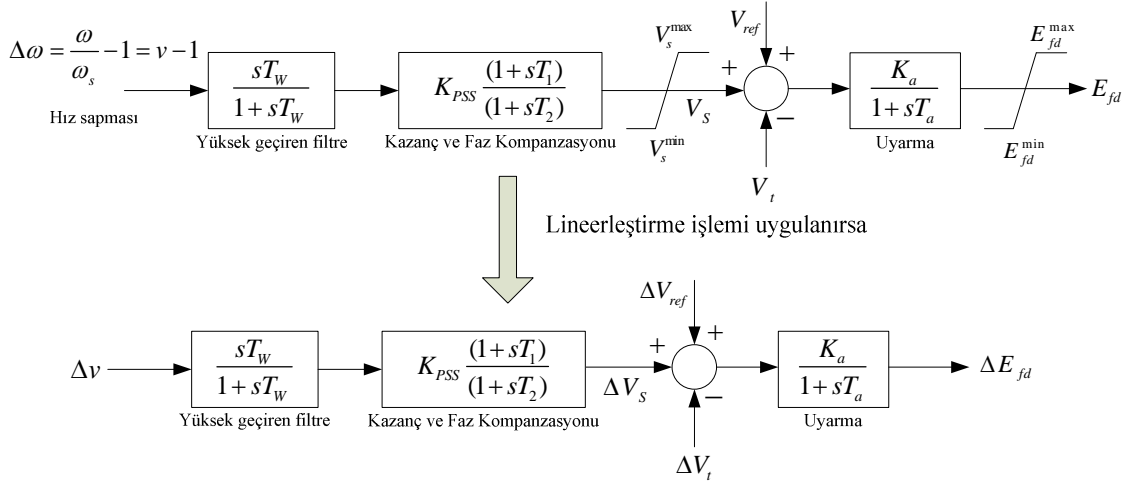
### 3. Güç sistemi kararlı kılıcılar

Çalışmanın bu kısmında, düşük-frekanslı salınımları sönmölemek maksadıyla kullanılan güç sistemi kararlı kılıcısı (PSS) tartışılacaktır. Şekil 3'te basit TMSB bir sistem gösterilmiştir. Bu sistemde küçük işaret salınımlarını iyileştirmek için bir PSS mevcuttur ve ayrıca makine hızı uyarma ile donatılmıştır.



Şekil 3. Uyarma ve PSS ilave edilmiş tek-makinalı sonsuz-baralılık sistemi.

PSS uyarmasını kontrol ederek generatör rotor salınımlarını bastırmak için bir çeşit elektrik-moment bileşeni üreten faz ilerlemeli-gerilemeli bir kompanseördür [3]. Basit yapısı ve uygulama kolaylığı özellikleri nedeniyle modern güç sistemi şebekelerinin vazgeçilmez tercihidir. Hız sapması girişli tek-aşamalı PSS'nin temel blok diyagramı Şekil 4'te verilmiştir. Şekil 4'te gösterilen güç sistemi kararlı kılıcısının kazanç  $K_{PSS}$ , yüksek geçiren filtre devre zaman sabiti  $T_w$  (kritik bir değer olmamakla beraber 1-20 s aralığındadır) ve faz kompanzasyonu zaman sabitleri ise  $T_1$  ve  $T_2$ 'dir [2, 12].



Şekil 4. Uyarma sistemi ve PSS için fonksiyonel blok diyagramı.

Temizleme bloku (yüksek geçiren filtre) ihmal edilerek PSS'den dolayı eklenen durum denklemi yazılıp doğrusal hale getirilirse aşağıdaki denklem elde edilir.

$$\begin{aligned}\Delta \dot{V}_s &= -\frac{1}{T_2} \Delta V_s + \frac{K_{PSS}}{T_2} \Delta v + \frac{K_{PSS} T_1}{T_2} \Delta \dot{v} \\ &= -\frac{1}{T_2} \Delta V_s + \left( \frac{K_{PSS}}{T_2} - \frac{K_{PSS} T_1}{T_2} \frac{D\omega_s}{2H} \right) \Delta v + \frac{K_{PSS} T_1}{T_2} \left( -\frac{K_2}{2H} \Delta E'_q - \frac{K_1}{2H} \Delta \delta \right)\end{aligned}\quad (40)$$

PSS ilave edilmesi durumunda üstteki (40) denklemi TMSB sistemin (39) genel denkleminde eklenirse elde edilecek  $A_{PSS}$  sistem matrisi (41) denkleminde görüldüğü biçimde olacaktır.

$$A_{PSS} = \begin{bmatrix} -\frac{1}{K_3 T'_{do}} & -\frac{K_4}{T'_{do}} & 0 & \frac{1}{T'_{do}} & 0 \\ 0 & 0 & \omega_s & 0 & 0 \\ -\frac{K_2}{2H} & -\frac{K_1}{2H} & -\frac{D\omega_s}{2H} & 0 & 0 \\ -\frac{K_a K_6}{T_a} & -\frac{K_a K_5}{T_a} & 0 & -\frac{1}{T_a} & \frac{K_a}{T_a} \\ -\frac{K_2 T_1}{T_2} \left( \frac{K_{PSS}}{2H} \right) & -\frac{K_1 T_1}{T_2} \left( \frac{K_{PSS}}{2H} \right) & \left( \frac{K_{PSS}}{T_2} - \frac{K_{PSS} T_1}{T_2} \frac{D\omega_s}{2H} \right) & 0 & -\frac{1}{T_2} \end{bmatrix}\quad (41)$$

#### 4. Eğitici programın tanıtılması ve test edilmesi

Bu çalışmada tek makinalı güç sisteminin kararlılık çalışmaları için kullanılması önerilen MATLAB/Simulink tabanlı paket programdaki tüm dosyalar ve özellikleri Tablo 1’de verilmiştir.

Tablo 1. Tasarlanan programdaki dosyalar ve işlevleri.

Dosya Adı	İşlevi
TMSB_veri.m	Örnek güç sisteminin verilerini içerir. Kullanıcı sistem parametrelerini değiştirebilir.
baslangic_kosullari.m	Başlangıç koşullarının hesaplanmasını sağlar.
kucuk_isaret_kararlilik_analizi.m	$K_1$ – $K_6$ katsayılarını, sistem matrisini ve özdeğerleri bulur.
rotor_acisi_cizimi.m, hiz_sapmasi_cizimi.m ve elektriksel_guc_cizimi.m	$\delta$ rotor açısı, $\Delta\omega$ rotor hız sapması ve $T_e$ elektriksel güç çıkışlarının zamana göre sistem cevaplarını çizdirir.
gecici_hal_kararlilik_analizi.mdl	Sistemin doğrusal olmayan modeli üzerinden zaman bölgesi simülasyonlarını yapar.

##### 4.1. Aydınlatıcı sistem örneği

TMSB güç sisteminin küçük işaret kararlılığı ve geçici hal kararlılığı olgularını daha iyi kavranabilmesi açısından nümerik bir örnek ele alındı. Şekil 3’teki güç sisteme ilişkin sistem verileri Tablo 2’de verilmiştir.

Tablo 2. İncelenen sisteme ilişkin sistem parametreleri.

İletim Hattı	$R_e = 0$ , $X_e = 0.5$ pu, $V_t \angle \theta = 1 \angle 15^\circ$ pu ve $V_\infty \angle 0^\circ = 1.05 \angle 0^\circ$ pu
Generatör	$H = 3.2$ s, $T'_{do} = 9.6$ s, $R_s = 0.0$ pu, $X_q = 2.1$ pu, $X_d = 2.5$ pu, $X'_d = 0.39$ pu, $D = 0$ , $f = 60$
Uyarma	$K_a = 400$ , $T_a = 0.2$ s
PSS	$K_{pss} = 0.5$ , $T_1 = 0.5$ s, $T_2 = 0.1$ s

Bu çalışmada ele alınan sistem [12]'den alınmış olup literatürde çok kullanılmaktadır. Örnek sisteme ilişkin MATLAB kodu Tablo 3'te gösterilmiştir.

Tablo 3. Örnek sistemin verilerine ilişkin MATLAB m-file.

TMSB_veri.m	
1	clc
2	clear all
3	format short
4	%% Sistem verileri
5	Xe = 0.5 ; Re = 0; Vt = 1; theta = 15*pi/180; V_inf = 1.05;
6	H = 3.2; Tdod = 9.6; Rs = 0; Xq = 2.1; Xd = 2.5; Xdd = 0.39;
7	D = 0; f = 60; ws = 2*pi*f;
8	Efd_max = 7; Efd_min = 0;
9	
10	% Arıza öncesi, esnası ve sonrası için reaktanslar
11	Xbf = (Xe); % arızadan önceki reaktans
12	Xdf = 0; % arıza esnasındaki reaktans
13	Xaf = (Xe); % arıza sonrası reaktans
14	
15	% Uyarma sistemi
16	Ka = 400; Ta = 0.2;
17	
18	% PSS parametreleri
19	Kpss = 0.5; T1= 0.5; T2= 0.1; Vs_max = 0.2; Vs_min = -0.2;
20	
21	%% Geçici hal kararlılık analizi için arıza bilgisinin girilmesi
22	t_pre=input('arıza öncesi süreyi giriniz:');
23	t_fault=input('arıza süresini giriniz:');

#### 4.2. MATLAB/Simulink tabanlı program ile başlangıç koşullarının hesaplanması

Bölüm 2.5'teki başlangıç koşullarının 6 adımda hesaplanması için gerekli MATLAB kodu Tablo 4'te verilmiştir. *baslangic\_kosullari.m* yardımıyla bulunan başlangıç koşulları Tablo 5'te listelenmiştir.

Tablo 4. Başlangıç koşullarının hesaplanmasına ilişkin MATLAB m-file.

<b>baslangic_kosullari.m</b>	
1	%% Akı sönümlü model için başlangıç koşullarının hesaplanması
2	Ig = abs((Vt*(cos(theta)+j*sin(theta)) - V_inf)/(Re+j*Xe))
3	gamma = angle((Vt*(cos(theta)+j*sin(theta)) - V_inf)/(Re+j*Xe))
4	del = angle(Vt*(cos(theta)+j*sin(theta)) + (Rs+j*Xq)*Ig*(cos(gamma)+j*sin(gamma)))
5	Id = Ig*sin(del - gamma)
6	Iq = Ig*cos(del - gamma)
7	Vd = Vt*sin(del-theta)
8	Vq = Vt*cos(del-theta)
9	Eqd = Vq + Xdd*Id
10	Efd = Eqd+(Xd-Xdd)*Id
11	Vref = Vt + Efd/Ka
12	Tm = Eqd*Iq+(Xq-Xdd)*Id*Iq

Tablo 5. TMSB sistemin başlangıç çalışma noktaları.

$I_G^o$	0.54426
$\gamma^o$	17.996
$\delta^o$	65.519
$I_d^o$	0.40142
$I_q^o$	0.36754
$V_d^o$	0.77183
$V_q^o$	0.63583
$E_q^{o'}$	0.79238
$E_{fd}^o$	1.6394
$V_{ref}^o$	1.0041
$T_m^o$	0.54352

#### 4.3. MATLAB/Simulink tabanlı program yardımı ile doğrusallaştırılmış sistemin özdeğer analizinin yapılması

TMSB örnek güç sisteminin küçük işaret kararlılık analizinin yapılabilmesi için oluşturulan MATLAB tabanlı dosya Tablo 6'da verilmiştir. İlgili *m-file* çalıştırılırsa,  $K_1$ – $K_6$  senkron generatör dinamik model katsayıları ile iki sisteme (uyarma dinamiği ve PSS içeren sistemler) ait sistem matrisleri ve özdeğerleri bulunur. Böylece dinamik model katsayıları  $K_1=0.9223$ ,  $K_2=1.0737$ ,  $K_3=0.2967$ ,  $K_4=2.2655$ ,  $K_5=0.0050$  ve  $K_6=0.3572$  olarak bulunur. Denklem (39)'daki yalnızca uyarma içeren sistemin (PSS'siz sistem)  $A_{exciter}$  matrisi,

$$A_{exciter} = \begin{bmatrix} -0.3511 & -0.2360 & 0 & 0.1042 \\ 0 & 0 & 376.9911 & 0 \\ -0.1678 & -0.1441 & 0 & 0 \\ -714.4124 & -10.0051 & 0 & -5 \end{bmatrix}$$

olarak bulunur. Denklem (41)'deki PSS'li sistemin  $A_{PSS}$  matrisi ise,

$$A_{PSS} = \begin{bmatrix} -0.3511 & -0.2360 & 0 & 0.1042 & 0 \\ 0 & 0 & 376.9911 & 0 & 0 \\ -0.1678 & -0.1441 & 0 & 0 & 0 \\ -714.4124 & -10.0051 & 0 & -5 & 2000 \\ -0.4194 & -0.3603 & 5 & 0 & -10 \end{bmatrix}$$

olarak bulunur.

Tablo 6. Küçük işaret kararlılık analizine ilişkin MATLAB m-file.

<b>kucuk_isaret_kararlilik_analizi.m</b>	
1	%% Tek makinalı sonsuz baralı güç sisteminin küçük işaret kararlılık incelenmesi
2	clc,
3	%% K1-K6 senkron generatör dinamik model katsayılarının bulunması
4	Delta = Re^2+(Xe+Xq)*(Xe+Xdd)
5	K1 = -(Iq*V_inf*(Xdd-Xq)*((Xq+Xe)*sin(del)-Re*cos(del))+...
6	V_inf*((Xdd-Xq)*Id-Eqd)*((Xdd+Xe)*cos(del)+Re*sin(del)))/Delta
7	K2 = (Iq*Delta-Iq*(Xdd-Xq)*(Xq+Xe)-Re*(Xdd-Xq)*Id+Re*Eqd)/Delta
8	K3 = 1/(1+((Xd-Xdd)*(Xq+Xe))/Delta)
9	K4 = (V_inf*(Xd-Xdd)/Delta)*((Xq+Xe)*sin(del)-Re*cos(del))
10	K5 = (Vd*Xq*(Re*V_inf*sin(del)+V_inf*cos(del)*(Xdd+Xe))+...
11	Vq*(Xdd*(Re*V_inf*cos(del)-V_inf*(Xq+Xe)*sin(del)))/(Vt*Delta)
12	K6 = ((Vd*Xq*Re-Vq*Xdd*(Xq+Xe))/Delta+Vq)/Vt
13	
14	%% Sistem matrisleri
15	% Uyarmalı sisteme ilişkin sistem matrisi
16	A_exciter = [-1/(K3*Tdod) -K4/Tdod 0 1/Tdod ;
17	0 0 ws 0 ;
18	-K2/(2*H) -K1/(2*H) -D*ws/(2*H) 0 ;
19	-Ka*K6/Ta -Ka*K5/Ta 0 -1/Ta ]
20	% Uyarma ve PSS ilaveli sisteme ilişkin sistem matrisi
21	A11 = A_exciter;
22	A12 = [0 0 0 Ka/Ta];
23	A21 = (Kpss/T2)*[-K2*T1/(2*H) -K1*T1/(2*H) 1-T1*D*ws/(2*H) 0];
24	A22 = -1/T2;
25	A_pss = [A11 A12; A21 A22]
26	
27	%% Özdeğerler ve sönüm oranları
28	disp('Uyarmalı sistemin özdeğerleri')
29	disp(eig(A_exciter))
30	disp('Uyarmalı sistemin sönüm oranları')
31	disp(-real(eig(A_exciter))./abs(eig(A_exciter)))
32	
33	disp('Uyarma ve PSS ilaveli sistemin özdeğerleri')
34	disp(eig(A_pss))
35	disp('Uyarma ve PSS ilaveli sistemin sönüm oranları')
36	disp(-real(eig(A_pss))./abs(eig(A_pss)))

Bu iki sistemin özdeğerleri ( $\lambda_i = \sigma_i \pm j\omega_i$ ) ve sönüm oranları ( $\zeta_i = -\sigma_i / \sqrt{\sigma_i^2 + \omega_i^2}$ ) Tablo 7'de verilmiştir.

Tablo 7. Sistem özdeğerleri ve sönüm oranları.

Sistem Türü	Özdeğerler	Sönüm Oranları
PSS'siz sistem	$\lambda_{1,2} = -0.0871 \pm j7.1139$	0.0122
	$\lambda_{3,4} = -2.5885 \pm j8.502$	0.2913
PSS'li sistem	$\lambda_{1,2} = -0.86026 \pm j7.0766$	0.1207
	$\lambda_{3,4} = -1.6327 \pm j8.5575$	0.1874
	$\lambda_5 = -10.365$	1

Tablo 7'den açıkça anlaşılacağı üzere, sistemin PSS'siz çalışması durumunda  $\lambda_{1,2}$  elektromekanik modu kötü sönümlüdür çünkü özdeğerlerin negatif gerçek kısmı küçüktür ve sönüm oranları da %1.22'dir. Bununla beraber sistemin PSS ilave edilerek çalışması durumunda  $\lambda_{1,2}$  özdeğerlerinin negatif gerçek kısmı daha solda yer alır ve sönüm oranları da %12.07 değeri alarak sistemin salınımlarını önemli ölçüde iyileştirir. Özdeğer analizi sonuçları, PSS cihazının eklenmesinin elektromekanik mod sönümünü iyileştirdiğini göstermektedir. Tüm bu sonuçlar elde edilirken paket programdaki *kucuk\_isaret\_kararlilik\_analizi.m* dosyasından yararlanılmıştır.

#### 4.4. Geçici hal kararlılık çalışmaları için Simulink tabanlı modelin oluşturulması

Bu bölüm çalışmanın en önemli eğitici tarafını oluşturan doğrusal olmayan TMSB güç sisteminin Simulink yardımıyla nasıl modelleneceğini detaylı ve anlaşılır bir biçimde göstermektedir. Genel olarak uyarma ve PSS ilaveli TMSB sistemin Simulink tabanlı model yapısı inşa edilirken kullanılacak diferansiyel ve cebirsel denklemleri toplu şekilde yeniden yazılırsa;

$$\dot{\delta} = \omega - \omega_s = \omega_s \Delta\omega \quad (42)$$

$$\dot{\omega} = \frac{\omega_s}{2H} [T_m - T_e - D(\omega - \omega_s)] \quad (43)$$

$$\dot{E}'_q = -\frac{1}{T'_{do}} (E'_q + (X_d - X'_d)I_d - E_{fd}) \quad (44)$$

$$\dot{E}_{fd} = \frac{1}{T_a} (-E_{fd} + K_a(V_{ref} - V_t + V_S)) \quad (45)$$

$$X_q I_q - V_d = 0 \quad (46)$$

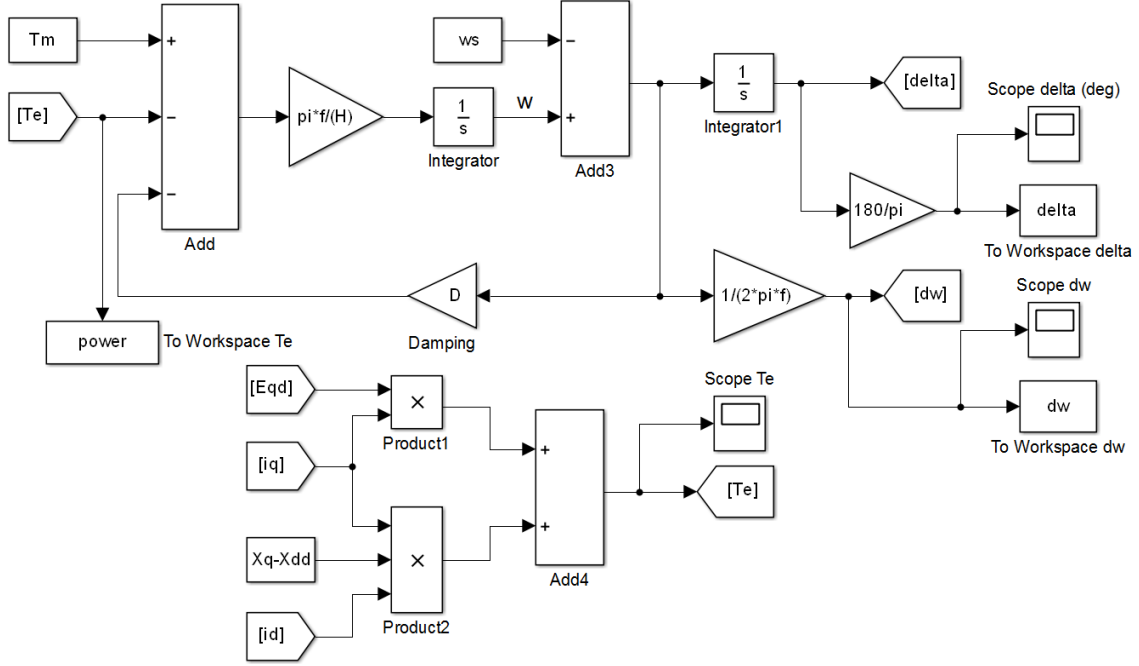
$$E'_q - V_q - X'_d I_d = 0 \quad (47)$$

$$R_e I_d - X_e I_q = V_d - V_\infty \sin \delta \quad (48)$$

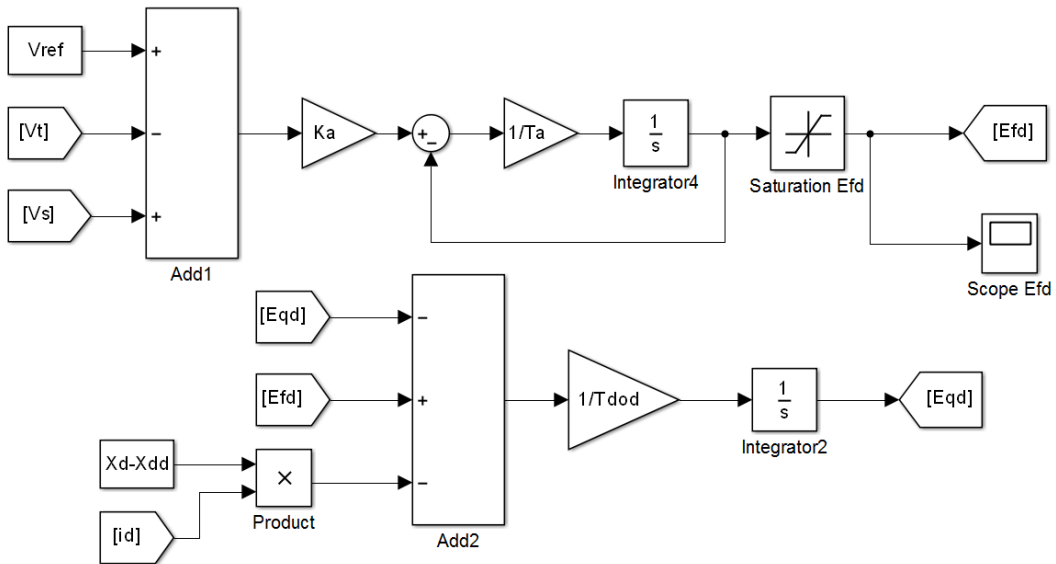
$$X_e I_d + R_e I_q = V_q - V_\infty \cos \delta \quad (49)$$

$$V_t = \sqrt{V_d^2 + V_q^2} \quad (50)$$

Şekil 5 ve 6 sırasıyla, (42)–(43) ile (44)–(45) diferansiyel denklemlerin Simulink ortamında modellenmesini göstermektedir. (42) denklemindeki  $\omega_s = 2\pi f$  ve (43) denklemindeki elektriksel güç  $T_e = E'_q I_q + (X_q - X'_d) I_d I_q$ 'dir. Şekil 5 ve 6'da toplam dört adet  $1/s$  bloku mevcuttur ve içlerine başlangıç koşulları eklenmiştir.



Şekil 5. Simulink bloklarla (42) ve (43) diferansiyel denklemlerinin modellenmesi.



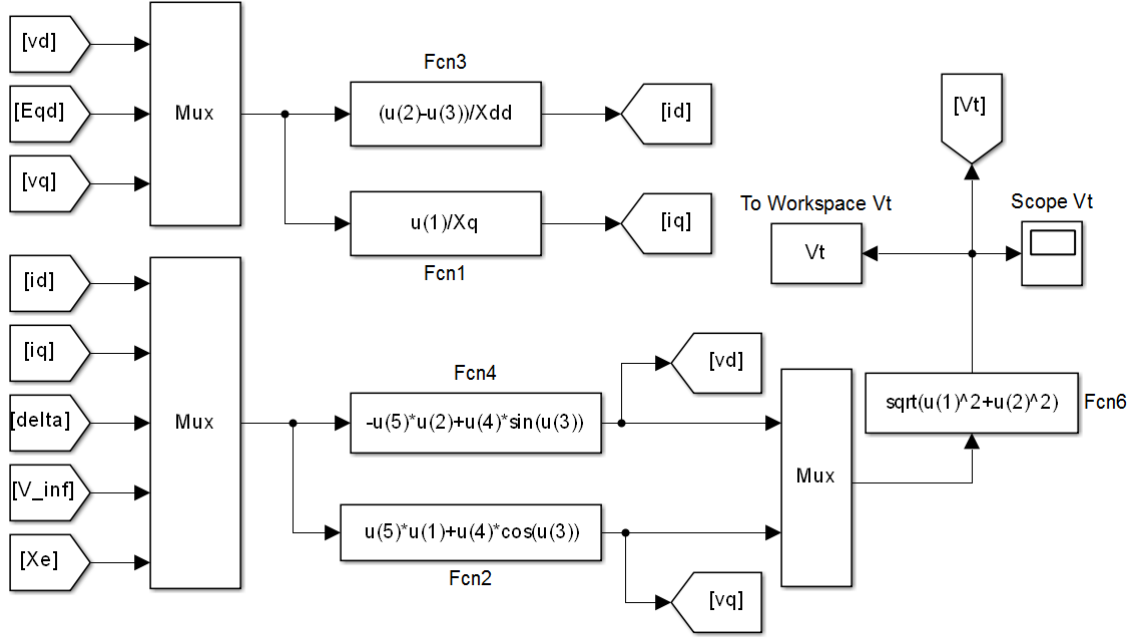
Şekil 6. Simulink bloklarla (44) ve (45) diferansiyel denklemlerinin modellenmesi.

(46) ile (47) denklemleri stator cebirsel denklemlerini; (48) ile (49) denklemleri şebeke denklemlerini ve (50) denklemini ise generatör uç gerilim büyüklüğü denklemini

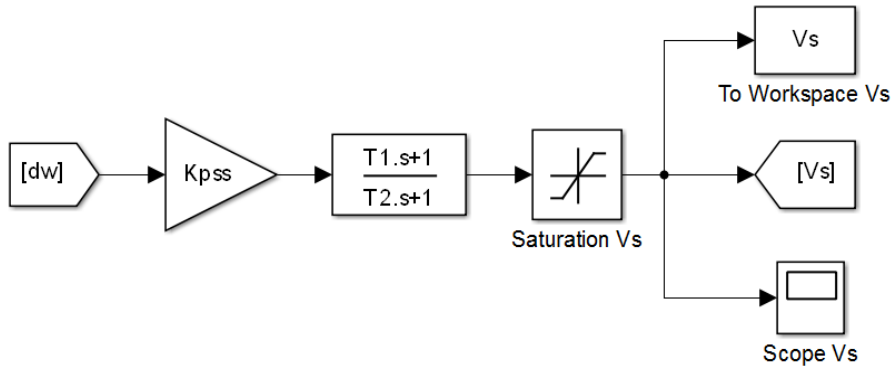


göstermekte olup, bu beş denkleme ilişkin Simulink tabanlı model Şekil 7’de gösterilmiştir. Şebeke denklemlerindeki  $R_e$  direnci ihmal edilmiştir.

Tek makinalı güç sistemlerinin kararlılık analizleri için tasarlanan programın genişletilebilme özelliğini kullanarak sisteme PSS eklentisi yapılabilir. Blok diyagramı Şekil 4’te verilen PSS’nin Simulink modeli Şekil 8’de verilmiştir. PSS’nin temizleme bloku ihmal edilmiştir.



Şekil 7. Simulink bloklarla (46)–(50) cebirsel denklemlerinin modellenmesi.

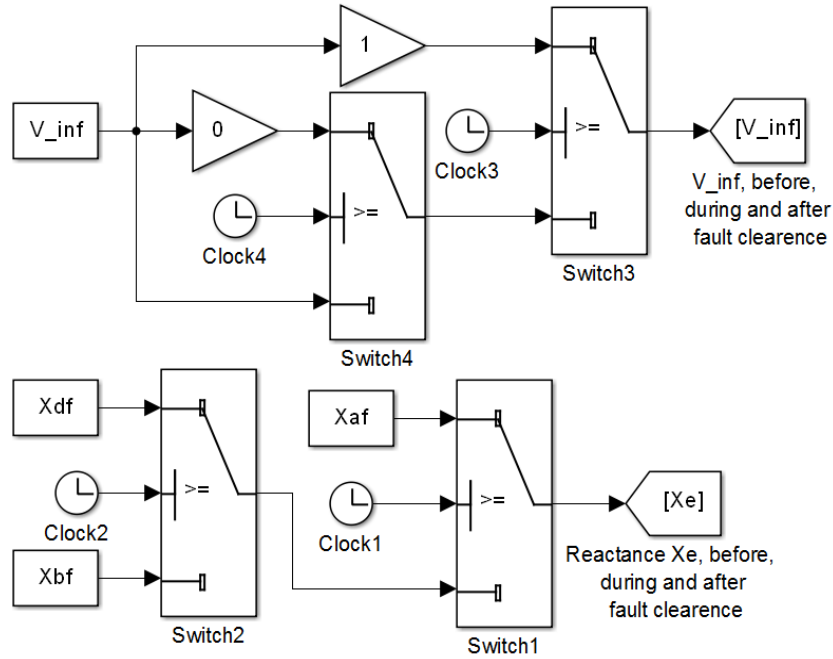


Şekil 8. Hız sapması girişi PSS’nin Simulink modeli.

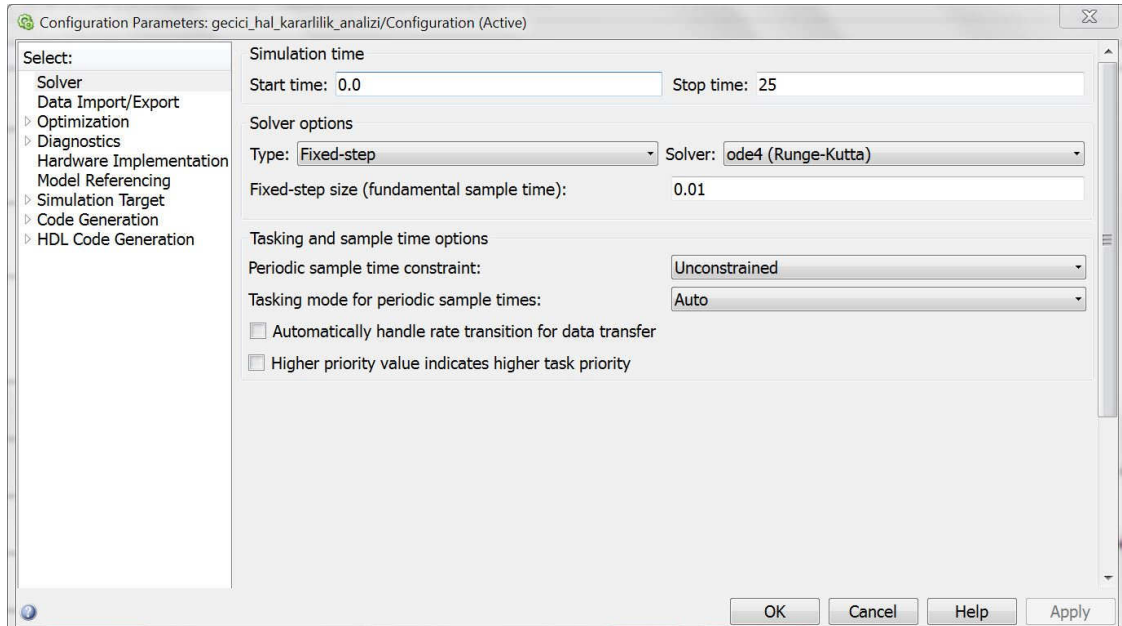
TMSB sisteme bir arıza uygulanırsa, sistemde arıza öncesi, esnası ve sonrası olmak üzere üç farklı çalışma durumu oluşur. Arıza durumlarına göre  $V_\infty$  sonsuz bara gerilimi ve  $X_e$  reaktansının Simulink modeli Şekil 9’da verilmiştir.

Zaman bölgesi simülasyonunda kullanılan konfigürasyon parametreleri Şekil 10’da gösterilmiştir. Gerekmesi durumunda bu parametrelerde dilenen değişiklikler basitçe yapılabilir. Ayrıca, geçici hal kararlılık için geliştirilen Simulink tabanlı modeller

yardımıyla PSS eklenmiş sistem ile kontrolsüz sistemin zaman cevapları karşılaştırılabilir ve PSS cihazının sistem üzerindeki pozitif etkileri de görülebilir.



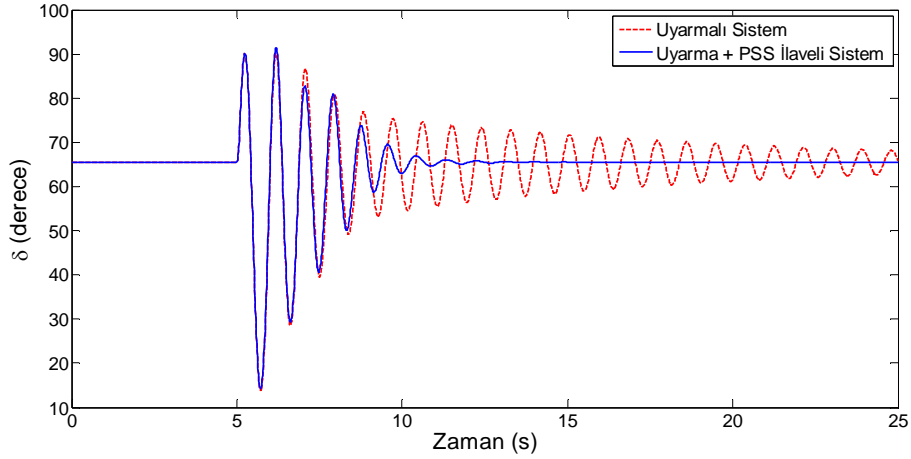
Şekil 9. Üç farklı arıza durumu için  $V_{\infty}$  sonsuz bara gerilimi ve  $X_e$  reaktansının Simulink modeli.



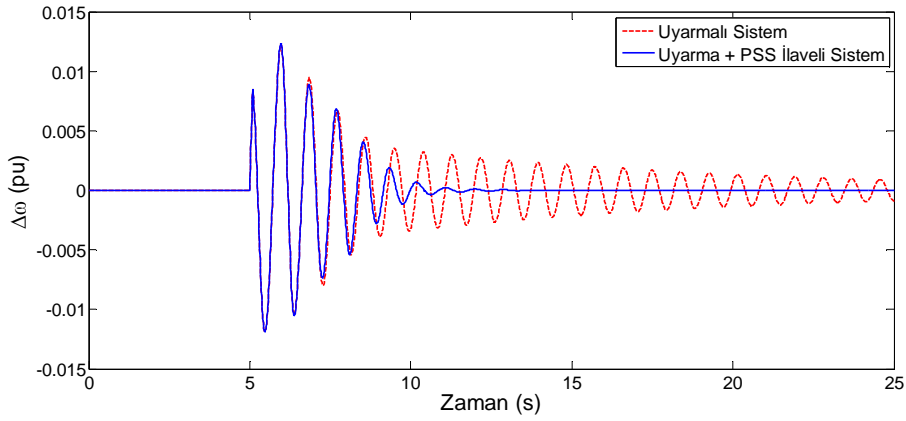
Şekil 10. Seçilen konfigürasyon parametreleri.

TMSB güç sisteminin geçici hal kararlılık çalışması için tasarlanan ve Şekil 5–9'daki Simulink modellerini tamamıyla içeren paket programdaki *gecici\_hal\_kararlilik\_analizi.mdl* adlı Simulink dosyasının modelleme avantajını, geçerliliğini ve etkinliği ispatlamak amacıyla  $t = 5$  s'de generatör uçlarına üç-fazlı bir arıza uygulandı. Arıza 100 ms (6 devir) devam ettikten sonra ilgili arıza kaldırılmak

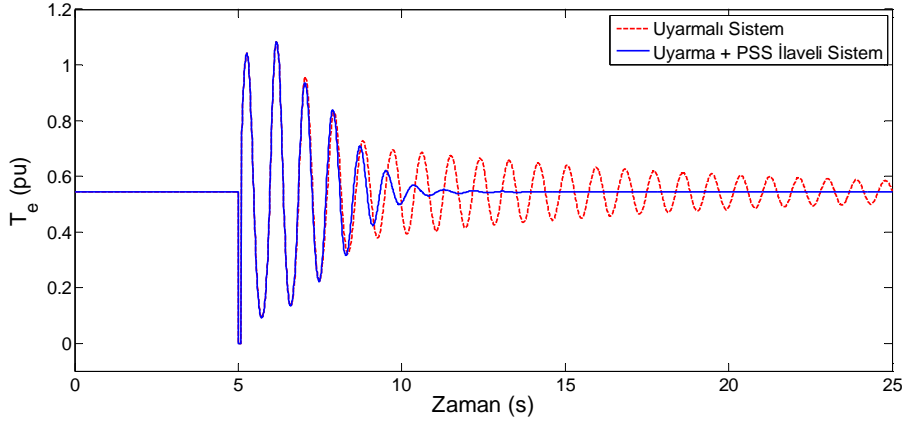
suretiyle sistem önceki haline getirildi. Bu durum için Tablo 3'teki  $t_{pre}$  ve  $t_{fault}$  değerleri sırasıyla 5 ve 0.1 olarak girilir. Bu büyük arızaya maruz kalan güç sisteminin sistem cevapları Şekil 11–13'te verilmiştir. Her bir şekil iki simülasyon sonuçlarını içerir: Uyarmalı sistem (PSS'siz sistem) ile uyarma ve PSS ilaveli sistem. Şekil 11–13 sırasıyla  $\delta$  güç açısı,  $\Delta\omega$  hız sapması ve  $T_e$  elektriksel güç çıkışı cevaplarını göstermektedir. Sistem cevapları çiziminde, geliştirilen programda mevcut olan *rotor\_acisi\_cizimi.m*, *hiz\_sapmasi\_cizimi.m* ve *elektriksel\_guc\_cizimi.m* dosyalarından yararlanılmıştır.



Şekil 11.  $\delta$  güç açısının grafiği.



Şekil 12.  $\Delta\omega$  rotor hız sapmasının grafiği.



Şekil 13.  $T_e$  elektriksel güç çıkışının grafiği.

Simülasyon şekillerden açıkça görüleceği gibi, yalnızca uyarma içeren sistem karardır ancak salınımlar çok geç sönmemektedir. Bununla birlikte sisteme PSS ilavesi yapılması durumunda, sistemin geçici hal kararlılık performansı iyileşmekte ve güç sistem salınımları daha hızlı sönümlenmektedir.

#### 4.5. Geliştirilen MATLAB/Simulink tabanlı programın eğitim alanında kullanımı

Programdaki kod ve modellerin esnek, basit ve açık yapıları olmalarından dolayı kodlar ve Simulink modelleri üzerinde değişiklikler kolaylıkla yapılabilir. Esnek alternatif akım iletim sistemleri (Flexible AC Transmission System, FACTS), türbinler ve hız regülatörü gibi diğer yapılar programa entegre edilerek genişletilebilir. Ayrıca paket program kullanılarak geleneksel ve sezgisel optimizasyon teknikleri ile kontrolör parametre optimizasyonu işlemi de kolaylıkla yapılabilir. Yazarlar olarak, bu çalışmanın sonuçları ve paket programın üniversitelerin Elektrik Mühendisliği yüksek lisans bölümlerinde verilen Enerji Sistemlerinin Kararlılığı (Power Systems Stability) dersinin daha verimli ve anlaşılır olmasına katkı sağlayacağına inanıyoruz.

Ayrıca, bu çalışmada TMSB güç sisteminin küçük işaret kararlılık ve geçici hal kararlılık analizleri için geliştirilen MATLAB/Simulink tabanlı program eksiksiz olarak bu konularda araştırma ve proje yapan öğrenci ve akademisyenlere açıktır ve programa [14]'ten ulaşabilirler.

## 5. Sonuç

Bu çalışma TMSB güç sistemlerinin kararlılığının MATLAB/Simulink ortamında geliştirilen paket bir program aracılığıyla incelenmesini ele almaktadır. Tasarlanan ve özellikle eğitici yönü olan yeni program, sahip olduğu basit kodlarla yazılma, esneklik, genişletilme, kodlara ve modellere erişebilme özellikleri nedeniyle tek makinalı güç sistemlerinin küçük işaret kararlılık ve geçici hal kararlılık analizlerini çok etkin ve başarılı bir şekilde yapabilmektedir. MATLAB/Simulink tabanlı önerilen programın performansı ve geçerliliğini belirlemek amacıyla literatürde mevcut olan uyarma ve PSS eklentili örnek bir sistem ele alındı. Yapılan analizler ve simülasyon sonuçları neticesinde programın kararlılık çalışmaları üzerine öğretici ve güçlü bir araç olduğu kanısına varıldı. Ayrıca, program Elektrik Mühendisliğinde yüksek lisans düzeyindeki Enerji Sistemlerinin Kararlılığı dersinde destekleyici bir araç olarak kullanılabilir.

Eğitim ve araştırma amaçları için geliştirilen açık kaynak kodlu yazılım ilgili web sayfasından erişilmektedir.

### Teşekkür

Çalışmanın yönlendirilmesi ve sonuçlandırılmasında emeği geçen Sayın Yusuf Ali Ekinci'ye teşekkür ederiz.

### Kaynaklar

- [1] Ekinci, S., Zeynelgil, H.L., Demiroren, A., A didactic procedure for transient stability simulation of a multimachine power system utilizing SIMULINK, **International Journal of Electrical Engineering Education**, 53(1), 54–71, (2016).
- [2] Kundur, P., **Power System Stability and Control**, McGraw-Hill, New York, (1994).
- [3] Ekinci, S., ok makinalı gü sisteminde açısal kararlılık analizi ve kontrolör parametre optimizasyonu, Doktora Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, (2015).
- [4] Milano, F., An Open Source Power System Analysis Toolbox. **IEEE Transactions on Power Systems**, 20(3), 1199–1206, (2005).
- [5] Chow, J.H. ve Cheung, K.W., A toolbox for power system dynamics and control engineering education and research. **IEEE Transactions on Power Systems**, 7(4), 1559–1564, (1992).
- [6] Allen, E., White, N.L., Yoon, Y., Chapman, J., Ilic, M., Interactive object-oriented simulation of interconnected power systems using SIMULINK. **IEEE Transactions on Education**, 44(1), 87–94, (2001).
- [7] Patel, R., Bhatti, T.S., Kothari, D.P., MATLAB/Simulink-based transient stability analysis of a multi-machine power system. **International Journal of Electrical Engineering Education**, 39(4), 320–336, (2002).
- [8] Demiroren, A., Zeynelgil, H.L., Modelling and Simulation of synchronous machine transient analysis using SIMULINK. **International Journal of Electrical Engineering Education**, 39(4), 337–346, (2002).
- [9] Cho, Y.S., Park, J., Jang, G., A novel tool for transient stability analysis of large-scale power systems: Its application to the KEPCO system. **Simulation Modelling Practice and Theory**, 15(7), 786–800, (2007).
- [10] Gelen, A., Yalcinoz, T., An educational software package for Thyristor Switched Reactive Power Compensators using Matlab/Simulink. **Simulation Modelling Practice and Theory**, 18(3), 366–377, (2010).
- [11] Ekinci, S., Demiroren, A. ve Zeynelgil, H.L., PowSysGUI: A new educational software package for power system stability studies using MATLAB/Simulink. **International Journal of Electrical Engineering Education**, 54(4), 283–298, (2017).
- [12] Sauer, P.W., Pai, M.A., ve Chow, J.H. **Power System Dynamics and Stability: With Synchrophasor Measurement and Power System Toolbox**, Hoboken, NJ, USA : IEEE Press, Wiley, (2017).
- [13] Mondal, D., Chakrabarti, A. ve Sengupta, A., **Power System Small Signal Stability Analysis and Control**, London, Academic Press, (2014).
- [14] <http://mmf.batman.edu.tr/Personel/SERDAR-EKINCI/438/847?o=1>, (14.03.2018)

# Bazı sedatif ve anestezi aromatik bitki yağlarının gökkuşuğu alabalığı (*Oncorhynchus mykiss*, L.) kan parametreleri üzerine etkileri

Mehmet Fuat GÜLHAN\*

Aksaray Üniversitesi, Teknik Bilimler Meslek Yüksek Okulu, Bitkisel ve Hayvansal Üretim Bölümü, Tıbbi ve Aromatik Bitkiler Programı, 68100-Aksaray

Geliş Tarihi (Received Date): 05.04.2018  
Kabul Tarihi (Accepted Date): 20.04.2018

## Özet

Bu çalışmada, geleneksel tıpta sedatif ve anestezi etkileri olduğu bilinen alıç (*Crataegus monogyna*), limon otu (*Melissa officinalis*), haşhaş (*Papaver somniferum*), biberiye (*Rosmarinus officinalis*)' den elde edilen yağların 96 saat ve 25 mg/L konsantrasyonda gökkuşuğu alabalıklarının kanında (*Oncorhynchus mykiss*) meydana getirdiği biyokimyasal ve hematolojik değişimler belirlendi. Alıç, limon otu ve haşhaş yağı uygulanan grupların ALT (alanin aminotransferaz), ALP (alkalen fosfataz), AST (aspartat aminotransferaz), LDH (laktat dehidrogenaz), glikoz, kortizol, toplam protein, üre ve kreatinin seviyelerinde kontrol grubu ile karşılaştırıldığında istatistiksel açıdan önemli artışlar ( $P<0.05$ ), toplam kolesterol, trigliserid, sodyum, potasyum ve demir seviyelerinde ise önemli azalmalar ( $P<0.05$ ) tespit edildi. Hematolojik parametrelerde ise alıç ve haşhaş yağı uygulanan balıkların eritrosit, hemoglobin ve hematokrit seviyelerinde kontrole göre anlamlı artışlar ( $P<0.05$ ), lökosit değerinde ise azalma ( $P<0.05$ ) belirlendi. Biyokimyasal ve hematolojik sonuçlar, literatürde balık anestesizinde doğal ajan olarak sıkça kullanılan karanfil yağının 25-50 mg/L konsantrasyonu ile yapılan çalışmalarda elde edilen kan parametreleri ile karşılaştırıldığında, alıç, haşhaş ve limon otunun da sedasyon ve anestezi için kullanılabilmesini ortaya koymuştur. Bu yüzden sentetik anestezi yerine doğal anestezi olarak 25 mg/L konsantrasyonda 96 saat uygulanan alıç, haşhaş ve limon otu yağının balıkların fizyolojik fonksiyonlarının düzenlenmesinde alternatif bir antioksidan takviyesi olarak kullanılabilmesi ve onları tüketen organizmaların sağlığına da olumlu katkılar sağlayabileceği düşünülmektedir.

**Anahtar kelimeler:** *Crataegus monogyna*, *Melissa officinalis*, *Papaver somniferum*, *Rosmarinus officinalis*, Rainbow trout, Sedatif etki, anestezi etki.

\* Mehmet Fuat GÜLHAN, mfuatgulhan@aksaray.edu.tr, <https://orcid.org/0000-0003-4838-1597>

## Effects on the blood parameters of the rainbow trout (*Oncorhynchus mykiss*, L.) of some sedative and anesthetic aromatic plant oils

### Abstract

*In this study, the oil obtained from hawthorn (Crataegus monogyna), lemon balm (Melissa officinalis), opium poppy (Papaver somniferum), rosemary (Rosmarinus officinalis) known to have sedative and anesthetic efficacy in traditional medicine were determined biochemical and hematological changes in blood of rainbow trout (Oncorhynchus mykiss) in 96 h and a concentration of 25 mg/L. There were statistically significant increases in the levels of ALT (alanin aminotransferaz), ALP (alkalen fosfataz), AST (aspartat aminotransferaz), LDH (laktat dehidrogenaz), glucose, cortisol, total protein, urea and creatinine levels in the groups treated with hawthorn, lemon balm and opium poppy when compared with the control group (P<0.05) and total cholesterol, triglyceride, sodium, potassium and iron levels were found significant reductions (P<0.05). In hematological parameters; there were significant increases (P<0.05) in erythrocyte, hemoglobin and hematocrit levels of fish treated with hawthorn and opium poppy oil and decrease in leukocyte count (P<0.05). Biochemical and hematological results have shown that hawthorn, opium poppy and lemon balm oil can also be used for sedation and anesthesia when compared to blood parameters obtained from studies with 25-50 mg/L concentration of clove oil commonly used as a natural agent in fish anesthesia. It is believed that hawthorn, opium poppy and lemon balm oil applied in concentration of 25 mg/L for 96 h may be used as an alternative antioxidant supplement in the regulation of the physiological functions of fish and may provide positive contributions to the health of the consuming organisms.*

**Keywords:** *Crataegus monogyna, Melissa officinalis, Papaver somniferum, Rosmarinus officinalis, Blood, Rainbow trout, sedative effect, anesthetic effect.*

### 1. Giriş

Çevresel ve biyolojik etkiler organizmada çeşitli fizyolojik ve biyokimyasal değişimler meydana getirmektedir. Bu değişiklikler canlıların hemopoyetik sistemi ile doğrudan ilişkilidir [1]. Balıklarda beslenme ve çevre ilişkisi, homeostatik dengenin korunmasında etkilidir. Hemeostasinin korunmasındaki bazı fizyolojik değişimler (biyokimyasal, hematolojik, hormonal ve enerji metabolizması) kan parametrelerinin değişmesine ve stres düzeyinin değerlendirilmesi konusunda önemli veriler elde edilmesine yardımcı olabilir [2]. Sucul ekosistemlerde; canlı için uygun olmayan çevre koşulları, stok yoğunluğu, gürültülü ortam şartları, nakil süreci, anestezi maddelerin uygulanması, ortamdaki anlık fiziksel ve kimyasal değişiklikler, hastalık etmenleri gibi pek çok faktörler canlılarda stres oluşumuna yol açarak hücrel bozukluklara dolayısıyla serbest radikal üretiminin artmasına neden olurlar [3]. Serbest radikaller, membranlardaki doymamış yağ asitlerinin oksidasyona neden olarak oksidatif strese yol açmaktadırlar. Diğer omurgalılarda olduğu gibi sucul canlılarda da lipid peroksidasyonu sonucu oluşan MDA (malondialdehid), doymamış yağ asitlerinin oksidasyon ürünü olarak hücrel bileşenlerde meydana gelen oksidatif stresin en önemli göstergelerinden

birisidir [4]. Balıklar ile yapılan çeşitli çalışmaların (yakalanması, taşınması, sağım, ölçüm, aşılama) daha rahat yapılabilmesi ve canlıda stres oluşturmaması için uygulanan anestezi ve sedatif maddeler, balıkları sakinleştirerek hareketsiz kalmasına dolayısıyla daha rahat çalışılabilmesine imkan vermektedir [5,6]. Akuatik organizmaların sedasyonunda kullanılan en yaygın anestezikler MS222, benzokain ve 2-fenoksi etanol, eugenol, CO<sub>2</sub> olarak gösterilmektedir [7]. Bu anesteziklerin bazı maddeler ile birlikte kullanılması sonucu oluşan sedatif etkilerin de olduğu bilinmektedir; kinaldin sülfat-diazepam [8], ksilokain-sodyum bikarbonat [9], alfaksalon-alfadolon ve metomidat hidroklorür-gallamine triethiodide [10]. İnsan sağlığı açısından olumsuz etkilere sahip olduğu bilinen kimyasal anesteziklerin organizmada toksik kalıntılara yol açtığı belirlenmiştir [11]. Sentetik farmasötiklerin ve terapötiklerin kullanımı yerine canlılar için daha güvenli olduğu bilinen doğal bileşenlerin kullanımı tavsiye edilmektedir [12]. Balıklar ile yapılan deneysel çalışmalarda anestezi ve sedatif olarak başarılı bir şekilde uygulanmış, doğal bitkisel bir ürün olan karanfil yağı sentetik anestezikler ile kıyaslandığında her zaman iyi bir alternatif olmuş ve yeni bitkisel sedatif-anestezi maddelerin ortaya çıkartılmasına kılavuzluk etmiştir. Balık anestesisinde kullanılmak üzere karanfil yağı [13], nane yağı [14], kekik yağı [15] ve lavanta yağı [16] gibi bitkisel yağlardan elde edilen doğal ajanlar üzerine çalışmalar gerçekleştirildiği bilinmektedir. Sedatif ve anestezi etkileri yapılan çalışmalar ile ortaya konulan; alıç [17], limon otu [18], haşhaş [19], biberiye [20] bitki yağlarının balık materyalinde süre ve doz miktarının araştırıldığı bir çalışmaya rastlanmamıştır. Bu nedenle sedatif ve anestezi bitki yağlarının konsantrasyonuna ve balıkların bu konsantrasyona hangi süreyle maruz kaldıklarına bağlı olarak kan indekslerindeki değişimler ile bunların fizyolojik önemleri bu çalışma ile ortaya konulmaya çalışılmıştır.

## 2. Materyal ve metot

### 2.1. Deneysel gruplar ve uygulama esasları

Gökkuşluğu alabalıklarına sedatif ve anestezi ekili yağ ekstraktlarının uygulanması sonucu biyokimyasal ve hematolojik değişiklikleri gözlemek amacıyla; 5 farklı deney grubuna ait her akvaryumda 7 balık olacak şekilde toplam 35 adet alabalık kullanılmıştır. Niğde-Çamardı Ecemiş Alabalık Üretim Tesislerinden temin edilen alabalıklar, 200 L'lik akvaryumlara konularak 10-15 gün boyunca ortama adaptasyonları sağlanmıştır. Çalışma grupları; kontrol grubu, 25 mg/L alıç yağı, 25 mg/L limon otu yağı, 25 mg/L haşhaş yağı ve 25 mg/L biberiye yağı grupları şeklinde oluşturulmuştur. Çalışmada kullanılan alabalıkların ortalama ağırlıkları 250.24±4.88 g, ortalama uzunlukları ise 28.25±4.34 cm olarak belirlenmiştir. Ayrıca deneyde kullanılan suyun fizikokimyasal özellikleri de çalışma için büyük önem arz ettiği için, suyun pH derecesi 7.6±0.4 sıcaklığı ise 12.1±0.3 °C'de tutulmaya çalışılmıştır. Uygulama öncesi ve sonrası suyun diğer özellikleri de tablo 1'de verilmiştir.



Tablo 1. Uygulama öncesi ve sonrası belirlenen su kriterleri.

Parametreler	Uygulama Öncesi	Uygulama sonrası
Çözünmüş oksijen (ppm)	7.6 ± 0.6	7.4 ± 0.3
Kimyasal oksijen ihtiyacı (ppm)	13.1 ± 0.4	15.5 ± 0.8
Askıda kalan maddeler (ppm)	37.6 ± 1.5	41.1 ± 1.2
Kalsiyum (ppm)	132.0 ± 1.8	109.1 ± 1.5
Sodyum (ppm)	24.4 ± 0.4	17.7 ± 0.3
Klor (ppm)	15.0±1.2	16.0±1.8
Total azot (ppm)	5.3 ± 0,5	6.2 ± 0.7
Sertlik (CaCO <sub>3</sub> ) (ppm)	179.3 ± 3.6	163.2 ± 2.3
Sıcaklık (°C)	12.5 ± 1.6	12.1 ± 0.3
pH	7.6 ± 0.3	7.6± 0.4

### 2.2. Bitki ekstraktlarının hazırlanması

Kurutulmuş ve öğütülmüş bitki örneklerinden 40 g alınarak soxhlet cihazının haznesindeki kartuşa yerleştirildi ve *n*-hekzan ile 4 saat boyunca yağ ekstraktı çıkarma işlemi yapıldı. Bitki yağ özütleri süzöldükten sonra etanol, vakum altında rotary evaporatörde 40 °C’de buharlaştırıldı ve analiz edilinceye kadar +4 °C de bekletildi [21].

### 2.3. Numune temini, saklama koşulları, biyokimyasal ve hematolojik analizler

Çalışmada kullanılan alabalıklara ekstra olarak anestezi madde uygulanmamıştır. Kuru bir havlu ile silinen balıkların kuyruk yüzgecinin 1-2 cm gerisinden keskin bir bıçakla kesilip ‘kuyruk venası’ndan direkt olarak içerisinde jel bulunan cam tüplere 2 ml kadar kan alınmasıyla gerçekleştirildi. Balıklardan alınan kan direkt olarak plazma için EDTA’lı tüplere, serum için ise steril plastik tüplere alınarak 3500 g’de 10 dakika santrifüj edilerek serum ve plazma kısımları ayrıldı. Elde edilen örnekler analiz edilene kadar -20°C’de muhafaza edildi [22]. Kan parametrelerindeki değişimler Roche Hitachi Cobas 8000 marka otoanalizör cihazı ile belirlendi.

### 2.4. İstatistiksel analizler

Ortalamalar arasındaki farkların istatistiksel anlamlılık düzeylerini belirlemek için SPSS 21.0 paket istatistik programı kullanıldı. İstatistiksel farklar bağımsız gruplarda “One-way ANOVA” ve gruplar arasındaki farklılıkları belirlemek için çoklu karşılaştırmalı Duncan Testi kullanıldı. Elde edilen sonuçlar ortalama ± standart sapma olarak verildi ve *P*<0.05 değeri istatistiksel olarak anlamlı kabul edildi.

## 3. Bulgular

Gökkuşluğu alabalıklarında (*Oncorhynchus mykiss*) kontrol grubu, 96 saat boyunca 25 mg/L konsantrasyonlarda dört farklı (*Crataegus monogyna*, *Melissa officinalis*, *Papaver somniferum*, *Rosmarinus officinalis*) sedatif-anestezi bitki yağı uygulanması sonucu, serum enzimatik parametrelerindeki değişimler tablo 2’de gösterilmiştir. Alıç, limon otu, haşhaş yağları uygulanan gökkuşluğu alabalıklarının kan enzimatik parametreleri kontrol grubu ile karşılaştırıldığında, ALT ve ALP değerlerinde istatistiksel olarak önemli artışlar tespit edilirken (*P*<0.05), biberiye yağı uygulanan alabalıklarda bu parametrelerde istatistiksel olarak önemli bir değişimin olmadığı

belirlenmiştir. AST değerleri karşılaştırıldığında kontrol grubuna göre dört farklı bitkinin yağ ekstraktları uygulanan alabalıklarda istatistiksel olarak önemli artışlar tespit edilmiştir ( $P<0.05$ ). LDH değeri haşhaş yağı uygulanan alabalıklarda kontrole göre istatistiksel olarak önemli artış göstermiş ( $P<0.05$ ), alıç, limon otu ve biberiye yağlarının uygulanması bu parametrede istatistiksel olarak bir önem arz etmemiştir.

Tablo 2. Eşit konsantrasyonlarda (25 mg/L) *Crataegus monogyna*, *Melissa officinalis*, *Papaver somniferum*, *Rosmarinus officinalis* yağları uygulanan alabalık kan serumlarındaki enzimatik parametreler

Enzimler (IU/L)	Kontrol	ALIÇ <i>Crataegus monogyna</i> (25 mg/L)	LİMON OTU <i>Melissa officinalis</i> (25 mg/L)	HAŞHAŞ <i>Papaver somniferum</i> (25 mg/L)	BİBERİYE <i>Rosmarinus officinalis</i> (25 mg/L)
ALT	34.7±1.4 <sup>c</sup>	45.16 ±2,1 <sup>b</sup>	53.50±0.6 <sup>a</sup>	54±0.8 <sup>a</sup>	32.66±1.4 <sup>c</sup>
ALP	52.5±2.7 <sup>c</sup>	71.33±2,5 <sup>b</sup>	72.48±0.1 <sup>b</sup>	86.56±1.2 <sup>a</sup>	50.5±3.2 <sup>c</sup>
AST	585±6.5 <sup>c</sup>	698.40±4,6 <sup>a</sup>	640.12±3,5 <sup>a</sup>	591.8±5.2 <sup>b</sup>	607±7.3 <sup>b</sup>
LDH	786.2±40.2 <sup>b</sup>	782.66±25.4 <sup>b</sup>	794.25±34.2 <sup>b</sup>	923.20±13.4 <sup>a</sup>	75.50±32.1 <sup>b</sup>

a, b, c her satırda veya sütunda farklı harflerle gösterilen rakamlar olmak üzere istatistiksel olarak birbirinden farklıdır ( $P<0.05$ ). Tabloda verilen değerler ortalama ± standart hata (n=7) değeri olarak ifade edilmektedir.

Gökkuşluğu alabalıklarında (*Oncorhynchus mykiss*) kontrol grubu, 96 saat boyunca 25 mg/L konsantrasyonlarda dört farklı (*Crataegus monogyna*, *Melissa officinalis*, *Papaver somniferum*, *Rosmarinus officinalis*) sedatif-anestezik bitki yağı uygulanması sonucu, kan metabolitlerindeki değişimler tablo 3'de gösterilmiştir. Sedatif ve anestezik bitki yağları uygulandığı tüm gruplarda alabalıkların kortizol, glikoz, üre değerlerinin, kontrol grubuna göre istatistiksel olarak önemli ( $P<0.05$ ) düzeyde artış gösterdiği belirlenmiştir. Toplam kolesterol ve trigliserid değerleri ise yağ ekstraktı uygulanan tüm gruplarda kontrole göre önemli ( $P<0.05$ ) seviyelerde azalma olduğu tespit edilmiştir. Toplam protein ve kreatinin düzeyleri; alıç, limon otu, haşhaş yağları uygulanan alabalıklarda kontrol grubuna göre önemli düzeyde artarken ( $P<0.05$ ), biberiye yağı alabalıklarda bu parametrelerde istatistiksel olarak anlamlı bir fark yaratmamıştır.

Tablo 3. Eşit konsantrasyonlarda (25 mg/L) *Crataegus monogyna*, *Melissa officinalis*, *Papaver somniferum*, *Rosmarinus officinalis* yağları uygulanan alabalık kan serumlarındaki metabolitler

Metabolitler	Kontrol	ALIÇ <i>Crataegus monogyna</i> (25 mg/L)	LiMON OTU <i>Melissa officinalis</i> (25 mg/L)	HAŞHAŞ <i>Papaver somniferum</i> (25 mg/L)	BiBERiYE <i>Rosmarinus officinalis</i> (25 mg/L)
Glukoz (mg/dL)	65.7±0.3 <sup>c</sup>	75.66±0.8 <sup>b</sup>	81.24±1.2 <sup>a</sup>	85.34±1.3 <sup>a</sup>	73.83±0.9 <sup>b</sup>
Toplam kolesterol (mg/dL)	174.6±15.3 <sup>a</sup>	128.50±9.5 <sup>c</sup>	146.40±5.3 <sup>b</sup>	126.75±0.9 <sup>c</sup>	156±0.4 <sup>c</sup>
Kortizol (ng/mL)	16.54±1.18 <sup>c</sup>	21.44±1.3 <sup>b</sup>	26.84±4.2 <sup>b</sup>	28.12±0.7 <sup>a</sup>	20.23±1.6 <sup>b</sup>
Trigliserid (mg/dL)	356.2±36.2 <sup>a</sup>	161.66±2.8 <sup>c</sup>	164.62±4.2 <sup>c</sup>	167.06±3.7 <sup>c</sup>	244.2±4.6 <sup>b</sup>
Toplam protein (mg/dL)	2.59±0.1 <sup>b</sup>	3.5±0.8 <sup>a</sup>	3.56±0.5 <sup>a</sup>	3.91±1.1 <sup>a</sup>	2.68±1.6 <sup>b</sup>
Üre (mg/dL)	4.7±0.8 <sup>c</sup>	9.73±0.7 <sup>b</sup>	12.03±0.2 <sup>a</sup>	12.56±1.2 <sup>a</sup>	9.43±1.6 <sup>b</sup>
Kreatinin (mg/dL)	0.12±0.004 <sup>c</sup>	0.21±0.007 <sup>a</sup>	0.18±0.003 <sup>b</sup>	0.24±0.004 <sup>a</sup>	0.14±0.005 <sup>c</sup>

a, b, c her satırda veya sütunda farklı harflerle gösterilen rakamlar olmak üzere istatistiksel olarak birbirinden farklıdır ( $P<0,05$ ). Tabloda verilen değerler ortalama  $\pm$  standart hata ( $n=7$ ) değeri olarak ifade edilmektedir.

Gökkuşığı alabalıklarında (*Oncorhynchus mykiss*) kontrol grubu, 96 saat boyunca 25 mg/L konsantrasyonlarda dört farklı (*Crataegus monogyna*, *Melissa officinalis*, *Papaver somniferum*, *Rosmarinus officinalis*) sedatif-anestezik bitki yağı ekstraktı uygulanması sonucu, kan serumu elektrolitlerindeki değişimler tablo 4’de gösterilmiştir. Alıç, limon otu, haşhaş ve biberiye yağı uygulanan alabalıkların sodyum, potasyum ve demir seviyeleri kontrol grubu ile karşılaştırıldığında istatistiksel olarak önemli azalmaların olduğu ( $P<0.05$ ), kalsiyum değerlerinin bu bitki yağları uygulanan gruplarda kontrol grubu değeri arasında istatistiksel bir farkın olmadığı tespit edilmiştir.

Tablo 4. Eşit konsantrasyonlarda (25 mg/L) *Crataegus monogyna*, *Melissa officinalis*, *Papaver somniferum*, *Rosmarinus officinalis* yağları uygulanan alabalık kan serumlarındaki elektrolitler

Elektrolitler (mmol/L)	Kontrol	ALIÇ <i>Crataegus monogyna</i> (25 mg/L)	LiMON OTU <i>Melissa officinalis</i> (25 mg/L)	HAŞHAŞ <i>Papaver somniferum</i> (25 mg/L)	BiBERiYE <i>Rosmarinus officinalis</i> (25 mg/L)
Sodyum	151.6±2.5 <sup>a</sup>	108.33±2.7 <sup>c</sup>	138.11±3.2 <sup>b</sup>	106.66±3.8 <sup>c</sup>	127±2.2 <sup>b</sup>
Potasyum	3.8±0.6 <sup>a</sup>	1.28±0.8 <sup>b</sup>	1.31±0.6 <sup>b</sup>	1.46±0.6 <sup>b</sup>	1.16±0.2 <sup>b</sup>
Kalsiyum	3.8±0.4	3.73±1.2	3.75±2.4	3.31±0.5	3.86±1.9
Demir	73.3±4.3 <sup>a</sup>	48.12±3.2 <sup>c</sup>	50.5±4.4 <sup>c</sup>	62.42±4.3 <sup>b</sup>	58.55±2.9 <sup>b</sup>

a, b, c her satırda veya sütunda farklı harflerle gösterilen rakamlar olmak üzere istatistiksel olarak birbirinden farklıdır ( $P<0.05$ ). Tabloda verilen değerler ortalama  $\pm$  standart hata ( $n=7$ ) değeri olarak ifade edilmektedir.

Gökkuşuğu alabalıklarında (*Oncorhynchus mykiss*) kontrol grubu, 96 saat boyunca 25 mg/L konsantrasyonlarda dört farklı (*Crataegus monogyna*, *Melissa officinalis*, *Papaver somniferum*, *Rosmarinus officinalis*) sedatif-anestezik bitki yağı ekstraktı uygulanması sonucu, hematolojik değişimler tablo 4’de gösterilmiştir. Kandaki eritrosit sayısı, hemoglobin ve hematokrit düzeylerinin alıç, limon otu ve haşhaş yağı uygulanan gruplarda kontrole göre istatistiksel olarak önemli seviyede artış gösterdiği ( $P<0.05$ ), toplam lökosit değerinin ise tüm bitki yağ ekstraktı uygulanan gruplarda kontrol grubuna göre azaldığı ( $P<0.05$ ) tespit edilmiştir.

Tablo 5. Eşit konsantrasyonlarda (25 mg/L) *Crataegus monogyna*, *Melissa officinalis*, *Papaver somniferum*, *Rosmarinus officinalis* yağları uygulanan alabalık kanında hematolojik parametreler

Hematolojik parametreler	Kontrol	ALİÇ <i>Crataegus monogyna</i> (25 mg/L)	LİMON OTU <i>Melissa officinalis</i> (25 mg/L)	HAŞHAŞ <i>Papaver somniferum</i> (25 mg/L)	BİBERİYE <i>Rosmarinus officinalis</i> (25 mg/L)
Eritrosit sayısı ( $10^6/\text{mm}^3$ )	1.8 $\pm$ 0.8 <sup>b</sup>	2.18 $\pm$ 1.2 <sup>a</sup>	2.30 $\pm$ 1.4 <sup>a</sup>	2.38 $\pm$ 2.6 <sup>a</sup>	2.27 $\pm$ 3.4 <sup>a</sup>
Hemoglobin (g/dL)	8.1 $\pm$ 0.7 <sup>c</sup>	11.51 $\pm$ 0.9 <sup>b</sup>	11.92 $\pm$ 1.5 <sup>a</sup>	12.23 $\pm$ 1.1 <sup>a</sup>	8.18 $\pm$ 0.3 <sup>c</sup>
Hematokrit (%)	32.4 $\pm$ 2.3 <sup>b</sup>	41.53 $\pm$ 2.4 <sup>a</sup>	43.47 $\pm$ 3.7 <sup>a</sup>	43.26 $\pm$ 2.2 <sup>a</sup>	37.06 $\pm$ 3.2 <sup>b</sup>
Toplam Lökosit ( $\text{mm}^3/10^3$ )	7.75 $\pm$ 2.3 <sup>a</sup>	6.50 $\pm$ 3.2 <sup>b</sup>	6.21 $\pm$ 3.3 <sup>b</sup>	5.73 $\pm$ 2.7 <sup>b</sup>	6.38 $\pm$ 3.2 <sup>b</sup>

a, b, c her satırda veya sütunda farklı harflerle gösterilen rakamlar olmak üzere istatistiksel olarak birbirinden farklıdır ( $P<0.05$ ). Tabloda verilen değerler ortalama  $\pm$  standart hata ( $n=7$ ) değeri olarak ifade edilmektedir.

#### 4. Tartışma ve sonuç

Balıklarda sedatif veya anestezik ürünlerin seçiminde, düşük konsantrasyonlarda etkili olabilme, temin kolaylığı, kanserojen madde içermeme daha da önemlisi balıkların doku ve organlarında birikerek tüketimi esnasında problem teşkil etmemesi önemlidir [23,24]. Balık anestezisinde kullanılan bitki yağ ekstraktları farklı balık türlerinde 25-200 mg/L gibi geniş bir konsantrasyon aralığında kullanılmaktadır [25-29]. Bu çalışmada uygulanan bitki yağ ekstraktlarının uygulama dozu yapılan çalışmalar referans alınarak en düşük doz olan 25 mg/L olarak belirlenmiştir. Ayrıca, bitki yağ ekstraktlarının uygulama süresi balıklara uygulanan maddelerin organizmada etkisinin biyokimyasal ve hematolojik parametrelere akut olarak yansıdığı en uygun süre olan 96 saat olarak belirlenmiştir [30-32]. Çalışmada, serum AST, ALT, ALP düzeylerinde alıç, limon otu ve haşhaş yağı uygulanan alabalıklarda kontrole göre artış gösterirken, LDH seviyesi sadece alıç yağı verilen grupta kontrole göre istatistiksel olarak artmıştır. Bu parametrelerin kanda artması membran geçirgenliğinin bozulması ve karaciğerden salınan bu enzimlerin direk olarak kana geçmesinden kaynaklandığı düşünülmektedir. Ayrıca uygulanan bitki yağları kandaki oksijen miktarının düşmesine ve hipoksik koşulların ortaya çıkmasına neden olmuş olabilir [33]. Glikoz seviyeleri sucul organizmalardaki fizyolojik durumu belirleyen en hassas indekslerden birisidir. Artan konsantrasyonları balığın enerji kaynaklarını yoğun bir şekilde kullandığının

göstergesidir [34]. Balıklar daha etkili şekilde oksitleme yeteneğine sahip olmaları sebebiyle, enerji kaynağı olarak glikoz yerine daha çok deamine olmamış amino asitleri kullanırlar. Buna neden olarak da biyokimyasal ve fizyolojik yapılarının karbonhidratları iyi değerlendirebilecek kapasitede olmaması gösterilmektedir [35]. Keleştemur ve Özdemir [36] gökkuşağı alabalığı yavrularına uyguladıkları anestezi maddenin glikoz ve kortizol seviyelerini arttırdığını belirttiler. Danli ve ark. [37] akut stres oluşturdukları *Ctenopharyngodon idella*'ya uyguladıkları anestezi sonrasında kan glikoz, kortizol ve LDH seviyelerinde anlamlı artışların olduğunu tespit ettiler. Pirhonen ve Schreck [38] alabalıklara uyguladıkları anestezi (MS-222, karanfil yağı ve CO<sub>2</sub>) ile 48 saatin sonunda kortizol seviyelerinin kontrole göre artış gösterdiğini ve sentetik bir madde olan MS-222 yerine doğal anestezi olan karanfil yağının tercih edilebileceğinin sonucuna vardılar. Yapılan çalışmada da alabalık kan glikoz ve kortizol seviyelerinin sedatif etkili bitki yağlarının uygulamalarında kontrol grubuna göre arttığı en yüksek değerlerin limon otu ve haşhaş yağında olduğu belirlenmiştir. Kandaki toplam protein, üre ve kreatinin seviyeleri birbirini etkileyen göstergelerdir. Toplam protein ve üre düzeyleri alıç, limon otu, haşhaş ve biberiye yağı verilen balıklarda bu parametreleri önemli düzeyde arttırmıştır. Kreatinin seviyesi biberiye yağı uygulanan balıklar dışındaki diğer gruplarda kontrole göre artmıştır. Balıkların plazma veya serumlarındaki üre miktarlarındaki artışın uygulanan yağların meydana getirdiği sedasyon sonucu solungaçların görevini tam olarak yapamaması ile ilgili olabilir. Protein metabolizmasına bağlı olarak yapılan incelemelerde gökkuşağı alabalıklarında plazma üre miktarına besleme diyetlerinin etkileri olduğu bildirilmiştir [39]. Anestezi etkisi ile böbreklerde glomeruler filtrasyon ve tübüler fonksiyonların zayıfladığı bunun sonucu olarak ürenin uzaklaştırılmadığı ve kanda seviyesinin artışı ile kendini göstermiş olabilir. Artan kreatinin değerleride glomerular filtrasyonun azalmasına dolayısıyla renallerin görevini yapamamasıyla ilişkili olduğu düşünülmektedir. Ayrıca balıklarda kreatinin artışına neden olan durumlardan biriside su ortamındaki oksijenin azalması da gösterilebilir. Balıklarda toplam protein konsantrasyonlarındaki artış; meydana gelen sedatif etkinin organizmada enerjinin düzensiz harcanması ve absorpsiyonun düzenli yapılamaması ile ilgili olabileceği düşünülmektedir. Kandaki trigliserit ve toplam kolesterol konsantrasyonları arasında pozitif bir korelasyon mevcuttur [40]. Mevcut çalışmada elde edilen trigliserit ve toplam kolesterol seviyeleri, uygulanan bitki yağ ekstraktlarının bu değerlerde azalmaya yol açtığını göstermiştir. Uygulanan bitki yağlarının meydana getirdiği sedasyonun balıkların trigliserit seviyelerinde azalmaya yol açtığı durumun oluşan anestezi etkisi ile balıkların yeterli beslenememesi sonucu ortaya çıkmış olabileceği sonucuna varılmıştır. Velisek ve Svobodova [41] aynalı sazanlara (*Cprinus carpio*) anestezi olarak 2-phenoxyethanol uygulayarak anestezi öncesi ve sonrası serum trigliserit ve toplam kolesterol seviyelerinin kontrole göre önemli fark yaratmadığını belirtmişler. Sonuçların yapılan çalışma ile paralellik göstermemesinin sebebi anestezi süresi ve uygulanan doz ile ilgili olabilir. Doğal anestezi bitki yağları uygulanan grupların serumlarında sodyum, potasyum ve demir değerlerinin, kontrol grubuna göre önemli oranda düştük olduğu gözlenmiştir. Keleştemur ve Özdemir [36] yaptıkları çalışmada gökkuşağı alabalığı yavrularına uyguladıkları anestezi maddenin soydum ve potasyum değerlerinde istatistik olarak azalttığını ortaya koydular. Simões ve ark. [42] *Oreochromis niloticus*' a uyguladıkları karanfil yağının 1.8 mg/L konsantrasyonda 96 saat sonunda Na ve K seviyelerinde önemli azalmalar tespit ettiler. Davidson ve ark. [43] sentetik (AQUI-S) bir madde uyguladıkları alabalıkların kan sodyum ve potasyum değerlerini, anestezi sonrası elde edilen verilerde bu parametrelerde uygulanmadan önceki seviyelerine göre daha düşük olduğunu saptamışlar. Velisek ve ark. [44] yayın balığı (*Silurus glanis*) ile

yaptıkları çalışmada serum kalsiyum seviyelerinin anestezi öncesi ve sonrasında değişmediğini, başka bir çalışmada Velisek ve Svobodova [37], 2-phenoxyethanol ile anestezi edilen aynalı sazan (*Cprinus carpio*) balığında, anestezi edilen grubun kan Ca anestezi uygulanmayan grubun serum kalsiyum değerinin istatistiksel olarak değişmediğini belirtmişlerdir. Bu araştırmacıların yaptığı çalışmalar mevcut çalışmada elde edilen sonuçları desteklemektedir. Eritrosit sayısının, kandaki oksijen miktarının azalması [45] ve dehidrasyon durumlarında [46] artış göstererek organizmanın verdiği sekonder cevap olduğu bildirilmiştir [31]. Kandaki oksijen taşınma kapasitesi, hemoglobinin ve eritrositlerin sayısı ile doğrudan ilişkilidir. Kanın oksijen bağlama kapasitesini artıran hemoglobin ayrıca karbondioksit taşıma ve kan pH'sını dengeleme de önemlidir [47]. Hematokrit düzeyleri, balığın osmotik dengesizlik yaşadığı ve iyonik değişimin düzenlendiği sistemlerin düzensizliğine bağlı olarak artış gösterebilir. Anestezi altında salgılanan adrenalin dalağın kasılmasına ve eritrositlerin kana karışmasına neden olarak hematokrit değerini arttırmış olabilir [31]. Bir diğer çalışmada *Pagrus auratus*' a 60 mg/L MS-222 sentetik anestezik uygulaması sonucu eritrosit ve hematokrit seviyelerinde kontrol grubuna göre artış tespit ettiler [48]. Balıklar ile yapılan çalışmalarda tıbbi bitkilerin alkaloidleri, flavonoidleri, pigmentleri, fenolik içerikleri, terpenoidleri, steroidleri ve uçucu yağlarının yemlerine veya su ortamlarına ilave edilerek büyüme performansı, yemden yararlanma, yaşama oranı, anti-mikrobiyolojik etkiler, antioksidan aktivite ve çevresel stres gibi pek çok parametre değerlendirilmiştir. Günümüzde bitkisel ürünlerden elde edilen farklı yağların sedatif ve anestezik özelliklerinin araştırılması da günden güne artış göstermiştir. Doğal anestezikler ile balıklar üzerinde yapılan *in vivo* araştırmalarda stres önleyici etkilerinin de olduğu bildirilmiş ve sentetik anesteziklere karşı daha doğru bir seçenek olacağı düşünüldüğünden bundan sonra da yeni doğal sedatif etkiye sahip bitki ekstraktlarının arayışları sürdürülmelidir. Bu ürünler antioksidan özellikleri ile balık hastalıklarını önlemede ve fizyolojik durumlarının stabilitesinde de önemli etkiler yaratacağı düşünülmektedir. Sonuç olarak, balıklarda doğal ve sentetik anestezik madde uygulamaları sonucu kan parametrelerindeki değişimlerin incelendiği çalışmalar ile bu çalışma karşılaştırıldığında gökkuşuğu alabalıklarına 96 saat ve 25 mg/L dozda alıç, limon otu, haşhaş yağlarının doğal anestezi de kullanılabileceğini söylenebilir. Bundan sonra yapılacak çalışmalarda bu bitki yağları kullanılarak farklı balık türü, anestezi süresi ve dozu gibi parametreler değiştirilerek bu alandaki çalışmalar zenginleştirilebilir.

## Teşekkür

Bu çalışmanın gerçekleşmesinde yardım ve desteklerinden dolayı Prof. Dr. Zeliha SELAMOĞLU ve Cihan DÜŞGÜN'e teşekkür ederim.

## Kaynaklar

- [1] Dobsikova, R., Velisek, J., Wlasow, T., Gomulka, P., Svobodova, Z., ve Novotny, L., Effects of cypermethrin on some haematological, biochemical and histopathological parameters of common carp (*Cyprinus carpio* L.), **Neuro Endocrinology Letters**, 27(suppl.2), 91-95,2006.
- [2] Dönmez, E.A., Kolay, M., Özkan, F., ve Koyuncu, C.E., FMC ve malaşit yeşili sağaltım dozlarının (*Oreochromis niloticus* L., 1758)'un bazı kan parametrelerinde meydana getirdiği değişimler, **Journal of Fisheries Aquatic Sciences**, 23(1/1), 61-64, (2006).

- [3] Parveen, S., Bharose, R., ve Singh, D., Effect of tannery waste water on lactate dehydrogenase (LDH) enzyme activity of fresh water fish, *Channa punctatus*, **Journal of Entomology and Zoology Studies**, 5(2), 643-647, (2017).
- [4] Talas, Z.S., Gulhan, M.F., Erdogan, K., ve Orun, I., 2014. Antioxidant effects of propolis on carp *Cyprinus carpio* exposed to arsenic: biochemical and histopathologic findings, **Diseases of Aquatic Organisms**, 108, 241–249, (2014).
- [5] Cooke, S.J., Suski, C.D., Ostrand, K.G., Tafts, B.L., ve Wahl, DH., Behavioural and physiological assessment of low concentrations of clove oil anaesthetic for handling and transportating large mouth bass *Micropterus salmoides*, **Aquaculture**, 239, 509-529, (2004).
- [6] Hajek, G.J., Klyszejko, B., ve Dziaman, R., The anaesthetic effect of clove oil on common carp, *Cyprinus carpio* L, **Acta Ichthyologica et Piscatoria**, 36(2), 93-97, (2006).
- [7] Trushenski, J.T., Bowker, J.D., Cooke, S.J., Erdahl, D., Bell, T., MacMillan, J.R., Yanong, R.P., Hill, J.E., Fabrizio, M.C., Garvey, J.E., ve Sharon, S., Issues Regarding the use of sedatives in fisheries and the need for immediate-release options, **Transactions of the American Fisheries Society**, 142, 156-170, (2013).
- [8] Yanar, M., ve Genç, E., Anaesthetic effects of quinaldine sulphate together with the use of diazepam on *Oreochromis niloticus* L. 1758 (Cichlidae) at different temperatures, **Turkish Journal of Veterinary and Animal Sciences**, 28(6), 1001-1005, (2004).
- [9] Meza, S., Immobilization of carp (*Cyprinus carpio*), catfish (*Ictalurus punctatus*) and tilapia (*Tilapia mossambica*) using xylocaine with sodium bicarbonate [PhD Thesis]. **Universidad Nacional Autonoma de Mexico Fac de Med Vet Zootec**. 33 p. (1983)
- [10] Harvey, B., Denny, C., Kaiser, S., ve Young, J., Remote intramuscular injection of immobilising drugs into fish using a laser-aimed underwater dart gun, **Veterinary Record**, 122(8), 174-177, (1988).
- [11] Anju, T.D., Solomon, S.G., ve Cheikyula, J.O., Effects of aqueous leaf extract of tephrosia vogeli as a traquilizer on the african cat fish *Heterobranchus longifilis* val. (pisces 1840), **American Journal of Research Communucation**, 3(6), 45-59, (2015).
- [12] Knaak, N., ve Fiuza, L.M., Potencial dos óleos essenciais de plantas no controle de insetos e microrganismos, **Neotropical Biology and Conservation**, 5, 120-132, (2010).
- [13] Mylonas, C.C., Cardinaletti, G., Sigelaki, I., ve Polzonetti-Magni, A., Comparative efficacy of clove oil and 2-phenoxyethanol as anesthetics in the aquaculture of European sea bass (*Dicentrarchus labrax*) and gilthead sea bream (*Sparus aurata*) at different temperatures, **Aquaculture**, 246(1-4), 467-481, (2005).
- [14] Roohi, Z., ve Imanpoor, M.R., The efficacy of the oils of spearmint and methyl salicylate as new anesthetics and their effect on glucose levels in common carp (*Cyprinus carpio* L., 1758) juveniles. **Aquaculture**, 437, 327-332, (2015).
- [15] Cihangir, E., ve Diler, İ., Yavru ve Juvenil Gökkuşığı Alabalığı (*Oncorhynchus mykiss*, L.) yemlerine farklı oranlarda ilave edilen kekik (*Origanum vulgare*, L.) uçucu yağının büyüme performansı ve yemden yararlanma üzerine etkisi, **Süleyman Demirel Üniversitesi Eğirdir Su Ürünleri Fakültesi Dergisi**, 12(2), 86-96, (2016).

- [16] Metin, S., Didinen, B.I, Kubilay, A., Pala, M., ve Aker, İ., Bazı tıbbi bitkilerin Gökkuşluğu Alabalıkları (*Oncorhynchus mykiss* Walbaum, 1792) Üzerinde anestezi etkilerinin belirlenmesi, **Journal of Limnology and Freshwater Fisheries Research** 1(1), 37-42, (2015).
- [17] Samec, D., ve Piljac-Zegarac, J., Postharvest stability of antioxidant compounds in hawthorn and cornelian cherries at room and refrigerator temperatures-comparison with blackberries, white and red grapes, **Scientia Horticulturae**, 131, 15-21, (2011).
- [18] Shakeri, A., Sahebkar, A., ve Javadi, B., *Melissa officinalis* L. – A review of its traditional uses, phytochemistry and pharmacology, **Journal of Ethnopharmacology**, 188, 204-228, (2016).
- [19] Aksoy, L. Opium poppy (*Papaver somniferum* L.) oil for preparation of biodiesel: Optimization of conditions, **Applied Energy**, 88, 4713-4718, (2011).
- [20] Albuquerque, U.P., Medeiros, P.M., Almeida, A.L.S., Monteiro, J.M., Neto, E.M.F.L., Melo, J.G., ve Santos, J.P., Medicinal plants of the *caatinga* (semi-arid) vegetation of NE Brazil: A quantitative approach, **Journal of Ethnopharmacology**, 114(3), 325-35, (2007).
- [21] Taqi, A., Askar, K.A., Mutihac, L., ve Stamatina, I., Effect of *Laurus nobilis* L. oil, *Nigella sativa* L. oil and oleic acid on the antimicrobial and physical properties of subsistence agriculture: the case of cassava/pectin based edible films, **Food and Agricultural Immunology**, 24(2), 241-254, (2013).
- [22] Atamanalp, M., ve Bayır, A., Bir Dezenfektanın (Malahit Yeşili) Subletal Dozlarının Gökkuşluğu Alabalığı (*Oncorhynchus mykiss*) Kan Parametreleri Üzerine Etkileri, **Gazi Üniversitesi Eğitim Fakültesi Dergisi**, 23(3), 177-187, (2003).
- [23] Soto, C.G., Burhanuddin, Clove oil as a fish anaesthetic for measuring length and weight of rabbitfish (*Siganus lineatus*), **Aquaculture**, 135, 149-152, (1995).
- [24] Munday, P.L., ve Wilson, S.K., Comparative efficacy of clove oil and other chemicals in anaesthetization of *Pomacentras amboinensis*, a coral reef fish, **Journal of Fish Biology**, 51, 931-938, (1997).
- [25] Imanpoor, M.R., Bagheri, T., ve Hedayeti, S.A.A., The anesthetic effects of clove essence in Persian sturgeon, *Acipenser persicus*, **World Journal of Fish and Marine Sciences**, 2(1), 29-36, (2010).
- [26] Dolezelova, P., Macova, S., Plhalova, L., Pistekova, V., ve Svobodova, Z., The acute toxicity of clove oil to fish *Danio rerio* and *Poecilia reticulata*, **Acta Veterinaria Brno**, 80(3), 305-308, (2011).
- [27] Ghazilou, A., ve Chenary, F., Evaluation of rosemary oil anesthesia in carp, **Online Journal of Veterinary Research**, 15(2), 112-118, (2011).
- [28] Silva, L.L., Parodi, T.V., Reckziegel, P., Garcia, V.O., Bürger, M.E., Baldisserotto, B., Malmann, C.A., Pereira, A.M.S., ve Heinzmann, B.M., Essential oil of *Ocimum gratissimum*: anesthetic effect, mechanism of action and tolerance in silver catfish (*Rhamdia quelen*), **Aquaculture**, 350-353, 91-97, (2012).
- [29] Yıldız, M., Kayım, M., ve Akın, S., The anesthetic effects of clove oil and 2-phenoxyethanol on rainbow trout (*Oncorhynchus mykiss*) at different concentrations and temperatures, **Iranian Journal of Fisheries Sciences**, 12(4), 947-961, (2013).
- [30] El-Domiatiy, N.A., Stress response of juvenile *Clarias lazera* elicited by copper, **Comparative Biochemistry and Physiology**, C88 (2), 259-262, (1987).



- [31] Vosyliene, M.Z., Haematological parameters of rainbow trout (*Oncorhynchus mykiss*) during short-term exposure to copper, **Ekologija**, 3, 12-18, (1996).
- [32] Van Vuren, J.H.J., Van der Merwe, M., ve Du Preez, H.H., The effect of copper on the blood chemistry of *Clarias garlepinus* (Clariidae), **Ecotoxicology Environmental Safety**, 29, 187-199, (1994).
- [33] Vijayan, M.M., Pereira, C., Grau, E.G., ve Iwama, G.K., Metabolic responses associated with confinement stress in Tilapia; The Role of Cortisol, **Comparative Biochemistry and Physiology**, 116C, 1, 89-85, (1997).
- [34] Zhiteneva, L.D., Poltavceva, T.G., Rudnickaja, O.A., Atlas of normal and pathological cells in the blood of fish. **Rostov-on-Don**, 112 pp. (1989).
- [35] Gültepe, N., Balıklarda beslenme ile kan parametreleri arasındaki ilişkiler, **Alnteri**, 12 (B), 25-30, (2007).
- [36] Keleştemur ,G.T., ve Özdemir,Y., Gökkuşığı Alabalığı (*Oncorhynchus mykiss*, W. 1792) yavrularının kortizol, glikoz ve bazı kan elektrolit değerleri üzerine anestezinin etkileri, **Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi**, 14(3), 213-217, (2010).
- [37] Danli, J., Yubo, W., Di, H., Xing, R., ve Yan, W., Effect of blood glucose level on acute stress response of grass carp *Ctenopharyngodon idella*, **Fish Physiology and Biochemistry**, 43(5), 1433-1442, (2017).
- [38] Pirhonen, J., ve Schreck, C.B., Effects of anaesthesia with MS-222, clove oil and CO<sub>2</sub> on feed intake and plasma cortisol in steelhead trout (*Oncorhynchus mykiss*), **Aquaculture**, 220(1-4) , 14, 507-514, (2003).
- [39] Knoph, M.B., ve Masoval, K., Plasma Ammonia and urea levels in Atlantic Salmon Farmed in Sea Water, **Journal of Fish Biology**, 49, 165-168, (1996).
- [40] Karagül H, Altıntaş A, Fidancı UR, Sel, T., Klinik Biyokimya, Medisan Yayın Evi, Yayın No:45, s. 430(1), Ankara, (2000).
- [41] Velisek, J., ve Svobodova, Z., Anaesthesia of Common Carp (*Cyprinus carpio* L.) with 2-Phenoxyethanol: acute toxicity and effects on biochemical blood profile, **Acta Veterinaria**, 73, 247-252, (2004).
- [42] Simoes, L.N., Lombardi, D.C., Gomide, A.T.M., ve Gomes, L.C., Efficacy of clove oil as anesthetic in handling and transportation of Nile tilapia, *Oreochromis niloticus* (Actinopterygii: Cichlidae) juveniles, **Zoologia**, 28(3), 285–290, (2011).
- [43] Davidson, G.W., Davie, P., Young, G., ve Fowler, R., Physiological Response of Rainbow Trout *Oncorhynchus mykiss* to Crowding and Anesthesia With AQUI-S, **Journal of World Aquaculture Society**, 31(1), 105-114, (2000).
- [44] Velisek, J., Wlasow, T., Gomulka, P., Svobodova, Z., ve Novotny, L., Effects of 2-phenoxyethanol anaesthesia on Sheatfish (*Silurus glanis* L.), **Veterinary Medicine**, 52 (3),103-110, (2007).
- [45] Azizoglu, A., ve Cengizler, İ., Sağlıklı *Oreochromis niloticus* (L.) bireylerinde bazı hematolojik parametrelerin saptanması üzerine bir araştırma, **Turkish Journal of Veterinary and Animal Sciences**, 20, 425-431, (1996).
- [46] Mayer, S., A review of the scientific justifications for maintaining cetaceans in captivity, (edit. By Frances Clarke), A report for the whale and dolphin conservation society (WDCS), 35 p., (1998).
- [47] Demir, N., İhtiyoloji, İstanbul Üniversitesi Fen Fakültesi Basımevi, Cilt No. 2, İstanbul, 365 s. (1996).
- [48] Ryan, S., The dynamics of MS-222 anaesthesia in a marine teleost (*Pagrus auratus*: Sparidae), **Comporative Biochemistry and Physiology Part C**, 101(3), 593-600, (1992).

# Ortaokul 8. sınıf öğrencilerinin cebir bilgileri ve cebirsel düşünme düzeylerinin problem kurma becerileri açısından incelenmesi<sup>‡</sup>

Filiz Tuba DİKKARTIN ÖVEZ<sup>1,\*</sup>, Büşra Aydın ÇINAR<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Balıkesir Üniversitesi Necatibey Eğitim Fak. Matematik ve Fen Eğitimi Böl., Çağış kampüsü, Balıkesir.

<sup>2</sup>Milli Eğitim Bakanlığı, Sındırgı, Balıkesir.

Geliş Tarihi (Recived Date): 31.03.2018

Kabul Tarihi (Accepted Date): 20.04.2018

## Özet

*Bu araştırmanın amacı, 8. sınıf öğrencilerinin cebir bilgileri ve cebirsel düşünme düzeylerinin problem kurma becerileri açısından incelemektir. Araştırma Bursa ilinde öğrenim gören basit seçkisiz örnekleme yöntemi ile seçilen 200 sekizinci sınıf öğrencisi ile gerçekleştirilmiştir. Çalışmada tarama modeli benimsenmiştir. Veri toplama aracı olarak Problem Kurma Testi ve Cebirsel Düşünme Düzeyi Belirleme Ölçeği kullanılmıştır. Verilerin analizinde öğrencilerin kurdukları problemler Silver ve Cai tarafından geliştirilen veri kodlama şeması temel alınarak puanlanmış, problem kurma beceri puanlarının, sahip oldukları cebirsel düşünme düzeylerine göre anlamlı farklılık gösterip göstermediğini belirlemek amacıyla tek yönlü varyans analizi kullanılmıştır. Ayrıca öğrencilerin cebir bilgilerinin kurdukları problemlere yansımaları belirlemek için geliştirilen rubrik ile öğrencilerin cebir bilgileri, kurdukları problemler kapsamında analiz edilmiş ve her düzeye ilişkin veriler betimsel olarak sunulmuştur. Çalışmanın sonucunda öğrencilerin problem kurma beceri puan ortalamaları ile cebirsel düşünme düzeyleri arasında anlamlı bir farklılık olduğu tespit edilmiştir. Kurulan problemlerden yola çıkarak cebir bilgilerine yönelik yapılan incelemede öğrencilerin % 18 inin problemleri kurarken matematiksel bilgiyi, sembol ve formül bilgisini doğru tanımladıkları, % 5.5 inin cebir bilgisini günlük hayatta nasıl kullanılacağına ilişkin bilgi ve beceri transferi yaparak problem kurabildiği % 14 ünün problemi kurarken verilen duruma ilişkin uygun muhakeme yapabildiği ve uygun problem kurabildiği belirlenmiştir.*

**Anahtar kelimeler:** Problem kurma becerisi, cebirsel düşünme düzeyi, cebir bilgisi, matematik eğitimi.

\* Filiz Tuba DİKKARTIN ÖVEZ, tdikkartin@balikesir.edu.tr, <http://orcid.org/0000-0003-2646-5327>

Büşra Aydın ÇINAR, busraydinbal@gmail.com, <http://orcid.org/0000-0003-0878-1852>

<sup>‡</sup> 25. Ulusal Eğitim Bilimleri kongresinde çalışmanın bir bölümü sözel olarak sunulmuştur.

## Assessment of secondary school 8th grade students' algebra knowledge and algebraic thinking levels with regard to problem posing

### Abstract

*This study aims to assess eight grade students' algebra knowledge and algebraic thinking levels with regard to problem posing. The study sample included 200 eighth graders that were selected using simple random sampling method in Bursa province. This is a survey. Problem Posing Test and Scale on Algebraic Thinking Level were used as data collection tools. Problems posed by students were scored based on data coding scheme developed by Silver and Cai in data analysis. One-way analysis of variance (ANOVA) was used to determine whether problem posing skill scores showed a significant difference by algebraic thinking levels of students. In addition, student's algebra knowledge was analyzed by the rubric developed to determine whether student's algebra knowledge reflect on the problems they posed, and data regarding each level were presented in a descriptive manner. As a result of the study, a significant difference was found between mean scores of students' problem posing skill and algebraic thinking levels. It was found in the examination performed using posed problems on algebra knowledge that 18% of the students described mathematical, symbol and formula knowledge correctly when posing problems, 5.5% were able to pose problem transforming knowledge and skills regarding how to use algebra knowledge in daily life, and 14% were able to make judgment regarding given situation when posing problem and pose a suitable problem.*

**Keywords:** *Problem posing skill, algebraic thinking level, algebra knowledge, mathematics education.*

### 1. Giriş

Problem kurma matematik öğrenme ve öğretiminin önemli bir bileşenidir. Problem kurma, öğrencilerin somut durumlara yönelik olarak yapmış oldukları kişisel yorumları ve bunları anlamlı matematiksel problemler olarak biçimlendirmeyi içeren bir süreçtir. [1,2]. Problem kurma kavramsal anlama, yaratıcılık, problem çözme ve muhakeme becerileriyle ilişkili olup bu bileşenlerin gelişimine katkı sağlamaktadır. Ayrıca öğrencilerin matematiksel bilgi ve yetenekleri hakkında bilgi veren önemli bir değerlendirme aracıdır [3]. Problem kurma ayrıca matematik öğretiminin merkezinde yer alan problem çözme becerisiyle de pozitif yönde güçlü bir ilişki içerisindedir. Çünkü problem çözme süreci, problem kurma becerilerinin gelişimini de etkileyen süreci kapsamaktadır. Problem kurma, belirli bir problemden [4] ya da belirli bir durumdan veya deneyimlerden yeni bir problem yaratılması olarak tanımlanabilir. Problem kurma öğrencilerin yaratıcılığını artırmanın bir aracı olarak kullanılabilir gibi [5] matematiksel bilgiyi aktarma yeteneğinin gelişmesine yardımcı olarak da kullanılabilir [6]. Problem kurma matematiksel düşünme, matematiksel işlem becerisi gibi konularda öğrencilerin anlama düzeylerini belirlemek için tek başına kullanılacak bir ölçme yoludur [7]. Bu açıdan problem kurma kendi başına hem bir

öğretim hem de değerlendirme aracı olarak düşünülebilir. Problem kurma yöntemini kullanarak yapılan değerlendirmeler öğretmene detaylı bilgi vermede etkili bir yoldur [8]. Bu doğrultuda öğretmen, problem kurma görevinin dersin amacı ile nasıl ilişkili olduğunu düşünerek öğrencilerin nasıl değerlendirileceğine karar verebilir.

Matematiğin temel taşlarından birisi olan problem çözme sürecinin yaratıcılık açısından en üst düzeyi olarak kabul edebileceğimiz problem kurma, öğrencilerin gerçek potansiyellerini, matematiksel düşünme yapılarını ve becerilerini ortaya koymayı sağlayan bir süreçtir. Bu süreçte başarılı olan öğrenci, matematiksel keşif ve araştırma yapmanın heyecanını deneyimleyebilir. Bu kapsamda problem kurmanın pedagojik yararları düşünüldüğünde sadece bir sınıf içi değerlendirme aracı olarak değil öğrencilerin düşünme süreçlerini anlayışlarını ve matematiksel yetkinliklerini incelemek içinde bir değerlendirme aracı olarak kullanılması önerilebilir. Çünkü problem kurma aktiviteleri, öğrencilerin kendilerine sunulan durumlarla etkileşime girmelerini sağlayarak kendi anlayışları, matematik bilgileri ve becerileri ile tutumları hakkında çok şey ortaya koymaktadır [9].

Ayrıca öğrenciler kendi problemlerini oluşturduklarında matematik bilgisini geliştirebilmekte, eleştirel düşünebilmekte ve belirli matematik kavramları hakkında keşfederek hesaplama becerilerini geliştirebilmektedirler. Bu doğrultuda problem kurma eleştirel düşünme için gelişimsel bir araç olarak da düşünülebilir [10]. Problem kurma sürecinde öğrencilerin sadece matematiksel olarak düşünmekle kalmayıp, yeni bir matematik problemlerini yeniden formüle edip üretirken yaratıcı düşünceleri de gerekmektedir [11]. Problem kurma üzerine yapılan araştırmalar incelendiğinde problem kurma sürecinin öğrencilerin bilgisi, problem çözme becerileri, problem kurma becerileri, yaratıcılık ve matematiğe yönelik tutumları üzerinde olumlu sonuçları olduğu [11-14], problem kurma etkinliklerinin matematik ve matematik öğretimine yönelik tutum ve inançlar üzerinde olumlu etkilerinin olduğu [15] öğrenciler yeni problemler kurduklarında, arkadaşlarıyla paylaşımda bulundukça sorumluluk duygularının arttığını belirlemişlerdir [16].

Uygulanan Ortaokul matematik dersi öğretim programı matematiksel becerilerin gelişmesinde önemli yapı taşları olan problem kurma ve çözme becerilerini geliştirmeyi hedefleyen bir anlayışa sahiptir. Bu doğrultuda matematik eğitiminin temel amaçlarından biri öğrencilerin problem çözme becerilerini geliştirmek olarak kabul edilmiş, problem çözme; öğretim programı içerisinde yer alan her konu için geliştirilmesi beklenen temel bir beceri olarak ele alınmıştır. Programda öğrencilerin problem çözme becerilerini geliştirmeye yönelik çalışmalarda, problem kurmayı da içeren bir sürecin izlenmesi gerektiği vurgulanmış, her sınıf düzeyinde problem kurma becerisini geliştirmeyi hedefleyen kazanımlara yer verilmiştir [1].

Bir beceri olarak geliştirilmesi hedeflenen problem kurma aslında kendi içinde öğrenci bilgisini ortaya koyan bir değerlendirme aracı gibi veri sağlamaktadır. Problem kurma ayrıca öğrencilerin matematiksel düşüncelerinin güçlü ve önemli yönlerini ya da eksikliklerini ortaya koymaktadır. Çünkü öğrencinin problem kurabilmesi için, denklem, durum ya da cebirsel ifadelerde yer alan değişkenler arasındaki ilişkileri belirlemesi gerekmektedir [17].

Bu sürecin içindeki en önemli faktör ise matematiğin dili olarak tanımlanan cebir ve cebir bilgisidir. Harfin anlamını bilen, denklemleri, değişkenleri farklı gösterimleri ve

bunlar arasındaki ilişkileri doğru anlayabilen öğrencinin yani cebirsel düşünebilen bir öğrencinin problem kurma sürecinde daha başarılı olabileceği düşünülmektedir. Çünkü cebirsel düşünme içerisinde akıl yürütme, gösterimleri kullanma, değişkenleri anlama, sembolik gösterimlerin anlamını açıklama, matematiksel fikirlerin gelişimi için modellerle çalışma, gösterimler arasında dönüşüm yapma gibi becerileri içeren bir düşünme biçimidir. Ayrıca Problem kurma sürecinin öğrencilerin cebir bilgisi ve cebirsel düşünme becerileri konusunda derin bilgiler verebileceği düşünülmektedir. Matematiksel düşünmenin gelişiminde önemli bir yeri olan cebirsel düşünmenin öğretim programlarındaki uygulamaları önem taşımaktadır. Böyle bir ihtiyaç matematik öğretim programının cebirsel düşünmeyi ne ölçüde geliştirdiği sorusunu akla getirmektedir. Yapılan araştırmalar, Ortaokul ve Lise matematik öğretim programları kapsamında yer alan cebir öğrenme alanı kazanımlarına ulaşılma düzeyinin oldukça yetersiz olduğunu, kazanımlara ulaşılma düzeylerinin altıncı sınıflarda %57.1, yedinci sınıflarda % 55.5, sekizinci sınıflarda % 44.4, dokuzuncu sınıflarda % 0, onuncu sınıflarda % 9.3, on birinci sınıflarda % 23.8 ve on ikinci sınıflarda % 40 oranında olduğunu göstermektedir. Bu sonuçlar ülkemizde cebir bilgisinin incelenmesini gerekli kılmaktadır [18].

Bu süreçte sınıf içi bir değerlendirme aracı olarak kullanılmasının yanında biçimlendirici bir değerlendirme aracı olarak da kullanılması önerilen problem kurma [9], hem öğretmenlere hem de öğrencilere, ne kadar öğrenmenin gerçekleştiğini gösterebilir ve öğrenme sürecine yönelik sonuçları ortaya çıkarabilir. Bu doğrultuda matematiksel düşünmenin önemli bir unsuru olan cebirsel düşünme ve matematiğin dili olan cebir bilgisinin değerlendirilmesinde problem kurma sürecinin sağlayacağı veriler biçimlendirici değerlendirme açısından önemli görülmektedir. Bu nedenle araştırmanın amacı, cebir ve değişken bilgisinin ilk temellerinin atıldığı Ortaokul Matematik Dersi Öğretim Programı uygulamalarına katılan 8. sınıf öğrencilerinin cebir bilgileri ve cebirsel düşünme düzeylerinin problem kurma becerileri açısından incelemektir. Bu doğrultuda problem kurma becerileri bir değerlendirme aracı olarak düşünülmüş öğrencilerin cebir bilgilerinin ve cebirsel düşünme düzeylerinin kurdukları problemlere yansımaları incelenmiştir.

Bu amaç kapsamında aşağıdaki araştırma sorularına yanıt aranmıştır.

- 8. Sınıf öğrencilerinin problem kurma becerileri, sahip oldukları cebirsel düşünme düzeylerine göre anlamlı farklılık göstermekte midir?
- Farklı cebirsel düşünme düzeylerine sahip 8. Sınıf öğrencilerinin cebir bilgilerinin kurdukları problemlere yansması nasıldır.?

## **2. Yöntem**

### **2.1. Araştırmanın modeli**

Araştırmada, öğrencilerin mevcut cebir bilgilerinin problem kurma açısından incelenmesi söz konusu olduğundan, tarama modeli benimsenmiştir. Tarama modeli, geçmişte ya da halen var olan bir durumu varolduğu şekliyle betimlemeyi amaçlayan araştırma yaklaşımlarıdır [19].

## 2.2. Çalışma grubu

Araştırmanın çalışma grubunu Bursa ili Kemalpaşa mahallesinde 2016-2017 eğitim öğretim yılında Milli Eğitim Bakanlığına bağlı 3 ortaokulda öğrenim gören basit seçkisiz örnekleme yöntemi ile rastgele seçilen 200 sekizinci sınıf öğrencisi oluşturmaktadır. Çalışma grubunda 102 kız, 98 sayıda erkek öğrenci yer almaktadır.

## 2.3. Veri toplama araçları

Araştırma da öğrencilerin cebirsel düşünme düzeylerini belirlemek amacıyla CSMS “Concepts in Secondary Mathematics and Science” ve K.M. Hart tarafından 1998 yılında geliştirilen [20]. Cebirsel düşünme düzeyi ölçeği kullanılmıştır. Cebir testi dört cebirsel düşünme düzeylerini ölçen 27 açık uçlu sorudan oluşmaktadır. Öğrencilerin cebirsel ifadeleri anlama düzeylerini ortaya koymak amacıyla geliştirilen ölçekte elde edilen veriler ışığında cebirsel düşünme düzeyleri dört aşamada incelenmektedir [21]

*Düzyey 1:* Aritmetik işlemlerin sonucunda bir harfin değerini bulma, harfleri birer nesne olarak algılayarak bir problemi sonlandırma ve sorunun içeriğinde bulunan harflere rağmen bu harflere değer vermeden bir işlemi sonlandırma becerilerini içermektedir.

*Düzyey 2:* Bu düzey düzey 1 deki gibi aritmetik işlemlerin sonucunda bir harfin değerini bulma, harfleri birer nesne olarak algılayarak bir problemi sonlandırma ve sorunun içeriğinde bulunan harflere rağmen bu harflere değer vermeden bir işlemi sonlandırma becerilerini içermektedir. Bu düzeydeki öğrencilerden birinci düzeyle aynı soyutluk derecesinde olmasına rağmen daha karmaşık sorulara yanıt bulmaları beklenmektedir.

*Düzyey 3:* Harflerin belli bir bilinmeyen olarak kullanılmasını becerilerini içermektedir.


*Düzyey 4:* Harflerin belli bir bilinmeyen olarak kullanılması becerilerini içererek daha karmaşık soruların çözümünü gerektiren cebirsel becerileri içerir.

Öğrencilerin problem kurma becerilerinin belirlenmesi amacıyla Stoyanova ve Ellerton [22] tarafından geliştirilen; serbest, yarı-yapılandırılmış ve yapılandırılmış problem durumlarını içeren Problem Kurma Ölçeği araştırmacılar tarafından geliştirilmiştir. Ölçekte 2 serbest, 2 yarı-yapılandırılmış ve 2 yapılandırılmış problem durumlarına uygun olarak hazırlanmış toplam 6 açık uçlu soru yer almaktadır. Ölçekte yer alan sorular seçilirken öğretim programında yer alan kazanımlar dikkate alınmış ve ilgili araştırmalar incelenmiştir [23,24].

Ölçeğin kapsam geçerliğini belirlemek için 2 matematik eğitimi alan uzmanı ve 6 matematik öğretmenin görüşlerine başvurularak seçilen soruların problem kurma durumları, dil, seviye ve içerik bakımından uygunluğu incelenmiş ve ön deneme ölçeği oluşturulmuştur. Her madde uzmanlar tarafından “madde hedeflenen yapıyı ölçüyor”, “madde yapı ile ilişkili ancak gereksiz”, “madde hedeflenen yapıyı kısmen ölçüyor”, “madde hedeflenen yapıyı ölçmez” şeklinde derecelendirilmiştir. Uzman görüşleri doğrultusunda her maddeye ait kapsam geçerlik oranları elde edilmiştir. Kapsam geçerlik oranları, maddeye ilişkin “gerekli” şeklinde görüş belirten uzman sayısının maddeye ilişkin görüş belirten uzman sayısına oranının 1 eksiği ile elde edilmiştir [25]. Elde edilen kapsam geçerlilik oranı 0 veya negatif ise madde ölçekten atılmış, değer pozitif ise kapsam geçerlilik oranı minimum değeri .78 ve üstü ise anlamlı kabul edilerek madde ön deneme ölçeğine dahil edilmiştir. Maddelere ilişkin elde edilen

kapsam geçerlilik oranlarının (KGO) ortalaması alınarak ölçeğin tamamına ait Kapsam Geçerlilik İndeksi (KGİ) hesaplanmıştır [26]. Ölçeğin  $KGİ > KGO$  (.78) kapsam geçerliğinin istatistiksel olarak anlamlı olduğu sonucuna ulaşılmıştır. Uzman görüşlerine göre elde edilen KGO değerine bakılarak bazı maddeler ölçekten çıkartılmış, ön deneme ölçeği elde edilmiştir. Ön deneme ölçeğinde yer alan soruların anlaşılabilirliği, açıklığı, şekillerin anlaşılabilirliği açısından değerlendirmesi amacıyla çalışma grubu dışında yer alan 20 sekizinci sınıf öğrencisine uygulanarak anlaşılmasında sorunlar olduğu tespit edilen sorular düzeltilmiş ve 6 sorudan oluşan ölçeğe son hali verilmiştir. Ölçekte yer alan sorulara ilişkin açıklamalar Tablo 1’de sunulmuştur.

Tablo 1. Problem kurma ölçeğinde yer alan soruların problem durumlarına göre sınıflandırılması.

Problem Kurma Durumları	Özellikleri	İçeriği
Serbest	Öğrencinin suni ya da doğal bir durumdan bir problem üretmesinin istendiği durumdur. [22,28].	1.Günlük yaşantınızda karşılaştığınız olaylardan yaralanarak cebirsel ifadelere yönelik problem kurunuz ve çözünüz. 2. Örüntü içeren bir problem kurunuz.
Yarı Yapılandırılmış	Açık bir durumun verilerek bu durumda yer alan yapının keşfedilmesinin istendiği durumdur. Bunu bilgi, beceriler ve kavramları ve daha önceki matematiksel deneyimlerinden elde ettikleri ilişkileri kullanarak öğrenciler tamamlarlar [22,28]	3.  1.adım 2.adım 3.adım 4.adım a) 10. şekilde kaç tane daire olmalıdır? Açıklayınız b) “n.” şekildeki daire sayısını bulmak için bir formül bulunuz. c) Verilen örüntüye uygun bir problem kurunuz 4. $\frac{2(x-4)}{3} = x - 4$ Denklemine uygun bir problem kurunuz.
Yapılandırılmış	problem kurma etkinliklerinin özel bir probleme dayalı olarak gerçekleştirilme durumudur [22,28]	1) Bir araba kiralama şirketi kiraladığı bir araba için günlük 70 TL ve arabanın kullanıldığı km başına 4 TL para istemektedir. Bu şirketten araba kiralayan Ahmet 5 gün sonra arabayı teslim ediyorsa ne kadar ödemiş olabilir? Yanıtınızı nasıl bulduğunuzu açıklayın. Bu bilgileri kullanarak farklı bir problem kurunuz. 2) Tolga’nın bilyelerinin sayısı Arda’nın bilyelerinin sayısından 65 tane fazladır. İkisinin bilyeleri toplamı nasıl bulunur? Yanıtınızı nasıl bulduğunuzu açıklayın. Bu bilgileri kullanarak farklı bir problem kurunuz

Tablo 1 incelendiğinde Serbest, yarı yapılandırılmış ve yapılandırılmış problem kurma durumlarına ilişkin ikişer açık uçlu sorunun yer aldığı görülmektedir. İlgili problemlerin örüntü, cebirsel ifade ve cebirsel ilişki içeren bir duruma uygun olarak problem kurmaya yönelik çalışmaların yer aldığı görülmektedir.

#### 2.4. Verilerin analizi

Araştırmanın birinci alt problemi doğrultusunda, öğrencilerin problem kurma becerilerini belirlemek amacıyla uygulanan "Problem Kurma Testi" inden elde edilen veriler Silver ve Cai tarafından geliştirilen veri kodlama şeması kullanılarak Turhan tarafından geliştirilen puanlama yönergesine göre değerlendirilmiştir. Buna göre ölçekte yer alan problem kurma sorularına verilen yanıtlar aşağıdaki biçimde puanlanmıştır. Elde edilen puanlar; problem kurma becerisi kapsamında değerlendirilmiştir [17,29].

- Cevap Matematiksel bir problem değilse "0" puan
- Cevap sadece matematiksel bir problem ise 3 puan
- Cevap sadece matematiksel bir problem ancak istenilen yönde kurulmamışsa 3 puan
- Cevap hem matematiksel problem hem de istenilen yönde kurulmuşsa 6 puan
- Cevap istenilen yönde kurulan matematiksel bir problem ancak çözülemiyorsa 6 puan
- Cevap istenilen yönde kurulan matematiksel bir problem ise ve çözülebiliyorsa 10 puan

Öğrencilerin cebirsel düşünme düzeylerini belirlemek amacıyla uygulanan "Cebirsel Düşünme Düzeylerini Belirleme Ölçeğinde" yer alan sorular doğru yanıtlar için 1, yanlış yada boş yanıtlar için 0 puan verilerek değerlendirilmiştir. Öğrenciler ölçekten 0 ile 27 arasında puan alabilmektedirler. Hart, bir öğrencinin düzeyini belirlemek için öğrencinin bu düzeyde yer alan soruları doğru cevaplandırıp daha ileri safhadaki soruları cevaplandırmaları halinde karar vermek gerektiğini belirtmiştir [21]. Bir düzeyde yer alan soruların en az 2/3'ünü doğru yanıtlayan öğrencinin bu düzeyin özelliklerini taşıdığına karar verilmektedir. Öğrencilerin problem kurma beceri puanlarının, sahip oldukları cebirsel düşünme düzeylerine göre anlamlı farklılık gösterip göstermediğini belirlemek amacıyla tek yönlü varyans analizi kullanılmıştır. Farklı cebirsel düşünme düzeylerine sahip 8. Sınıf öğrencilerinin cebir bilgilerinin kurdukları problemlere yansımaları belirlemek için geliştirilen rubrik ile öğrencilerin cebir bilgileri, kurdukları problemler kapsamında analiz edilmiş ve her düzeye ilişkin veriler betimsel olarak sunulmuştur (Ek-1). Rubrik geliştirme sürecinde ilk olarak cebir bilgisini değerlendirme ve cebir bilgisinin bileşenleri ile ilgili literatür taraması yapılmıştır. Literatürde cebir bilgisinin değerlendirilmesi ile ilgili kuramsal temeller şöyledir. Cebir bilgisini oluşturan bileşenler konusunda pek çok gruplama mevcuttur. Örneğin Li, cebire ilişkin bilgi kategorilerini; temel kavramlar, temsiller, cebirsel içeriğin gelişimi, cebirsel uygulamalar, cebirsel dil ve temel cebirsel işlemler, muhakeme ve ispat olarak gruplandırılmıştır [30].

Okul cebiri ise pek çok öğretim programında bir öğrenme alanı olarak ele alınmaktadır. Bu öğrenme alanları kapsamında okul cebir bilgisinin içeriğinin örüntü, değişken, eşitlik ve eşitsizlik, denklem, eğim, doğrusal fonksiyonlar ve grafikleri ana kavramları üzerine yoğunlaştığı görülmektedir. Ortaokul matematik öğretim programı cebir öğrenme alanı kazanımları incelendiğinde ise programda temel olarak değişken, Örüntü, eşit işaretli-eşitlik, eşitsizlik, denklem kavramlarını temel alarak şekillendiği



görülmektedir. Cebir bilgisini değerlendirmeye yönelik olarak yapılan çalışmalar, raporlar ve öğretim programlarında oluşturulan değerlendirme ölçekleri incelendiğinde cebir bilgisinin bileşenlerinin; harfi değişken olarak tanıma, cebirsel ifadelerle işlem yapma, cebirin dilini kullanabilme, sembollerin anlamını bilme, aritmetiği genelleştirmek için örüntüleri kullanabilme örüntüleri genelleyebilme, denklem kurma ve çözme, eşit işaretinin anlamını cebirsel olarak bilme, problem çözme ve kurma sürecinde cebir dilini kullanabilme kategorileri altında incelendiği görülmektedir [1-2]. NCTM standartlarına göre problem çözme becerilerinin değerlendirilmesi; öğrencilerin problem çözmede matematiği kullanma becerisini değerlendirmek olarak tanımlanmış ayrıca öğrencilerin problemleri matematiksel ifadelerle dönüştürmesi, problem çözümlerini yaparak sonucu doğrulaması ve genelleme yaparak yeni problemleri kurması matematiği kullanma becerisinin göstergeleri arasında gösterilmiştir [31]. Bu temelden hareketle araştırmada öğrencilerin kurdukları problemlerin matematik, dolayısıyla özde cebir bilgisini yansıttığı düşüncesinden hareketle yapılan literatür çalışması sonucunda problem kurma bağlamında cebir bilgisini ölçme rubriğinin boyutları belirlenmiştir. Buna göre problem kurma, matematiksel bilgiyi tanımlama, cebir bilgisini günlük hayatla ilişkilendirme, harfi değişken olarak algılama, denklem, genelleme, muhakeme etme (tümevarım, tümdengelim, orantısal akıl yürütme v.b.), eşit işareti ve ilişkisel düşünme boyutların belirlenerek taslak maddeler oluşturulmuştur. İki matematik eğitimi alan uzmanının görüşleri alınarak maddelerde gerekli düzeltmeler yapılmıştır. Alan uzmanları, ölçüt maddelerini açıklığı ve anlaşılabilirliği, içeriğinin kendi amacıyla sınırlı olması, performans düzeyinin başarı farkını doğru yansıtacak nitelikte olması ölçülmek istenilen özelliklerin rubrikte yer alması gibi unsurlarda rubrik maddelerini değerlendirmişlerdir. Taslak rubrik için ayrıca 50 öğrencinin problem kurma kağıtları incelenmiş elde edilen veriler incelenerek rubrikte yer alan işlevsiz maddeler atılmıştır. Ölçeğin güvenilirliği için 50 öğrencinin problem kurma kağıtları alan uzmanlarınca rubrik çerçevesinde değerlendirilmiş veriler dereceli puanlama anahtarında, puanlayıcılar arası uyumunun hesaplanmasında kullanılan yöntemlerden Kappa katsayısı değerlendirilmiştir. (Tablo 2) Ağırlıklı Kappa analizleri yapılarak rubriğe ait güvenilirlik sonuçları elde edilmiştir. Kappa katsayısından elde edilen veriler “Zayıf uyuma”  $\leq .20$ ; “Kabul edilebilir uyuma” =  $.20-.40$ ; “Orta derecede uyuma” =  $.40-.60$ ; “İyi uyuma” =  $.60-.80$ ; “Çok iyi uyuma” =  $.80-1.00$  olarak yorumlanmaktadır [32].

Tablo 2. Rubrik boyutlarına göre puanlayıcılar arası uyuma ilişkin ağırlıklı kappa katsayısı sonuçları.

Ölçütler	Ağırlıklı Kappa Değeri	Öğrenci Sayısı
Problemi kurarken doğru strateji ve yaklaşımı belirleyebilme	0.741*	50
Matematiksel bilgiyi doğru tanımlama	0.812*	50
Cebir bilgisini günlük hayatla ilişkilendirme	0.741*	50
Harfin değişken olarak algılanması	0.655*	50
Denklem bilgisi	0.651*	50
Genelleme	0.745*	50
Muhakeme	0.778*	50
Eşit işareti ve ilişkisel düşünme	0.692*	50

\*.01 düzeyinde anlamlıdır.

Tablo2’de puanlayıcılar arası uyuma ilişkin Ağırlıklı Kappa Katsayısından elde edilen güvenilirlik sonuçlarına yer verilmiştir. Sonuçların .01 düzeyinde anlamlı olduğu bulunmuştur. Geliştirilen rubriğin Cronbach Alfa güvenilirlik katsayısı 0.95 olarak belirlenmiştir. Buna göre Ağırlıklı Kappa Katsayısı Matematiksel bilgiyi doğru tanımlama alt boyutunda uyuşmanın çok iyi uyuşma, diğer boyutlardaki uyuşmaların ise iyi uyuşma olduğu görülmektedir.

### 3. Bulgu ve yorumlar

Araştırmada belirlenen araştırma problemleri doğrultusunda ortaokul” 8. sınıf öğrencilerinin problem kurma becerileri puanlarının, sahip oldukları cebirsel düşünme düzeylerine göre anlamlı farklılık göstermekte midir?” sorusuna yanıt aramak için yapılan tek yönlü varyans analizi (ANOVA) sonuçları betimsel veriler Tablo 3 ve Tablo 4 de verilmektedir.

Tablo 3. Sekizinci Sınıf öğrencilerinin problem kurma beceri puanlarına ilişkin betimsel veriler.

Cebirsel düşünme düzeyleri	N	$\bar{X}$	S
Düzye 0	66	3.55	6.53
Düzye 1	39	11.26	15.07
Düzye 2	39	10.10	11.33
Düzye 3	56	13.86	10.84
Toplam	200	9.22	11.49

Tablo 4. Problem kurma becerileri puanlarının cebirsel düşünme düzeylerine göre karşılaştırılmasına ilişkin ANOVA sonuçları.

Varyansın Kaynağı	df	sd	F	p
Gruplar arası	3	1173.83	10.10	.000
Grup içi	196	116.13		
Toplam	199			

Elde edilen veriler incelendiğinde katılımcıların % 33 ünün düzey 0 da, % 19,5’inin düzey 1 de, % 19,5’inin düzey 2, % 28’inin düzey 3 de yer aldığı, düzey 4 de ise hiçbir öğrencinin bulunmadığı gözlenmektedir. Bu sonuç öğrencilerin % 87 sinin düzey 2 ve altında yer alarak harfi değişken olarak kullanamadıklarını, değişkeni ancak bir nesne olarak değerlendirebildiklerini göstermektedir. Tablo 3’ de yer alan ortalamalar incelendiğinde, farklı cebirsel düşünme düzeylerine sahip öğrencilerin problem kurma beceri puan ortalamalarının Düzey 0 için 3,55, Düzey 1 için 11.26, Düzey 2 için 10.10, Düzey 3 için 13,86 olduğu görülmektedir. Ortalamalar arasında gözlenen farklılığın anlamlı olup olmadığını belirlemek için yapılan ANOVA sonuçlarına göre öğrencilerin problem kurma beceri puan ortalamaları ile cebirsel düşünme düzeyleri arasında anlamlı bir farklılık olduğu tespit edilmiştir. [F(3-196)= 10.10: p< .05]. Anlamlı çıkan F değerleri için farkın kaynağını belirlemek üzere çoklu karşılaştırma testlerinden Scheffe Testi kullanılmıştır. Scheffe testinin sonuçları Tablo 5’de verilmiştir.

Tablo 5. Öğrencilerin problem kurma puanlarına ilişkin Scheffe testi sonuçları.

(I) Düzey	(J) Düzey	(I-J) Ortalama Farkı	p
Düzey 0	Düzey1	-7.71*	.00*
	Düzey2	-6.55	.03*
Düzey1	Düzey3	-10.31	.00*
	Düzey2	1.15	.97
Düzey 2	Düzey3	-2.60	.72

\*p&lt;.05

Tablo 3 ve Tablo 5'e göre düzey 0 da yer alan öğrencilerin düzey 1,düzye 2 ve düzey 3 de yer alan öğrencilerden oldukça düşük puan ortalamasına sahip olduğu belirlenmiştir. Bu verilere göre problem kurma beceri puan ortalamaları en yüksek olan grup, düzey 3, en düşük olan grup ise düzey 0 olarak bulunmuştur. Farklılığın hangi gruptan kaynaklandığına yönelik olarak yapılan Scheffe Testi sonuçları incelendiğinde düzey 0 - düzey 1, düzey 0 - düzey 2 , düzey 0-düzye 3 (p<.05) arasında puan ortalamaları açısından farklılığın anlamlı olduğu, farklılığın düzey 0 dan kaynaklandığı belirlenmiştir. Buna göre öğrencilerin sahip oldukları cebirsel düşünme düzeyinin problem kurma başarılarını etkilediği cebirsel düşünmesi düşük düzeyde olan grubun problem kurmada başarısız olduğu söylenebilir.

Araştırmada ikinci olarak farklı cebirsel düşünme düzeylerine sahip 8. sınıf öğrencilerinin cebir bilgileri problem kurma süreci açısından incelenmiştir. Problem kurma ölçeğinden elde edilen veriler rubrik ile değerlendirilmiştir. Problem kurma ölçeğinde yer alan verilerin puanlama yönergesi kapsamında yapılan incelemede araştırmaya katılan öğrencilerin ölçekte yer alan problem kurma sorularından elde ettikleri puan ortalamaları Tablo 6'da verilmektedir.

Tablo 6. Problem kurma ölçeğinde yer alan problem kurma durumlarına göre puan ortalamaları.

Problem Kurma Durumları	N	X
Serbest tip	200	2.08
Yarı yapılandırılmış	200	1.80
Yapılandırılmış	200	.73

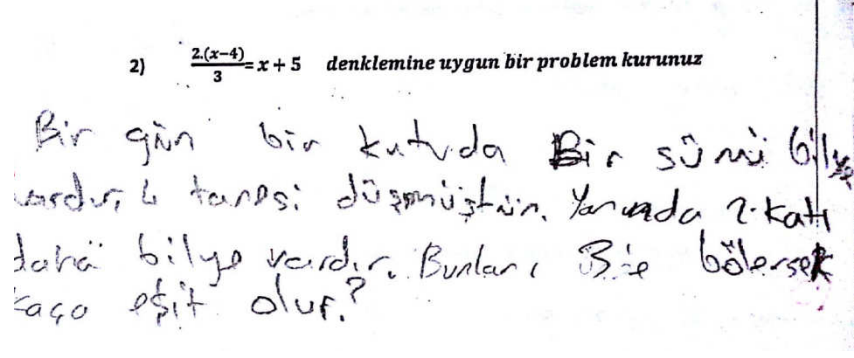
Her problem durumundan 2 şer sorunun yer aldığı ölçekte bir sorudan maksimum 10 puan alınabilmektedir. Bu kapsamda Tablo 6 deki veriler incelendiğinde, öğrencilerin serbest tipte olan problem kurma sorularından ortalama 2.08, yarı yapılandırılmış grupta yer alan olan problem kurma sorularından ortalama 1.80, yapılandırılmış grupta yer alan problem kurma sorularından 0.73 ortalama puana ulaşabildikleri görülmektedir.

Problem kurma ölçeğinden elde edilen her problem geliştirilen rubrik ile değerlendirilmiş, rubrikte yer alan boyutlara ilişkin öğrencilerin kurdukları problemlerden yola çıkarak cebir bilgileri incelenmiştir. Rubrikte yer alan her boyuttan en az 0 en çok 2 puan alınabilmektedir. Düzeylere göre problem kurma ölçeğinin rubrik boyutlarına göre incelenmesi ile elde edilen puanlar Tablo 7'de verilmektedir.

Tablo 7. Düzeylere göre problem kurma ölçeğinin rubrik boyutlarına göre incelenmesi.

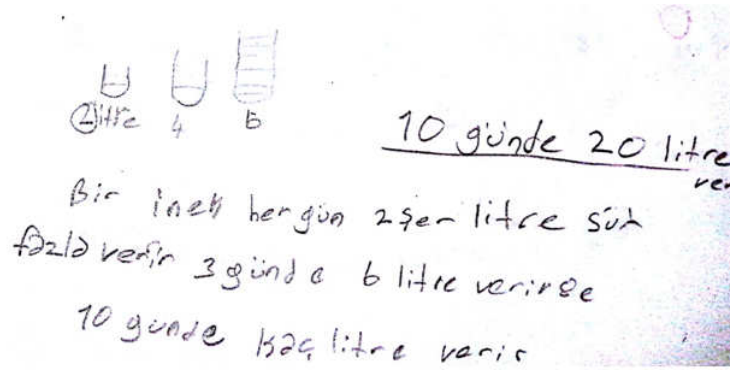
Boyutlar	Düzeyler											
	Düzy 0			Düzy 1			Düzy 2			Düzy 3		
	0	1	2	0	1	2	0	1	2	0	1	2
	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%
Problemi kurarken doğru strateji ve yaklaşımı belirleme	83.33	16.66	-	56.42	43.58	-	35.89	43.58	20.51	16.07	64.28	19.64
Matematiksel bilgiyi tanımlama	87.88	12.12	-	76.93	23.07	-	58.97	23.07	17.94	17.85	30.35	51.78
Cebir bilgisini günlük hayatla ilişkilendirme	96.97	3.03	-	61.54	38.46	-	41.02	38.46	20.51	16.07	64.28	19.64
Harfi değişken olarak algılama	90.91	9.09	-	87.18	12.82	-	43.58	30.76	25.64	7.14	21.42	71.42
Denklem	90.91	9.09	-	87.18	12.82	-	46.15	30.76	23.07	10.71	33.92	55.35
Genelleme	74.25	25.75	-	61.53	30.76	7.6	41.02	35.89	23.07	16.07	57.14	26.78
Muhakeme etme	84.85	15.15	-	58.97	33.33	7.6	38.46	38.46	23.07	14.28	57.14	28.57
Eşit işareti ve ilişkişel düşünme	90.91	9.09	-	82.06	17.94	-	43.58	33.33	23.07	19.64	21.42	58.92

Tablo 7 de yer alan veriler incelendiğinde düzey 0 da yer alan öğrencilerin % 16.6 sınıf problemleri kurarken doğru strateji ve yaklaşımı kısmen belirleyebildiği, genelde sistematik yaklaşmadıkları ve kavramsal hatalar yaptıkları diğerlerinin ise problem kurarken ilgisiz stratejiler kullandıkları belirlenmiştir. 0.düzy öğrencilerin % 12.12 sınıf problemleri kurarken matematiksel bilgiyi, sembol ve formül bilgisini kısmen doğru tanımladıkları % 86,36 sınıf ise problemi kurarken gerek yapılandırılmış gerekse yarı yapılandırılmış problemlerde yer alan matematiksel bilgiyi tanıyamadığı, uygun sembol ve formül bilgisini kullanamadıkları gözlenmiştir. Yine bu düzeyde yer alan öğrencilerin sadece % 3 ünün cebir bilgisini günlük hayatta nasıl kullanılacağına ilişkin bilgi ve beceri transferini kısmen yaparak serbest problemleri kısmen yazabildikleri % 97'sinin ise bu transferi gerçekleştiremedikleri görülmüştür. Öğrencilerin % 9.09 unun problemi kurarken verilen cebirsel ifadelerdeki harfleri kısmen değişken olarak algılayarak problemi kısmen doğru kurabildikleri, diğer öğrencilerin ise tek bir sayı değerini başlangıç noktası kabul ederek matematiksel bir problem kuramadıkları görülmüştür. Öğrencilerin ancak % 9.09 'unun ise verilen matematiksel durumlardaki değişkenler veya objeler arasındaki ilişkileri kısmen doğru belirleyip ve bu ilişkilere uygun denklemleri kısmen oluşturup yorumladıkları sonucuna ulaşılmıştır. Örüntülere yönelik problem kurma örnekleri incelendiğinde ise düzey 0 da yer alan öğrencilerin % 25.75' inin problem durumlarındaki örüntüyü bileşenlerine ayırıp, bu bileşenler arasındaki ilişkiyi doğru belirledikleri ancak örüntüde yer alan ilişkişel yapıyı fark ederek her terim için geçerli bir genelleme belirleyemeyerek bu genellemeye uygun bir problemi kuramadıkları, % 70 inin ise problem kurarken verilen örüntü bilgisinin yapısını anlayamayıp bileşenleri bile bulamadıkları ve bu yanlış yorum yüzünden uygun problem kuramadıkları görülmüştür. Bu düzeydeki öğrencilerin % 15.15 inin problemi kurarken verilen duruma ilişkin kısmen uygun muhakeme yapabildiği ve uygun problem kurabildiği,(örn. uzamsal, tümevarıma dayalı, tündengelime dayalı, istatistiksel, ve orantısal muhakeme) % 9.09 unun eşit işaretinin bir ilişkiyi temsil ettiğini anlayamadığı ve eşit işaretini işlemsel sembol olarak görerek problem kurarken bu yönde düşünce sergilediği görülmüştür. Bu duruma örnek olarak düzey 0 da yer alan bir öğrenci kurduğu problem şekil 1'de verilmektedir.



Şekil 1. Cebirsel düşünme düzeyi 0 olan öğrencinin kurduğu problem.

Şekilde görüldüğü gibi öğrenci denklemde verilen eşit işaretini ilişkisel bir sembol yerine bir işlem sembolü olarak algılamış ve bu yönde problem kurmuştur. Bilinmeyen sayıda 4 çıkartmış ancak orantısal olarak akıl yürütemeyip 2 katını almak yerine iki katını ekleyerek üçe birinin hangi sayıya eşit olduğunu sormuştur. Şekil 2 de düzey 0 da yer alan öğrencinin kurduğu problem verilmektedir.



Şekil 2. Cebirsel düşünme düzeyi 0 olan serbest problem kurma deneyimi.

Serbest problem kurma durumunun bir örneği olan şekil 2 de öğrenciden örüntü içeren bir problem kurması istenmiştir. Öğrencinin kurduğu problem incelendiğinde günlük yaşamda karşılaşılabilecek mümkün olmayan bir örnek verdiği görülmektedir. Tablo 7 de yer alan veriler incelendiğinde düzey 1 de yer alan öğrencilerin % 43.58 inin problemleri kurarken doğru strateji ve yaklaşımı kısmen belirleyebildiği ancak bu süreçte sistematik yaklaşmadıkları ve kavramsal hatalar yaptıkları diğerlerinin ise problem kurarken ilgisiz stratejiler kullandıkları belirlenmiştir. 1. düzey öğrencilerin % 23.07 sinin problemleri kurarken matematiksel bilgiyi, sembol ve formül bilgisini kısmen doğru tanımladıkları gözlenmiştir. Bu düzeydeki öğrencilerin sadece % 38.46 sınıfın cebir bilgisini günlük hayatta nasıl kullanılacağına ilişkin bilgi ve beceri transferini kısmen yaparak serbest problemleri kısmen yazabildikleri % 12.82 sinin problemi kurarken verilen cebirsel ifadelerdeki harfleri kısmen değişken olarak algılayarak problemi kısmen doğru kurabildikleri, % 12.82 sinin verilen matematiksel durumlardaki değişkenler veya objeler arasındaki ilişkileri kısmen doğru belirleyip ve bu ilişkilere uygun denklemleri kısmen oluşturup yorumladıkları, % 30.76 sınıfın verilen problem durumlarındaki örüntüyü bileşenlerine ayırıp, bu bileşenler arasındaki ilişkiyi doğru belirledikleri ancak örüntüde yer alan ilişkisel yapıyı fark ederek her terim için geçerli bir genelleme belirleyemeyerek bu genellemeye uygun bir problemi kuramadıkları, belirlenmiştir. Bu düzeydeki öğrencilerin % 33.33 ünün problemi

kurarken verilen duruma ilişkin kısmen uygun muhakeme yapabildiği ve uygun problem kurabildiği, % 17.04 ünün eşit işaretinin bir ilişkiyi temsil ettiğini anlayamadığı ve eşit işaretini işlemsel sembol olarak gördüğü problem kurarken bu yönde düşünce sergilediği görülmüştür. Düzey 1 de yer alan bir öğrencinin kurduğu problem şekil 3 de verilmektedir.

2)  $\frac{2(x-4)}{3} = x+5$  denkleminin uygun bir problem kurunuz

İkisinin bilgisini başka bilgisini  
16'ın 3'e bölmesi lazım  
İkisinin bilgisini 145'e eşit. İkisinin  
bilgisini

Şekil 3. Cebirsel düşünme düzeyi 1 olan öğrencinin kurduğu problem.

Öğrencinin kurduğu problem incelendiğinde problemi kurarken verilen denklemi anlayamayıp, değişkeni doğru tanımlayamadığı, yanlış muhakeme yürüterek uygun bir problem kuramadığı görülmektedir. Benzer şekilde değişkeni bir yer tutucu olarak gören, değişkenin anlamını bilmeyen ve eşit işaretini işlemsel bir sembol olarak gören ve düzey 1 de yer alan bir öğrencinin yanıtı şekil 4' de verilmektedir.

2)  $\frac{2(x-4)}{3} = x+5$  denkleminin uygun bir problem kurunuz

2x tane arabam var. Sonra galeriye 8 tane daha arabam geldi. Bu arabalardan 2 tanesini sattım. üç arabam kunda oldu. x+5 tane daha arabam var bu galeride x yerine bir arabam vardı.

$$\frac{2(x-4)}{3} = x+5$$

$$2x - 8 = 6$$

$$6 + x + 5 = 14$$

Şekil 4. Cebirsel düşünme düzeyi 1 olan öğrencinin kurduğu problem.

Tablo 7 de yer alan veriler incelendiğinde düzey 2 de yer öğrencilerin % 20.51 inin problemleri kurarken doğru strateji ve yaklaşımı belirleyebildiği kavramsal hatalar yapmadıkları, % 17.34 ünün problemleri kurarken matematiksel bilgiyi, sembol ve formül bilgisini doğru tanımladıkları, % 20.51 cebir bilgisinin günlük hayatta nasıl kullanılacağına ilişkin bilgi ve beceri transferi yaparak problem kurabildiği, % 25.64'ünün problemi kurarken verilen cebirsel ifadelerdeki harfleri değişken olarak algılayarak problemi doğru kurabildikleri, % 23.07 sinin verilen matematiksel durumlardaki değişkenler veya objeler arasındaki ilişkileri doğru belirleyip ve bu ilişkilere uygun denklemleri oluşturup yorumlayıp doğru problem kurdukları, % 23.07 sinin verilen problem durumlarındaki örüntüyü bileşenlerine ayırıp, bu bileşenler

arasındaki ilişkiyi doğru belirler ve örüntüde yer alan ilişkiyi yapıyı fark ederek her terim için geçerli bir genelleme belirleyip bu genellemeye uygun problemi kurabildiği, % 23.07 sinin problemi kurarken verilen duruma ilişkin uygun muhakeme yapabildiği ve uygun problem kurabildiği, % 23.07 sinin eşit işaretinin bir ilişkiyi temsil ettiğini anlayıp ilişkiyi sembol olarak görebildiği belirlenmiştir. Düzey 2 de yer alan bir öğrencinin kurduğu problem şekil 5’ de verilmektedir.

2)  $\frac{2(x-4)}{3} = \frac{x+5}{3}$  denkleminin uygun bir problemi kurunuz

Bir ağaca  $x$  tane kuş konmuş. Sonra bu 4 kuş uçmuş onların yerine uçan kuşların 2 katı geri gelmiş. Sonra bu kuşların 3 başlatılmış. Ölen kuşlar  $x-5$  faal olarak gelmiştir. Buna göre ağaca konan ilk başlatılan kuşların sayısı kaçtır?

$$\frac{2x-8}{3} = \frac{x+5}{3}$$

$$2x-8 = x+5$$

$$-8-5 = -2x+x$$

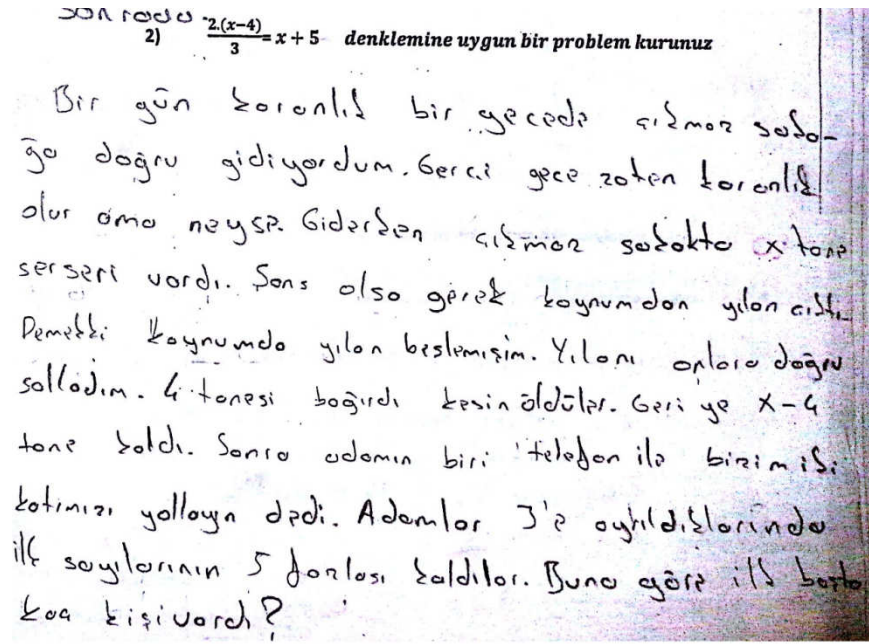
$$\frac{13}{1} = \frac{-x}{1}$$

$$x = 13$$

Şekil 5. Cebirsel düşünme düzeyi 2 olan öğrencinin kurduğu problem.

Şekilde görüldüğü gibi öğrencinin sahip olduğu cebir bilgisi problem kurma uygulamasına yansırarak uygun muhakeme ile problem kurma etkinliğinde başarılı olmuştur. Tablo 7 de yer alan veriler incelendiğinde düzey 3 de yer öğrencilerin % 19.64 ünün problemleri kurarken doğru strateji ve yaklaşımı belirleyebildiği kavramsal hatalar yapmadıkları, % 51.78 inin problemleri kurarken matematiksel bilgiyi, sembol ve formül bilgisini doğru tanımladıkları, % 19.64 ünün cebir bilgisinin günlük hayatta nasıl kullanılacağına ilişkin bilgi ve beceri transferi yaparak problem kurabildiği, % 71.42 sinin problemi kurarken verilen cebirsel ifadelerdeki harfleri değişken olarak algılayarak problemi doğru kurabildikleri, % 55.35 inin verilen matematiksel durumlardaki değişkenler veya objeler arasındaki ilişkileri doğru belirleyip bu ilişkilere uygun denklemleri oluşturup yorumlayıp doğru problem kurdukları, % 26.78 inin verilen problem durumlarındaki örüntüyü bileşenlerine ayırıp, bu bileşenler arasındaki ilişkiyi doğru belirler ve örüntüde yer alan ilişkiyi yapıyı fark ederek her terim için geçerli bir genelleme belirleyip bu genellemeye uygun problemi kurabildiği, % 28.57 sinin problemi kurarken verilen duruma ilişkin uygun muhakeme yapabildiği ve uygun problem kurabildiği, % 58.92 sinin eşit işaretinin bir ilişkiyi temsil ettiğini anlayıp ilişkiyi sembol olarak görebildiği belirlenmiştir.

Üçüncü düzeyde yer alan öğrencilerin cebir bilgilerinin problem kurma kapsamında incelenmesi sonucu bu grup öğrencilerin büyük çoğunluğunun harfi değişken olarak algıladığı eşit işaretini ilişkiyi sembol olarak düşündüğü genelleme ve muhakeme etmede ortalamanın üzerinde performans gösterdikleri görülmektedir. Bazı kurulan problemlerde ise daha karmaşık ve yaratıcı sonuçlar göze çarpmaktadır. Düzey 3 de yer alan bir öğrencinin kurduğu problem şekil 6’ da verilmektedir.



Şekil 6. Cebirsel düşünme düzeyi 3 olan öğrencinin kurduğu problem.

Cebir bilgisini günlük hayatla ilişkilendirme, problemi kurarken doğru strateji ve yaklaşımı belirleme, matematiksel bilgiyi tanımlama, harfi değişken olarak algılama, denklem, genelleme, muhakeme etme (tümevarım, tümdengelim, orantısal akıl yürütme v.b.), eşit işareti ve ilişkişel düşünme boyutlarına ait puan ortalamalarının sahip oldukları cebirsel düşünme düzeylerine göre dağılımı Tablo 8 de verilmektedir.

Tablo 8. Rubrik boyutlarına ilişkin puan ortalamaları.

Boyutlar	Düzyerler			
	Düzyer 0 (N=66)	Düzyer 1 (N=39)	Düzyer 2 (N=39)	Düzyer 3 (N=56)
	X	X	X	X
Problemi kurarken doğru strateji ve yaklaşımı belirleme	0.16	0.44	0.846	1.035
Matematiksel bilgiyi tanımlama	0.12	0.23	0.59	1.34
Cebir bilgisini günlük hayatla ilişkilendirme	0.03	0.38	0.79	1.04
Harfi değişken olarak algılama	0.09	0.13	0.82	1.64
Denklem	0.09	0.13	0.77	1.45
Genelleme	0.25	0.46	0.82	1.11
Muhakeme etme	0.15	0.49	0.85	1.14
Eşit işareti ve ilişkişel düşünme	0.09	0.18	0.79	1.39
Toplam	0.12	0.30	0.78	1.26

Tablo 8'de yer alan veriler incelendiğinde öğrencilerin cebir bilgileri toplam ortalamaları sırasıyla düzey 0 için 0.12, düzey1, için 0.30, düzey 2 için 0.78 ve düzey 3 için 1.26 olarak bulunmuştur. Elde edilen bu sonuçlar öğrencilerin düşünme düzeyleri yükseldikçe cebir bilgi seviyelerini de arttırdığını ayrıca problem kurma performanslarının da bu doğrultuda arttığını ortaya koymaktadır.



### 3. Sonuç tartışma ve öneriler

Bu çalışmanın sonucunda

- Katılımcıların % 33 ünün düzey 0 da, % 19.5'inin düzey 1 de, % 19.5'inin düzey 2, % 28'inin düzey 3 de yer aldığı, düzey 4 de ise hiçbir öğrencinin bulunmadığı,
- Farklı cebirsel düşünme düzeylerine sahip öğrencilerin problem kurma beceri puan ortalamalarının Düzey 0 için 3.55, Düzey 1 için 11.26, Düzey 2 için 10.10, Düzey 3 için 13.86 olduğu ve problem kurma beceri puan ortalamalarının öğrencilerin sahip olduğu cebirsel düşünme düzeylerine göre anlamlı şekilde farklılık gösterdiği
- Buna göre öğrencilerin sahip oldukları cebirsel düşünme düzeyinin problem kurma başarılarını etkilediği cebirsel düşünmesi düşük düzeyde olan öğrencilerin problem kurmada başarısız olduğu
- Ayrı ayrı her düzeydeki öğrencilerin problem kurma ölçeğinde farklı cebir bilgisine sahip olduğu genel olarak öğrencilerin % 9.5 inin problemleri kurarken doğru strateji ve yaklaşımı belirleyebildiği kavramsal hatalar yapmadıkları, % 18' inin problemleri kurarken matematiksel bilgiyi, sembol ve formül bilgisini doğru tanımladıkları, % 5.5 'inin cebir bilgisinin günlük hayatta nasıl kullanılacağına ilişkin bilgi ve beceri transferi yaparak problem kurabildiği, % 25 inin problemi kurarken verilen cebirsel ifadelerdeki harfleri değişken olarak algılayarak problemi doğru kurabildikleri, % 19.5 inin verilen matematiksel durumlardaki değişkenler veya objeler arasındaki ilişkileri doğru belirleyip ve bu ilişkilere uygun denklemleri oluşturup yorumlayıp doğru problem kurdukları, % 13.5 inin verilen problem durumlarındaki örüntüyü bileşenlerine ayırıp, bu bileşenler arasındaki ilişkiyi doğru belirler ve örüntüde yer alan ilişkiyi yapıyı fark ederek her terim için geçerli bir genelleme belirleyip bu genellemeye uygun problemi kurabildiği, % 14 ünün problemi kurarken verilen duruma ilişkin uygun muhakeme yapabildiği ve uygun problem kurabildiği, % 20 sinin eşit işaretinin bir ilişkiyi temsil ettiğini anlayıp ilişkiyi sembol olarak görebildiği belirlenmiştir.

Buna göre cebirsel düşünme düzeyi 2 ve altında bulunan öğrencilerin problem kurma becerisinin yetersiz olmasının bu öğrencilerin çoğunun harfi yer tutucu olarak görmesi, eşit işaretini işlemsel bir sembol olarak düşünmeleri [21] nedeniyle problem durumlarını analiz edemeyip problem kuramadıkları, yanlış muhakeme yürüterek uygun denklem ve eşitlikleri oluşturamadıkları gözlenmiştir. Öğrencilerin % 75 inin problemi kurarken verilen cebirsel ifadelerdeki harfleri değişken olarak algılamadıkları sayısal değerler vererek problem kurmaya çalıştıkları gözlenmiştir. Benzer sonuçlar Gökkurt, Örnek, Hayat ve Soylu tarafından yapılan araştırmanın sonuçlarıyla da benzerlik göstermektedir [33]. Ortaokul öğrencilerinin problem kurma ve çözme becerilerinin incelendiği çalışmada öğrencilerin problem kurma becerilerinin istenilen düzeyde olmadığı öğrencilerin çoğunun ya verilen problemde sayısal değerleri değiştirerek problemi aynen yazdığı veya çözümü olmayan mantıksız problemler kurduğu belirlenmiştir. Bunun yanında öğrencilerin pek çoğunun cebir bilgisinin yeterli düzeyde olmadığı cebirsel düşünme düzeylerinin düzey 2 ve altında olduğu sonucu öğretim programı uygulamalarının incelenmesi gerekliliğini ortaya koymaktadır. Nitekim Dikkartın-Övez tarafından yapılan çalışmanın sonuçlarında ortaokul matematik dersi

cebir öğrenme alanı kazanımlarının sadece ortalama % 52 sine ulaşılmış olmasına ilişkin bulgu öğrencilerin cebir bilgilerinin ve cebirsel düşünme düzeylerinin gelişiminde öğretim programından veya öğretim sürecinden kaynaklanan sorunlar olduğunu düşündürmektedir [18]. Ayrıca öğrencilerin öğretim programının geliştirilmesi hedeflenen beceriler arasında gösterilen problem kurmaya yabancı olmaları öğretim programında problem kurma etkinliklerinin eksikliğini göstermektedir. Bu sonuç yapılan pek çok araştırmada da ortaya konulmuş bir bulgudur. Yapılan çalışmalar öğretim uygulamalarını düzenlemekle görevli olan öğretmen ve öğretmen adaylarının da problem kurma etkinliklerine yabancı olduğunu ortaya koymaktadır [34]. Öğretmenlerin ve öğretmen adaylarının problem kurma konusunda bilgi ve becerilerinin geliştirilmesi önerilmektedir. Bu doğrultuda sınıf içi ve biçimlendirici değerlendirme aracı olarak problem kurma öğretmenlere tanıtılabilir. Öğrencilerin problem kurma becerilerini öğretim programının öğretim sürecindeki başarısını değerlendirme ölçeği olarak değerlendiren çalışmalar bu fikri destekler niteliktedir [9]. Diğer taraftan sınıf içinde yapılacak problem kurma çalışmaları ile öğrencilerin cebir bilgilerindeki eksiklikler, yanlış kavramalar ortaya konularak verilecek geri dönüt ve gelişimsel uygulamalarla öğrencilerin cebirsel düşünme düzeylerinin ve cebir bilgilerinin geliştirilmesine yönelik deneysel çalışmalar yapılması ve modeller ortaya konulması önerilmektedir.

## Kaynaklar

- [1] MEB., **Ortaokul Matematik Dersi 5-8. Sınıflar Öğretim Programı ve Kılavuzu**. Ankara, (2017).
- [2] NCTM., **Principals and Standarts for School Mathematics**, Reston, Va: National council of Teachers of Mathematics Pub., (2000).
- [3] Lin, P. J., Supporting Teachers on Designing Problem-Posing Tasks as a Tool of Assessment to Understand Students' Mathematical Learning. **International Group for the Psychology of Mathematics Education**, (2004).
- [4] Cai, J., & Hwang, S., Generalized and generative thinking in US and Chinese students' mathematical problem solving and problem posing. **Journal of Mathematical Behavior**, 21, 401-421, (2002).
- [5] Singer, F. M., Voica, C., & Pelczer, I., Cognitive styles in posing geometry problems: implications for assessment of mathematical creativity. **ZDM**, 49(1), 37-52., (2017).
- [6] Singer, F. M., The dynamic infrastructure of mind—A hypothesis and some of its applications. **New Ideas in Psychology**, 27(1), 48–74, (2009).
- [7] Singer, F. M., & Voica, C., A problem-solving conceptual framework and its implications in designing problem-posing tasks. **Educational Studies in Mathematics**, 83(1), 9– 26, (2013).
- [8] Munroe, K. L., Assessment of a Problem Posing Task in a Jamaican Grade Four Mathematics Classroom. **Journal of Mathematics Education at Teachers College**, 7(1), (2016).
- [9] Lin, K. M., & Leng, L. W., Using problem-posing as an assessment tool. **In 10th Asia-Pacific Conference on Giftedness**, Singapore, (2008).
- [10] Lowrie, T., Young children posing problems: The influence of teacher intervention on the type of problems children pose. **Mathematics Education Research Journal**, 14, 87-98, (2002).

- [11] Lavy, I., & Bershadsky, I., Problem posing via “what if not?” strategy in solid geometry-a case study. **Journal of Mathematical Behavior**, 22, 369-38,. (2003).
- [12] Cai, J., Singaporean students’ mathematical thinking in problem solving and problem posing: An exploratory study. **International Journal Mathematics Education Science Technology**, 34, 719-737, (2003).
- [13] Stoyanova, E., Extending students’ problem solving via problem posing. **The Australian Mathematics Teacher**, 55(3), 29-35, (1999).
- [14] Yuan, X., & Sriraman, B., **An exploratory study of relationships between students’ creativity and mathematical problem-posing abilities**. In B. Sriraman & K. H. Lee (Eds.), *The elements of creativity and giftedness in mathematics* (pp. 5-28). Rotterdam, The Netherlands: Sense, (2011).
- [15] Barlow, A. T., & Cates, J. M., The impacts of problem posing on elementary teachers’ belief about mathematics and mathematics teaching. **School Science and Mathematics**, 106, 64-73, (2006).
- [16] Cunningham, R. F., Problem posing: An opportunity for increasing student responsibility. **Mathematics and Computer Education**, 38(1), 83-39, (2004).
- [17] Silver, E. A., & Cai, J., An analysis of arithmetic problem posing by middle school students. **Journal for Research in Mathematics Education**, 27, 521-539, (1996).
- [18] Dikkartin Övez, F.T., *Matematik Öğretim Programlarının Değerlendirilmesi (Cebir Öğrenme Alanı), (Doktora Tezi, Yayınlanmamış), Fen Bilimleri Enstitüsü, Balıkesir Üniversitesi, (2012).*
- [19] Karasar, N., **Bilimsel araştırma yöntemi**. Ankara: Nobel Yayınları, (2015).
- [20] Altun, M., **İlköğretim İkinci Kademedeki Matematik Öğretimi**. Bursa: Aktüel,(2007).
- [21] Hart, K.M., Brown, M.L., Kuchermann, D.E., Kerslach, D., Ruddock, G. & McCartney, M., **Children's Understanding of Mathematics: 11-16**, General Editor K.M. Hart, The CSMS Mathematics Team, (1998).
- [22] Stoyanova, E. & Ellerton, N. F., **A framework for research into students’ problem posing**. In P. Clarkson (Ed.), *Technology in Mathematics Education* (518–525). Melbourne: Mathematics Education Research Group of Australasia,(1996).
- [23] Akkan, Y., Çakıroğlu, Ü., & Güven, B., Equation forming and problem posing abilities of 6th and 7th grade primary school students. **Mehmet Akif Ersoy Üniversitesi Eğitim Fakültesi Dergisi**, 9(17), 41-55, (2009).
- [24] Van De Walle, J. A., Karp, K. S. ve Bay-Williams, J., M., **İlkokul ve Ortaokul Matematiği, Gelişimsel Yaklaşımla Öğretim**. Nobel Yayın Dağıtım, (2014).
- [25] Yurdağül, H., Ölçek Geliştirme Çalışmalarında Kapsam Geçerlik İndeksinin Kullanımı. **14. Eğitim Bilimleri Kongresi**, Pamukkale Üniversitesi, Denizli, (2005).
- [26] Veneziano L. ve Hooper JA., method for quantifying content validity of health-related questionnaires. **American Journal of Health Behavior**, 21(1):67-70, (1997).
- [27] Stoyanova, E., Problem-solving strategies used by years 8 and 9 students. **AAMT Standards for Excellence in Teaching Mathematics in Australian Schools**, 61(3), 6-11, (2005).
- [28] Kılıç, Ç., Pre-service primary teachers’ free problem-posing performances in the context of fractions: An example from Turkey. **The Asia-Pacific Education Researcher**, 22(4), 677-686, (2013).

- [29] Turhan, B., Problem kurma yaklaşımı ile gerçekleştirilen matematik öğretiminin ilköğretim 6. sınıf öğrencilerinin problem çözme başarıları, problem kurma becerileri ve matematiğe yönelik görüşlerine etkisinin incelenmesi. (Yüksek lisans tezi), Anadolu Üniversitesi, Eğitim Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir, (2011).
- [30] Lee, C.H., The effect of problem posing on fifth graders understanding of semantic structure in arithmetic word problem and on their problem solving capability. (Unpublished master thesis). National Taipei Teachers College, Taipei, Taiwan, (2002).
- [31] NCTM, **Principals and Standarts for School Mathematics**, Reston, Va: National council of Teachers of Mathematics Pub.,(1989).
- [32] Şencan, H.,**Sosyal ve Davranışsal Ölçmelerde Güvenirlik ve Geçerlilik**, Ankara: Seçkin Yayınları, (2005).
- [33] Gökkurt, B., Örnek, T., Hayat, F., & Soylu, Y., Öğrencilerin Problem Çözme ve Problem Kurma Becerilerinin Değerlendirilmesi. **Bartın Üniversitesi Eğitim Fakültesi Dergisi**, 4(2), 751-774, (2015).
- [34] Crespo, S., & Sinclair, N., What makes problem mathematically interesting? Inviting prospective teachers to pose better problems. **Journal of Mathematics Teacher Education**, 11, 395-415, (2008).

Ek1. Rubrik

Boyutlar	2	1	0
Problemi kurarken doğru strateji ve yaklaşımı belirleyebilme	Problemi kurarken doğru strateji ve yaklaşımı belirleyebilir kavramsal hata yapmaz	Problemi kurarken doğru strateji ve yaklaşımı kısmen belirleyebilir Sistematik yaklaşamaz, kavramsal hatalar yapar	Problemi kurarken ilgisiz strateji kullanır Kavramsal hata yapar
Matematiksel bilgiyi doğru tanımlama	Problemi kurarken matematiksel bilgiyi doğru tanımlar	Problemi kurarken matematiksel bilgiyi bazen doğru tanımlar, sembol ve formül bilgisini kısmen tanımlar	Problemi kurarken matematiksel bilgiyi tanımlayamaz
Cebir bilgisini günlük hayatta ilişkilendirme	Cebir bilgisinin günlük hayatta nasıl kullanılacağına ilişkin bilgi ve beceri transferi yapar	Cebir bilgisinin günlük hayatta nasıl kullanılacağına ilişkin bilgi ve beceri transferini kısmen yapar	Cebir bilgisinin günlük hayatta nasıl kullanılacağına ilişkin bilgi ve beceri transferini yapamaz
Harfin değişken olarak algılanması	Problemi kurarken verilen cebirsel ifadelerdeki harfleri değişken olarak algılayarak problemi doğru kurar	Problemi kurarken verilen cebirsel ifadelerdeki harfleri kısmen değişken olarak algılayarak problemi kısmen doğru kurar	Problemi kurarken verilen cebirsel ifadelerdeki harfleri değişken olarak algılayamaz. Matematiksel bir problem kuramaz
Denklem bilgisi	Verilen matematiksel durumlardaki değişkenler veya objeler arasındaki ilişkileri doğru belirler ve bu ilişkilere uygun denklemleri oluşturup yorumlar	Verilen matematiksel durumlardaki değişkenler veya objeler arasındaki ilişkileri kısmen doğru belirler ve bu ilişkilere uygun denklemleri kısmen oluşturup yorumlar	Verilen matematiksel durumlardaki değişkenler veya objeler arasındaki ilişkileri belirleyemez ve kullanamaz.
Genelleme	Verilen problem durumlarındaki örüntüyü bileşenlerine ayırır, bu bileşenler arasındaki ilişkiyi doğru belirler ve örüntüde yer alan ilişkiyi yapıyı fark ederek her terim için geçerli bir genelleme belirleyip bu genellemeye uygun problemi kurar.	Verilen problem durumlarındaki örüntüyü bileşenlerine ayırır, bu bileşenler arasındaki ilişkiyi doğru belirler ancak örüntüde yer alan ilişkiyi yapıyı fark ederek her terim için geçerli bir genelleme belirleyemez uygun problemi kurar.	Problemi kurarken verilen problem durumlarındaki örüntüyü bilgisini tanımlayıp problem kuramaz
Muakeme	Problemi kurarken verilen duruma ilişkin uygun muhakeme yapabilir.(örn. uzamsal, tümevarıma dayalı, tündengelime dayalı, istatistiksel, ve orantısal muhakeme)	Problemi kurarken verilen duruma ilişkin kısmen uygun muhakeme yapabilir.(örn. uzamsal, tümevarıma dayalı, tündengelime dayalı, istatistiksel, ve orantısal muhakeme)	Problemi kurarken verilen duruma ilişkin uygun muhakeme yapamaz
Eşit işareti ve ilişkiyi düşünme	Eşit işaretinin bir ilişkiyi temsil ettiğini anlar, ilişkiyi sembol olarak görür ve ilişkiyi düşünebilir.	Eşit işaretinin bir ilişkiyi temsil ettiğini anlamaz eşit işaretini” ilişkiyi sembolden ziyade işlemsel sembol olarak görüp ilişkiyi düşünemez	Eşit işaretinin anlayamaz ve ilişkiyi düşünemez

# Radyal tabanlı fonksiyon ağlarını kullanarak EKG sinyallerinin sıkıştırılması

Ömer KARAL\*

Ankara Yıldırım Beyazıt Üniversitesi, Mühendislik ve Doğa Bilimleri Fakültesi,  
Elektrik-Elektronik Mühendisliği Bölümü, Etlik Batı Yerleşkesi, Ankara.

Geliş Tarihi (Received Date): 07.10.2017  
Kabul Tarihi (Accepted Date): 14.03.2018

## Özet

Elektrokardiyogram (EKG), kalbin çalışması esnasında kalp kaslarında meydana gelen elektriksel aktivitelerin grafik olarak gösterimidir. EKG, kalp hastalıklarının teşhisinde ve analizinde oldukça önemli bir rol oynamaktadır. Herhangi bir kalp rahatsızlığına sahip kişilerin kalbinde meydana gelebilecek bir rahatsızlığı önceden tespit edebilmek için, EKG sinyalleri sürekli olarak kaydedilir, depolanır ve dijital iletişim ağları üzerinden iletilir. Ancak bu tür kayıtlar ortamdan dolayı gürültüye maruz kalabilir. Dahası, bu şekildeki kayıtlar depolama ve iletimi zorlaştıracak düzeyde büyük miktarda veri üretir. Yukarıda sözü edilen nedenlerden dolayı gürültülü ortamda bile etkili bir EKG veri sıkıştırma modeli gereklidir. Bu çalışma, EKG işaretlerinin doğal yapısını gürültülü ortamlarda bile korumak ve daha az sayıda parametre ile yeniden temsil etmek için Radyal Tabanlı Fonksiyon Ağlarını (RTFA) sunar. RTFA'ların tasarımında, modelin yaklaşık doğruluğunu etkileyen önemli unsurlardan birisi olan radyal taban fonksiyonlarının merkezlerinin verimli bir şekilde belirlenmesidir. Bu amaçla, k-means kümeleme algoritması kullanılmıştır. Yeniden yapılandırılmış EKG dalga biçimi, ortalama karesel hata, ortalama mutlak hata ve sıkıştırma oranı açısından niceliksel olarak değerlendirilmiştir. Tüm bu adımlar MATLAB ortamında uygulanmıştır.

**Anahtar kelimeler:** Elektrokardiyogram, radyal tabanlı fonksiyon ağları, veri sıkıştırma.

## ECG signal compression using radial basis function networks

### Abstract

An electrocardiogram (ECG) is the graphical representation of electrical activity in the cardiac muscles of the heart. It plays a significant role in diagnosis and analysis of cardiac diseases. In order to detect any cardiac diseases in advance, the ECG signals

\* Ömer KARAL, karal@ybu.edu.tr, <https://orcid.org/0000-0001-8742-8189>

*are continuously recorded, stored and transmitted over digital communication networks, but such records may be subject to noise due to environment. Moreover, these types of records produce large amounts of data that will make storage and transmission difficult. Due to the reasons mentioned above, an effective ECG data compression model is required even in a noisy environment. This work presents Radial Basis Function Networks (RBFN) to preserve the natural structure of ECG signals even in noisy environments and to re-construct with fewer parameters. In the design of RBFN, the center of the radial basis functions, which is one of the important factors affecting the approximate accuracy of the model, is to be determined efficiently. For this purpose, k-means clustering algorithm is used in the paper. The reconstructed ECG waveform was quantitatively evaluated in terms of root mean squared error, mean absolute error, and compression ratio. These steps are implemented in MATLAB environment.*

**Keywords:** *Electrocardiogram, radial basis function networks, compression.*

## 1. Giriş

Elektrokardiyogram (EKG), kalbin elektriksel aktivitesini kaydetmek için çeşitli sağlık kuruluşlarında yaygın şekilde kullanılan bir yöntemdir. EKG sinyallerinin, hem kalp hastalıklarının izlenmesi hem de uygun tanı ve tedavinin önceden belirlenmesi açısından sürekli kaydedilmesi gerekir. Ancak bu durum, oldukça yüksek miktarda depolama (hafıza) birimini gerektirir. Ayrıca, kaydedilen bu verilerin, dijital iletişim ağlarıyla hızlı bir şekilde iletilmesi de zorlaşır. Söz konusu bu sorunlar, çok büyük miktarlarda veri içeren EKG sinyallerinin (önemli bilgileri korunarak) uygun oranlarda verimli bir şekilde sıkıştırılması ile giderilebilmektedir. EKG işaretlerinin sıkıştırılması modellenmesi ve yeniden elde edilmesine yönelik son dönemde oldukça önemli gelişmeler kaydedilmiştir. EKG işaretlerini sıkıştırmak için kullanılan yöntemler, doğrudan veri sıkıştırma teknikleri, transform (dönüşüm) tabanlı sıkıştırma teknikleri ve öznitelik (parametre) çıkarım tabanlı sıkıştırma teknikleri olmak üzere üç gruba ayrılabilir [1]. i) Doğrudan veri sıkıştırma tekniklerinde [2-3] özgün sinyal, özellikle ilgilenilen bölgeleri, sezgisel belirlenen bazı ölçütlere göre, doğrudan analiz edilerek sıkıştırma yapılır. Bu gruba giren tekniklerin sonuçları genellikle kullanıcıya bağlı olduğu için optimal değildir ve sonuçları kişiden kişiye çeşitlilik gösterir. ii) Öznitelik çıkarım tabanlı tekniklerde [4-5] özgün EKG sinyalinden bazı özel parametrelerin (olasılık dağılımının ölçülmesi gibi) çıkarımına dayanır. Bu parametreler, sıkıştırılmış EKG verisinden özgün sinyali yeniden oluşturmak için kullanılır. Son olarak, iii) dönüşüm tabanlı tekniklerde ise, özgün EKG verileri belirli bir ön işlemden geçirildikten sonra belirlenen dönüşüm fonksiyonuna göre yeni bir uzaya taşınır ve bu uzayda izin verilen hata değerine göre gereğinden fazla olan örnekler ortadan kaldırılarak sıkıştırma yapılır.

Yüksek sıkıştırma oranlarına sahip olmaları ve gürültüye karşı diğer tekniklere göre daha duyarsız olmalarından dolayı, dönüşüm tabanlı yöntemler, uygulamada daha çok tercih edilirler. Bu makalede de dönüşüm tabanlı sıkıştırma kategorisine ait kayıplı yeni bir sıkıştırma tekniği sunulmakta ve değerlendirilmektedir. Fourier dönüşümü (FD) [6-7], ayrık kosinüs dönüşümü (AKD) [8-9], ve dalgacık dönüşümü (DD) [10-11] gibi yöntemler bu kategoride sayılabilir.

Son yıllarda, dalgacık tabanlı dönüşüm teknikleri bazı özelliklerinden (zaman frekans lokalizasyonu, enerji sıkıştırması vb.) dolayı EKG verilerinin sıkıştırılmasında yaygın olarak kullanılmıştır [12]. Addison [13], dalgacık tabanlı dönüşüm tekniklerinin sürekli ve ayırık zamanda analizini gerçekleştirmiş ve ayırık zaman DD tekniğinin sinyal işleme (filtreleme ve kodlama gibi) yöntemleri ile uyuşan bir matematiğe sahip olduğunu vurgulamıştır. Ayrıca, ayırık DD tabanlı teknikler sürekli DD tabanlı tekniklere göre daha az sayıda dalgacık katsayısı ürettiği için hesaplama süresini de önemli ölçüde azalttığı Addison tarafından gösterilmiştir.

DD tabanlı yöntemlerin performansı, genellikle, ana dalgacık, dalgacık filtrelerinin uzunluğu, ayrışma seviyelerinin sayısı, dalgacık katsayılarının belirlenmesine yönelik yaklaşımlar ve anlam haritasının kodlanmasına bağlıdır. Literatürde DD tabanlı tekniklerin performansını artırmak için genellikle dalgacık katsayılarının daha az sayıda bit ile kodlanmasına yönelik farklı kodlama teknikleri üzerine çalışıldığı görülmektedir. Dalgacık katsayılarını kodlama teknikleri kendi aralarında (i) eşik tabanlı yöntemler [8-9], (ii) gömülü kodlama tabanlı yöntemler [10-11], (iii) vektör kuantizasyon tabanlı yöntemler [12-13] ve (iv) doğrusal tahmin tabanlı yöntemler [14-15] olmak üzere dört kategoriye ayrılabilir. Bununla beraber, DD tabanlı tekniklerde blok boyutu ile sıkıştırma oranı arasında doğru orantıya sahip bir ilişki vardır. Blok boyutunun artırılması belirli bir bozulma için sıkıştırma oranını artırır; ancak adaptif dalgacık kodlama şemalarının hesaplama süresi ve hafıza (bellek) gereksinimleri de aynı oranda artacaktır. Bu nedenlerden dolayı, dalgacık dönüşümü ile EKG veri sıkıştırmasında blok boyutuna nasıl karar verileceği konusu hala temel bir problemdir.

Bu çalışma, EKG işaretlerinin sıkıştırılmasında Radyal tabanlı fonksiyon ağları (RTFA) gibi yeni bir dönüşüm yöntemini önerir. Önerilen yöntemin gürültüye karşı gürbüz olması için, kaydedilen özgün EKG verileri Gauss gürültüsüyle bozulmaktadır. Amaç özgün sinyali yeniden oluşturma sırasında gürültülü veride bile en iyi sıkıştırma oranını daha az veri kaybı ile elde etmektir.

Dağınık haldeki veriyi iyi bir şekilde modelleyebilmesinden dolayı [22], RTFA, son zamanlarda, özellikle biyomedikal işaretlerin ve/veya görüntülerin sıkıştırılmasında oldukça ilgi çekmiştir. Perumal ve ark. [23] Huffman, fraktal, Geriye yayımlı sinir ağları (GYSA), ve RTFA gibi farklı sıkıştırma tekniklerini manyetik rezonans (MR) ve bilgisayarlı tomografi (BT) görüntülerine uygulayarak sıkıştırma oranlarının karşılaştırmasını yapmışlar ve en iyi sonucu RTFA tekniği ile elde etmişlerdir. Yine aynı araştırmacıların bir başka çalışmasında [24], destek vektör makinesi (DVM), RTFA ve GYSA tekniklerini MR, BT ve Pozitron emisyon tomografisi (PET) görüntülerine uygulayarak sıkıştırma oranlarını karşılaştırmışlar, DVM ve RTFA tekniklerinden oldukça iyi sonuçlar almışlardır. Jasmi ve ark. [25], MR ve BT görüntülerinde RTFA ile ayırık DD tekniklerini karşılaştırmış ve RTFA tekniğinin ayırık DD tekniğinden daha iyi sıkıştırma oranı verdiğini gözlemlemişlerdir. RTFA tekniğinin medikal görüntülerindeki başarısından esinlenerek, bu çalışmada, RTFA tekniği iki boyutlu medikal görüntüler yerine bir boyutlu EKG sinyallerinin (filtreleme, kodlama gibi hiçbir ön işlem uygulamadan) doğrudan sıkıştırılmasında kullanılacaktır.

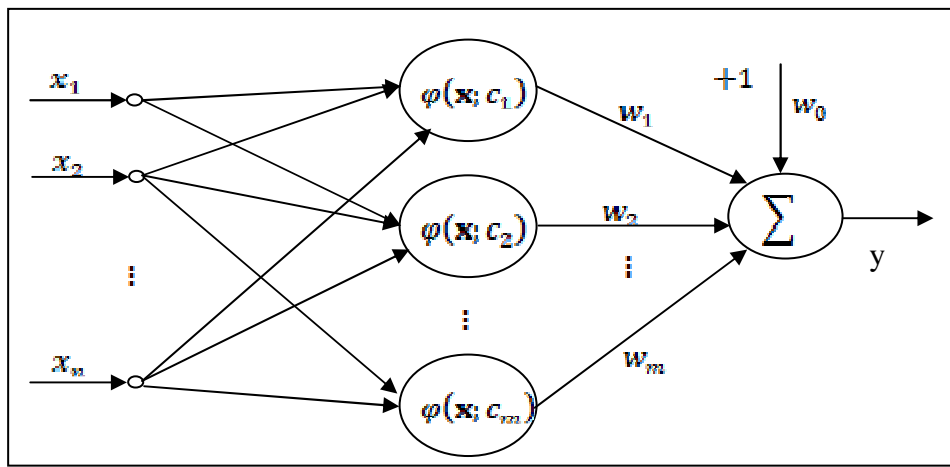
Çalışmanın geri kalan kısmı aşağıdaki gibi düzenlenmiştir. Bölüm 2’de Radyal tabanlı fonksiyon ağları yöntemi genel hatları ile ayrıntılı bir şekilde tanıtılmıştır. Bölüm 3’de EKG verilerinin RTFA ile sıkıştırılması sonucu elde edilen deneysel sonuçlar



gösterilmiştir. Son bölümde ise uygulamadan elde edilen sonuçlara ilişkin değerlendirmeler yapılmıştır.

## 2. Radyal tabanlı fonksiyon ağları

Radyal tabanlı fonksiyon ağlarının mimari yapısı Şekil 1'de gösterildiği gibi, girdi, çıktı ve gizli katmanlar olmak üzere 3 katmandan oluşur. Girdi katmanı sistemi besleyen girişlerin uygulandığı katmandır. Girdi katmanının çıkışları, doğrudan gizli katmandaki doğrusal olmayan işlem birimlerine (nöronlara) bağlıdır. Gizli katmandaki nöronlar kendine uygulanan girişleri radyal taban fonksiyonundan geçirip sayısal bir değer üretirler. Üretilen bu değerler doğrusal ağırlıklarla çarpılıp çıkış katmanına uygulanır. Çıkış katmanına gelen ağırlıklı girişler toplanarak sayısal bir sonuç üretir.



Şekil 1. Radyal tabanlı fonksiyon ağlarının mimari yapısı.

Literatürde en çok tercih edilen radyal taban fonksiyonu Gauss fonksiyonudur ve tanımı aşağıdaki gibi verilir:

$$\varphi_j(\mathbf{x}; \mathbf{c}_j) = \exp\left(-\frac{1}{\sigma_j^2} \|\mathbf{x} - \mathbf{c}_j\|^2\right) \quad (1)$$

Burada,  $\mathbf{c}_j$  ve  $\sigma_j$  sırasıyla nöron  $j$  için radyal taban fonksiyonunun merkezi ve varyansıdır. Buna göre, RTFA'nın çıkışı gizli katmandaki nöronlardan gelen çıkışların ağırlıklı toplamları olarak aşağıdaki gibi elde edilir.

$$y = \sum_{j=1}^m w_j \exp\left(-\frac{1}{\sigma_j^2} \|\mathbf{x} - \mathbf{c}_j\|^2\right) + w_o \quad (2)$$

Verilen bir veri seti  $\{(\mathbf{x}_s, y_s)\}_{s=1}^N$   $\mathbf{x}_s \in R^n$  and  $y_s \in R$  için doğrusal bağlantı ağırlıkları  $w_j$ 's aşağıdaki doğrusal cebrik denklem sistemi çözülerek elde edilebilir.

$$\begin{bmatrix} e^{-\frac{1}{\sigma_1^2}\|x_1-c_1\|^2} & e^{-\frac{1}{\sigma_2^2}\|x_1-c_2\|^2} & \dots & e^{-\frac{1}{\sigma_m^2}\|x_1-c_m\|^2} \\ e^{-\frac{1}{\sigma_1^2}\|x_2-c_1\|^2} & e^{-\frac{1}{\sigma_2^2}\|x_2-c_2\|^2} & \dots & e^{-\frac{1}{\sigma_m^2}\|x_2-c_m\|^2} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ e^{-\frac{1}{\sigma_1^2}\|x_L-c_1\|^2} & e^{-\frac{1}{\sigma_2^2}\|x_L-c_2\|^2} & \dots & e^{-\frac{1}{\sigma_m^2}\|x_L-c_m\|^2} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} w_1 \\ \vdots \\ w_m \end{bmatrix} + w_o \begin{bmatrix} 1 \\ 1 \\ \vdots \\ 1 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} y_1 \\ y_2 \\ \vdots \\ y_L \end{bmatrix} \quad (3)$$

Burada, radyal taban fonksiyonlarının merkezleri çeşitli yöntemlerle bulunabileceği gibi rasgele de atanabilir. Bu çalışmada radyal tabanlı fonksiyonların merkezlerini belirlemek için k-means öbekleme algoritması kullanılmıştır.

Radyal taban fonksiyonlarının varyansları ise genellikle kullanıcı tarafından sağlanır. Eğer sinyal çok girintili çıkıntılı ise (EKG verisinde olduğu gibi) daha düşük varyans değerleri (1'in çok altında), eğer sinyal düzgün bir yapıya sahipse (daha az girintili çıkıntılıysa) daha büyük varyans değerleri (1, 2 veya katları) seçilir.

Radyal tabanlı fonksiyon ağı mimarisinde gizli katmanda kaç tane işlem birimi (nöron) bulunacağı önemli bir sorundur. Gizli katmandaki nöron sayısı yeterince artırılırsa (veri sayısı kadar) tüm verilerden geçen bir model oluşturmak mümkündür. Diğer taraftan gereğinden az sayıda radyal tabanlı fonksiyon kullanılması, girdi ile çıktı arasındaki ilişkiyi anlamlandırmada yetersiz bir model oluşturulmasına yol açacaktır. Bu bağlamda gizli katmandaki nöron sayısı, RTFA'nın mimarisinde karar verilmesi gereken en önemli parametrelerden birisidir. Genellikle, ya datanın dağılımından esinlenerek yada deneme - yanılma yöntemiyle gizli katmandaki nöron sayısı belirlenir.

### 3. EKG sinyalinin radyal tabanlı fonksiyon ağları ile sıkıştırılması ve deneysel sonuçlar

Önerilen yeni sıkıştırma tekniği RTFA'ya dayanır. RTFA'lar genellikle interpolasyon, yakınlaştırma ve sınıflandırma problemlerinde kullanılır. Park ve Sanberg 1991 yılında, bir gizli katmana sahip RTFA'ların, gizli katmandaki her radyal taban fonksiyonunun varyansı aynı olmak koşuluyla, herhangi bir fonksiyona istenilen oranda yaklaşılabileceğini ispatlamışlardır [26].

RTFA'nın sıkıştırma tekniği olarak kullanılabilmesi için gizli katmanda kullanılan radyal taban fonksiyon sayısının RTFA'da eğitim verisi olarak kullanılan örnek sayısından daha az olması gerekir. Bu durum gereksiz olan eğitim verilerinin eğitimde kullanılmamasına neden olur. Böylece RTFA çıkışında elde edilen sinyal daha az örnek ile temsil edilir ki bu da RTFA'nın girişine uygulanan sinyalin sıkıştırılmış olduğu anlamına gelir.

Bu bölümde gerçekleştirilen tüm deneyler, Intel Core I5 işlemci 3.10 GHz, 10 GB RAM ve 64 bit Windows 10 işletim sistemine sahip kişisel bir bilgisayarda kurulu Matlab 2016a ortamında geliştirilen programla (mevcut toolbox kullanılmadan) gerçekleştirilmiştir.

Literatürde, dönüşüm tabanlı tekniklerle yapılan sıkıştırma işlemlerinde [27], sıkıştırma oranı genellikle %70'in üzerinde olduğu gözlemlenmiştir. Bu çalışmada da benzer sıkıştırma oranını elde edebilmek için gerekli nöron sayısının 35 ile 40 arasında

seçilmesine karar verilmiştir. Diğer bir deyişle, 35 ile 40 arası radyal taban fonksiyonu kullanılması öngörülmüştür. Ayrıca, EKG sinyallerinin çok düşük genlikte ve girintili çıkıntılı olmasından dolayı sıkıştırma işleminin sonunda özgün sinyalin önemli bilgilerini koruyacak şekilde bir varyans değerine ihtiyaç vardır. Bundan dolayı 0.005 ile 0.01 arasındaki varyans değerleri göz önünde bulundurulmuştur. Sonuç olarak, bu çalışmada, öbek sayısı (k) ve her bir öbekteki radyal taban fonksiyonun varyansı ( $\sigma$ ) sırasıyla, {35, 36, 37, 38, 39, 40} ve {0.005, 0.006, 0.007, 0.008, 0.009, 0.01} kümelerinden 5 kat çapraz doğrulama tekniği ile k=37, ve  $\sigma=0.009$  olarak belirlenmiştir. Tablo 1'den görüleceği üzere,  $\sigma=0.009$  varyans değeri için en iyi sonucu (RMSE=0.060 ve MAE=0.018) veren öbek sayısı (k) 37'dir yada diğer bir deyişle, Tablo 1'den görüleceği üzere, k=37 öbek için en iyi sonucu (RMSE=0.060 ve MAE=0.018) veren varyans değeri ( $\sigma$ ) 0.009.'dur.

Tablo 1. Farklı öbek sayıları ve varyanslara göre RTFA'nın RMSE ve MAE değerleri.

		Varyans Değerleri ( $\sigma$ )					
		RMSE/MAE	0.005	0.006	0.007	0.008	0.009
Öbek Sayısı (k)	35	0.069/0.025	0.115/0.035	0.063/0.024	0.123/0.040	0.095/0.030	0.140/0.041
	36	0.066/0.022	0.079/0.028	0.170/0.050	0.104/0.031	0.083/0.023	0.079/0.027
	37	0.101/0.030	0.118/0.033	0.171/0.054	0.076/0.030	<b>0.060/0.018</b>	0.146/0.046
	38	0.118/0.034	0.121/0.038	0.158/0.046	0.120/0.036	0.113/0.037	0.067/0.020
	39	0.077/0.026	0.097/0.031	0.082/0.030	0.103/0.033	0.107/0.030	0.074/0.024
	40	0.090/0.026	0.161/0.051	0.141/0.039	0.105/0.030	0.119/0.030	0.137/0.041

Sayısı, merkezi ve varyansı bilinen radyal taban fonksiyonları ile RTFA'nın çatısı oluşturulmuş olur. Artık burada bilinmeyen sadece her bir radyal taban fonksiyonunun katsayısı (ağırlığı)'dır. Söz konusu katsayılar ya türev tabanlı herhangi bir yöntemle (türevin ters yönünde adım atılması gibi) yada doğrudan matris tersi alınarak bulunabilir. Bu çalışmada, Eşitlik 3'deki bilinmeyen katsayılar vektörü ( $\mathbf{w}$ ), pseudo-inverse yöntemi kullanılarak hesaplanmıştır.

Önerilen yöntemin başarımını ölçmek için RTFA çıkışında elde edilen sinyalin RTFA'nın girişine uygulanan (özgün) sinyale ne kadar benzediği (aradaki hata) ve sıkıştırma oranı incelenmiştir.

RTFA'nın sıkıştırma performansı 2 farklı hata ölçütü ile hesaplanmıştır. Bunlar sırasıyla, ortalama karesel hatanın kökü (Root Mean Square Error=RMSE) ve ortalama mutlak hata (Mean Absolute Error=MAE)'dir ve tanımları aşağıdaki gibi verilir.

$$RMSE = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_{s=1}^N (y_s - f(\mathbf{x}_s))^2} \quad (4)$$

$$MAE = \frac{1}{N} \sum_{s=1}^N |(y_s - f(\mathbf{x}_s)) / y_s| \quad (5)$$

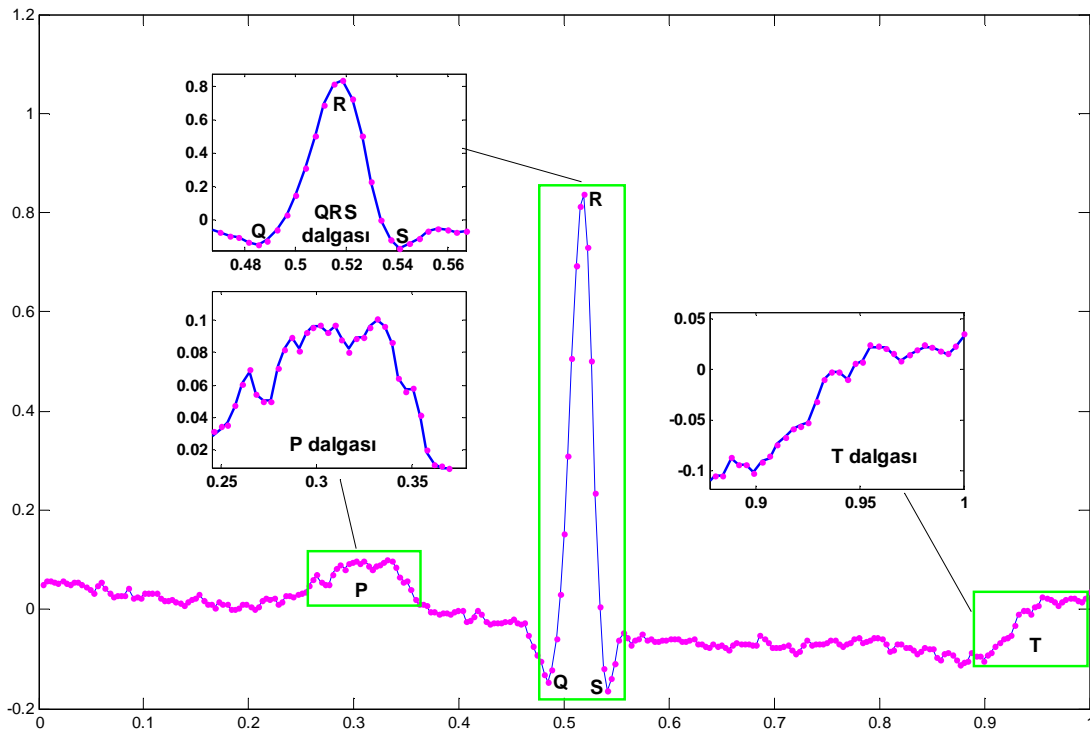
Burada, N toplam eğitim verisini (bu çalışma için 268),  $y_s$  ve  $f(\mathbf{x}_s)$  sırasıyla özgün sinyalde  $\mathbf{x}_s$ 'e karşılık gelen ve RTFA çıkışında elde edilen çıkışları gösterir.

Sıkıştırma oranı (SO) için aşağıdaki ifade kullanılabilir.

$$SO = \frac{\text{Özgün sinyal için gerekli parametre sayısı}}{\text{Sıkıştırılmış sinyal için gerekli parametre sayısı}} \quad (6)$$

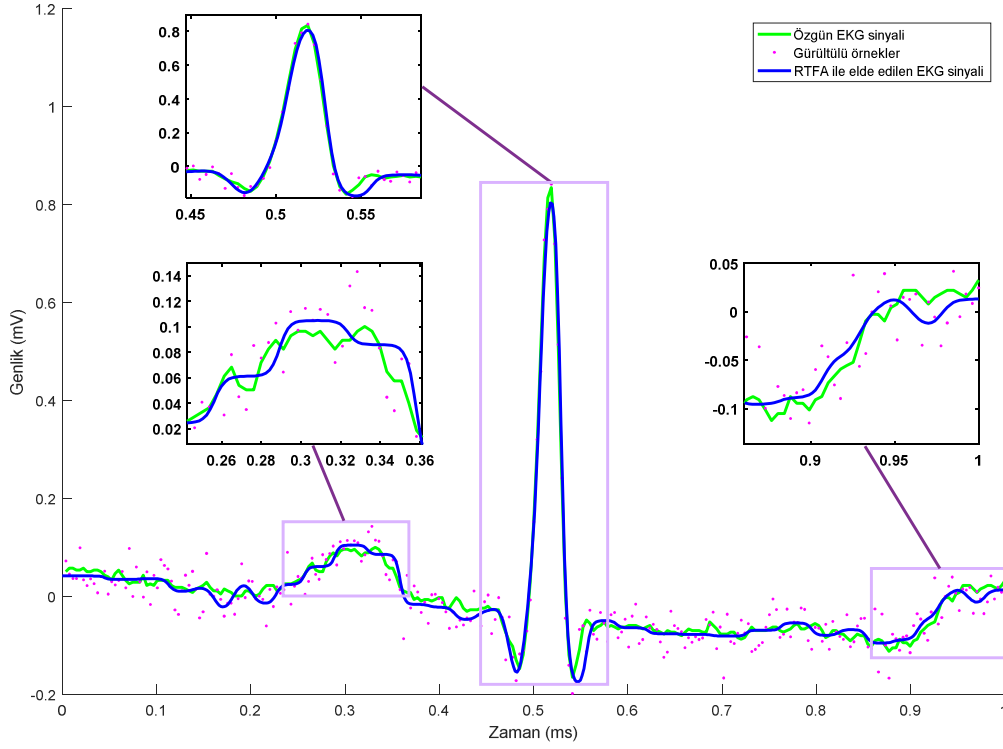
Sıkıştırılmış sinyal için gerekli parametre sayısı, RTFA'nın çıkışında elde edilen sinyalde kullanılan parametre sayısına denktir. Diğer bir deyişle, radyal taban fonksiyonlarının ağırlıklı toplamından elde edilen parametre sayısıdır.

Şekil 2'de MIT-BIH veri tabanından alınan normal bir atımlık (sinüs ritmi) EKG işareti (lacivert) gösterilmektedir. Bu EKG verisi 268 örnekle temsil edilmekte ve örnekleme frekansı 360 Hz'dir ve her bir örnek 12 bit ile temsil edilmektedir. Şekil 2'den görüleceği üzere, 1 atımlık EKG sinyali P, QRS ve T olarak adlandırılan üç farklı dalga biçiminden oluşur. Dalgalar arasındaki mesafeler, dalgaların süresi, dalgaların yükseklikleri, dalgaların şekilleri, dalgaların düzenli olarak birbirlerini takip ederken meydana gelebilecek değişiklikler kalpte olabilecek yapı değişikliğini veya hastalığı gösterebilir. Önerilen yöntemin gürültüye karşı gürbüz (robust) olduğunu göstermek için, özgün EKG verilerine ortalaması sıfır ( $\mu=0$ ) olan altı farklı varyansta  $\{\tau=0.001, \tau=0.003, \tau=0.005, \tau=0.01, \tau=0.03, \tau=0.05\}$  Gauss gürültüsü  $(1/\sqrt{2\pi})\exp(-(x-\mu)^2/2\tau^2)$  eklenmiştir. Şekil 2'deki pembe noktalar ( $\mu=0$  ve  $\tau=0.001$  için) gürültülü verileri göstermektedir. Burada yatay eksen zamanı (mili saniye) dikey eksen genliği (mili volt) ifade eder.

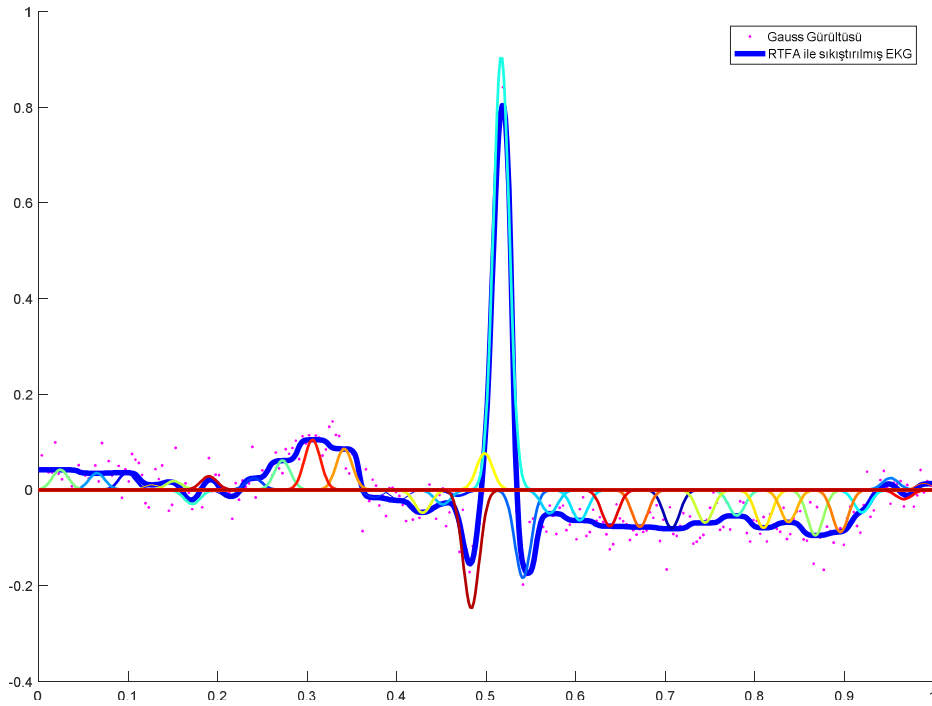


Şekil 2. Özgün EKG (lacivert) sinyali, Gauss gürültüsü eklenmiş EKG (açık mor) sinyali ve Özgün EKG sinyalini oluşturan P, QRS ve T dalga biçimleri (yeşil dikkörtgenler).

Gerçekleştirilen simülasyon sonucunda, özgün EKG sinyali (kırmızı), Gauss gürültü ( $\mu=0$  ve  $\tau=0.03$ ) ile bozulmuş EKG sinyali (yeşil) ve RTFA ( $k=37$  ve  $\sigma=0.009$ ) ile sıkıştırılmış gürültülü EKG sinyali (lacivert) Şekil 3'de bir arada gösterilmiştir.



Şekil 3. Özgün (yeşil) ve Gauss gürültü ( $\mu=0$  ve  $\tau=0.03$ ) ile bozulmuş (pembe noktalar) ve RTFA ( $k=37$  ve  $\sigma=0.009$ ) ile elde edilmiş EKG sinyalleri (lacivert).  
RMSE=0.155, MAE=0.061 ve SO=3.62.



Şekil 4. EKG sinyalinin RTFA ile sıkıştırılmasında kullanılan radyal taban fonksiyonlarının (37 adet) genişliklerinin, büyüklüklerinin ve merkezlerinin farklı renklerle gösterimi.

Şekil 3'deki RTFA ( $k=37$  ve  $\sigma=0.009$ ) ile sıkıştırılmış EKG sinyali için 37 radyal taban fonksiyonu kullanılmıştır. Sıkıştırma oranı, RTFA'nın çıkışında elde edilen sıkıştırılmış fonksiyon için gerekli parametre sayısı, yani kullanılan radyal fonksiyon sayısından hesaplanabilir. Varyansı ( $\sigma=0.009$ ) aynı olduğundan, sadece 2 parametre (büyüklük ve merkez) ile temsil edilen her bir radyal taban fonksiyonunu tanımlamak için,  $37 \times 2 = 74$  parametreye ihtiyaç vardır. Böylece özgün EKG sinyali için gerekli 268 eğitim örneği (parametre) yerine sadece 74 parametreye sahip 37 nöronlu RTFA ile yapılan sıkıştırmanın oranı:  $SO=268/74 = 3,62$  olarak bulunur. RTFA ile sıkıştırılmış EKG (lacivert) sinyalini oluşturan her bir radyal taban fonksiyonunun genişlik (variance), büyüklük (amplitude) ve merkez (center) bilgileri farklı renklerde Şekil 4'de gösterildiği gibidir. Her bir renk, bir radyal taban fonksiyonunu ifade eder.

Aynı sıkıştırma oranında ( $SO=3,62$ ) farklı gürültü ( $\tau$ ) değerleri için, RTFA'nın performansı (RMSE ve MAE gibi ayrıntılı analiz sonuçları) Tablo 2'de listelenmiştir.

Tablo 2. Farklı varyansa sahip gürültü dağılımları altında RTFA'dan elde edilen RMSE ve MAE değerleri.

Gürültü Varyansı	RMSE	MAE
$\tau=0.001$	<b>0.060</b>	<b>0.018</b>
$\tau=0.003$	0.109	0.033
$\tau=0.005$	0.166	0.053
$\tau=0.01$	0.175	0.053
$\tau=0.03$	0.155	0.061
$\tau=0.05$	0.146	0.068

RTFA ile sıkıştırma işleminde dikkat edilmesi gereken en önemli unsur radyal taban fonksiyonlarının yerinin (merkezlerinin) en uygun şekilde belirlenmesidir. Bu çalışmada k-means öbekleme algoritması kullanılmıştır. Ancak, k-means öbekleme yönteminde merkezler rasgele atanır ve optimal yeri Öklid mesafesi hesaplanarak bulunur. Elde edilen merkezler verinin dağılımı ile tam örtüşmeyebilir. Bundan dolayı, öbeklere ayrılacak veriyi uygun şekilde temsile edecek merkezlerin belirlenmesinde k-means algoritmasının birkaç kez çalıştırılması gerekebilir. Bu durum, RTFA'nın başarısını daha da artıracaktır.

### 3. Sonuçlar

Radyal tabanlı fonksiyon ağları (RTFA) interpolasyon, yakınlaştırma ve sınıflandırma gibi birbirinden farklı problemleri çözmek için birçok uygulamada yaygın olarak kullanılmaktadır.

Bu çalışmada, EKG işaretlerinin doğal yapısını (P, QRS ve T dalga biçimlerini) gürültülü ortamlarda bile bozmadan korumak ve daha az sayıda parametre kullanılarak yeniden oluşturulmasını sağlamak için RTFA yöntemi önerilmiştir. Yöntemin temel yaklaşımı, RTFA'nın gizli katmanında kullanılan ve radyal taban fonksiyonunu tanımlayan parametre sayısının eğitim verisi olarak kullanılan örnek sayısından (özgün EKG verisinden) daha az olacak şekilde seçilmesiyle gürültülü ortamlarda bile etkili bir sıkıştırma işlemi gerçekleştirmektir. RTFA'ların tasarımında, modelin yaklaşık doğruluğunu etkileyen önemli unsurlardan birisi olan radyal taban fonksiyonlarının

merkezlerinin verimli bir şekilde belirlenmesidir. Bu amaçla, k-means öbikleme algoritması kullanılmıştır. k-means öbikleme algoritmasında merkezler rastgele atanır ve optimal yeri Öklid mesafesine göre belirlenir. Bundan dolayı algoritmanın birkaç kez çalıştırılıp en uygun yerin tespit edilmesi gerekebilir.

Gerçekleştirilen bilgisayar simülasyonlarında, uygun sayıda radyal taban fonksiyonu seçerek (37 nöron), önerilen yöntemle RMSE=0.060, MAE=0.018 ve 3.62 sıkıştırma oranı elde edilmiştir ki bu sonuç literatürde mevcut diğer dönüşüm tabanlı yöntemlerle elde edilen sonuçlara oldukça benzerdir. Sonuç olarak, önerilen yöntem EKG işaretlerinin sıkıştırılmasında önemli bir seçenek oluşturmaktadır. Dahası önerilen yöntem, farklı radyal taban fonksiyonlarıyla daha ileri çalışmalara genişletilebilir.

## Kaynaklar

- [1] Jaleldine, S.M., Hutchens, C.G., Strattan, R.D. ve Coberly, W.A., ECG data compression techniques-a unified approach, **IEEE Transactions on Biomedical Engineering**, 37(4), 329-343, (1990).
- [2] Ishijima, M., Shin, S.B., Hostetter, G.H. ve Sklansky, J., Scan-along polygonal approximation for data compression of electrocardiograms, **IEEE Transactions on Biomedical Engineering**, 11, 723-729, (1983).
- [3] Horspool, R.N. ve Windels, W.J., ECG compression using Ziv-Lempel techniques, **Computers and biomedical research**, 28(1), 67-86, (1995).
- [4] Imai, H., Kiraura, N. ve Yoshida, Y., An efficient encoding method for electrocardiography using spline functions, **Systems and Computers in Japan**, 16(3), 85-94, (1985).
- [5] Barlas, G.D. ve Skordalakis, E.S., A novel family of compression algorithms for ECG and other semiperiodical, one-dimensional, biomedical signals, **IEEE transactions on biomedical engineering**, 43(8), 820-828, (1996).
- [6] Reddy, B.S. ve Murthy, I.S.N., ECG data compression using Fourier descriptors, **IEEE Transactions on Biomedical Engineering**, 4, 428-434, (1986).
- [7] Al-Nashash, H.A.M., ECG data compression using adaptive Fourier coefficients estimation, **Medical engineering & physics**, 16, 1, 62-66, (1994).
- [8] Benzid, R., Messaoudi, A. ve Boussaad, A., Constrained ECG compression algorithm using the block-based discrete cosine transform, **Digital Signal Processing**, 18(1), 56-64, (2008).
- [9] Bendifallah, A., Benzid, R. ve Boulemden, M., Improved ECG compression method using discrete cosine transform. **Electronics letters**, 47(2), 87-89, (2011).
- [10] Chen, J., Itoh, S. ve Hashimoto, T., ECG data compression by using wavelet transform, **IEICE Transactions on Information and Systems**, 76, 12, 1454-1461, (1993).
- [11] Patel, S. ve Datar, A., ECG data compression using wavelet transform. **International Journal of Engineering Trends & Technology**, 10, 770-776, (2014).
- [12] Manikandan, M.S. ve Dandapat, S., Wavelet-based electrocardiogram signal compression methods and their performances: a prospective review, **Biomedical Signal Processing and Control**, 14, 73-107, (2014).
- [13] Addison, P.S., Wavelet transforms and the ECG: a review, **Physiological Measurement**, 26(5), R155, (2005).

- [14] Abo-Zahhad, M., Ahmed, S.M., Sabor, N. ve Al-Ajlouni, A.F., Wavelet threshold based ECG data compression technique using immune optimization algorithm, **International Journal of Signal Processing, Image Processing and Pattern Recognition**, 8(2), 307-360, (2015).
- [15] Swarnkar, A., Kumar, R., Kumar, A. ve Khanna, P., Performance of different threshold function for ECG compression using Slantlet transform, **Proceedings, 4<sup>th</sup> International Conference on Signal Processing and Integrated Networks**, 375-379, Noida, India, (2017).
- [16] Ballesteros, D.M., Moreno, D.M. ve Gaona, A.E., FPGA compression of ECG signals by using modified convolution scheme of the Discrete Wavelet Transform, **Ingeniare, Revista chilena de ingeniería**, 20, 1, (2012).
- [17] Al-Busaidi, A.M., Khriji, L., Touati, F., Rasid, M.F.A. ve Mnaouer, A B., Real-time DWT-based compression for wearable electrocardiogram monitoring system, **Proceedings, IEEE 8th GCC Conference and Exhibition (GCCC)**, 1-6, Muscat, Umman, (2015).
- [18] Huang, B., Wang, Y. ve Chen, J., ECG compression using the context modeling arithmetic coding with dynamic learning vector-scalar quantization, **Biomedical Signal Processing and Control**, 8(1), 59-65, (2013).
- [19] Hung, K. C., Wu, T.C., Lee, H.W. ve Liu, T.K., EP-based wavelet coefficient quantization for linear distortion ECG data compression, **Medical Engineering & Physics**, 36(7), 809-821, (2014).
- [20] Ramakrishnan, A.G. ve Saha, S., ECG coding by wavelet-based linear prediction, **IEEE Transactions on Biomedical Engineering**, 44, 12, 1253-1261, (1997).
- [21] Al-Shrouf, A., Abo-Zahhad, M. ve Ahmed, S.M., A novel compression algorithm for electrocardiogram signals based on the linear prediction of the wavelet coefficients, **Digital Signal Processing**, 13, 4, 604-622, (2003).
- [22] Le Gia, Q.T. ve Wendland, H., Data compression on the sphere using multiscale radial basis function approximation, **Advances in Computational Mathematics**, 40(4), 923-943, (2014).
- [23] Balasubramani, P. ve Murugan, P. R. Efficient image compression techniques for compressing multimodal medical images using neural network radial basis function approach. **International Journal of Imaging Systems and Technology**, 25(2), 115-122, (2015).
- [24] Perumal, B., Rajasekaran, M.P. ve Murugan, H., Comparison of neural network algorithms in image compression technique. **Proceedings, 3<sup>rd</sup> International Conference on Emerging Technological Trends (ICETT)**, Kerala, India, 1-6, (2016).
- [25] Jasmi, R.P., Perumal, B. ve Rajasekaran, M.P., Comparison of medical image compression using DWT algorithm and neural network techniques. **Advances in Natural and Applied Sciences**, 8, 19, 1-10, (2014).
- [26] Park, J. ve Sandberg, I.W., Universal approximation using radial-basis-function networks, **Neural computation**, 3(2), 246-257, (1991).
- [27] Ranjeet, K., Kumar, A. ve Pandey, R.K., ECG signal compression using different techniques. **Advances in Computing, Communication and Control**, 231-241, (2011).



# Derin kazı destek sistemlerinin analizinde geoteknik modelleme farklılıkları

Vedat ASLAN<sup>1</sup>, Banu YAĞCI<sup>2\*</sup>

<sup>1</sup>Kepsut Belediyesi, Balıkesir.

<sup>2</sup>Balıkesir Üniversitesi Mühendislik Fakültesi, İnşaat Mühendisliği Bölümü,  
Çağış Kampüsü, Balıkesir.

Geliş Tarihi (Received Date): 09.07.2017

Kabul Tarihi (Accepted Date): 24.03.2018

## Özet

*Bu çalışmada, Balıkesir'deki bir inceleme alanı için geoteknik modelleme ve destek sistemleri tasarımını amaçlayan parametrik analizler yapılmıştır. Mevcut veri doğrultusunda alternatif geoteknik modeller oluşturulmuş ve modelleme farklılıklarının deformasyon analizleri üzerindeki etkisi incelenmiştir. Farklı derinliklerdeki kazılar için, konsol ve ankrajlı destek sistemlerinin tasarımları Geo5 programı ile, deformasyon analizleri ise hem Geo5 hem de Plaxis programı ile yapılmıştır. Hesap yöntemleri açısından farklı iki ayrı yazılımın kullanılması, modellemenin geoteknik uygulamaların performansı üzerinde önemli oranda etkili olduğunu göstermiştir.*

**Anahtar kelimeler:** Balıkesir, Geo5, plaxis, geoteknik model, diyafram duvar, ankraj.

## Geotechnical modeling differences in the analysis of deep excavation support systems

### Abstract

*In this study, parametric analysis for geotechnical modeling and design support systems are carried out for a study area in Balıkesir. Alternative geotechnical models were established in the direction of existing data and the effect of modeling differences on deformation analysis was examined. For excavations at different depths, the designs of the cantilever and anchorage support systems were done with the Geo5 program, and deformation analyzes were performed with the Geo5 and Plaxis programs. The use of two different softwares in terms of calculation methods has shown that the model has a significant impact on the performance of geotechnical applications.*

Vedat ASLAN, vedat.aslan27@hotmail.com, <http://orcid.org/0000-0001-6996-3815>

\* Banu YAĞCI, byagci@balikesir.edu.tr, <http://orcid.org/0000-0002-3261-2680>

**Keywords:** Balıkesir, Geo5, plaxis, geotechnical model, diaphragm wall, anchorage.

## 1. Giriş

Literatürdeki derin kazı destek sistemleri ile ilgili zemin sınıfı farklılıklarının incelendiği parametrik bazı çalışmalar mevcuttur [1-4]. Diğer yandan vaka analizlerinde, hesapla bulunan ve ölçülen sonuçların uyumsuz olması gibi nedenlerle, referans çözümler dışında parametrik analizler de yapılmaktadır [5-10]. Geoteknik mühendisliği uygulamalarında performansı etkileyen faktörlerin başında, geoteknik araştırmaların ve dolayısıyla bu araştırma sonuçlarına dayanan geoteknik modellemelerin geldiği söylenebilir. Bu açıdan literatürdeki çalışmaların bir bölümünü de zemin parametrelerindeki belirsizliğin/değişimin göz önüne alınabileceği yaklaşımlar oluşturmaktadır [11-14]. Bu çalışmada, Balıkesir’deki bir inceleme alanı için mevcut veri doğrultusunda alternatif geoteknik modeller oluşturulmuş ve modelleme farklılıklarının deformasyon analizleri üzerindeki etkisi incelenmiştir.

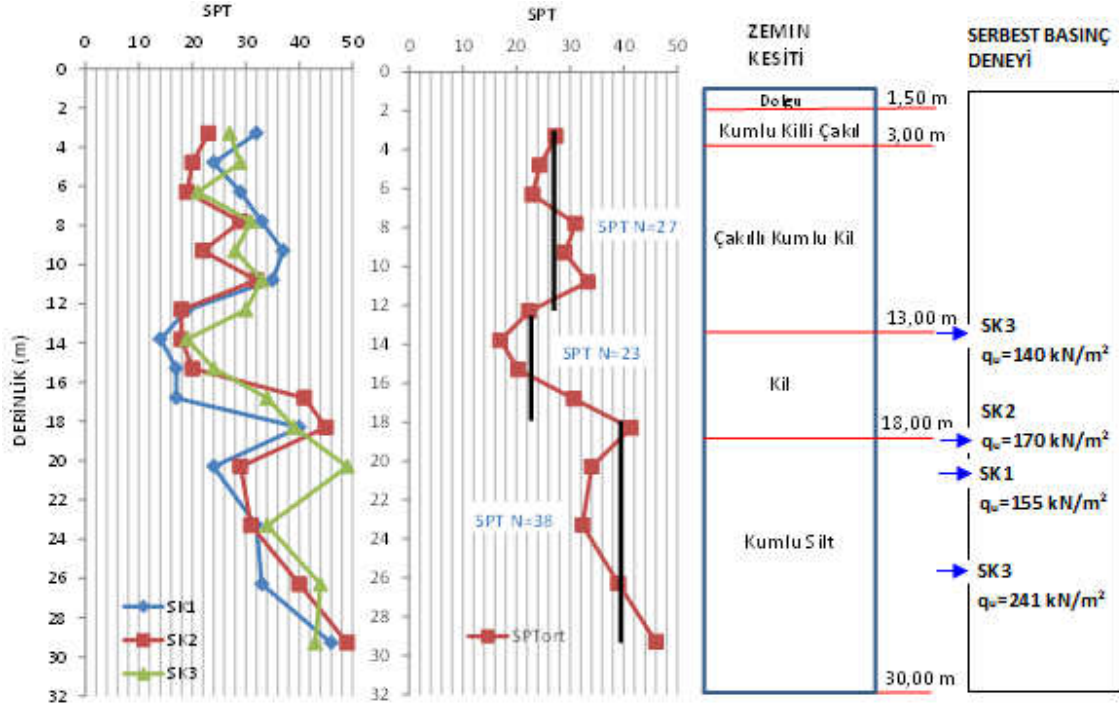
Bu alandaki deformasyon analizleri sonlu elemanlar yöntemlerini kullanan programlar ile yapılmaktadır. Bu yöntemler ile zemin-yapı etkileşimini daha gerçekçi modelleyerek destek sistemlerinin yapım aşamalarını da dikkate almak mümkün olmaktadır. Ancak sistemin öncelikle “Limit Denge” ya da “Elastik Zemine Oturan Kiriş” gibi daha basit analiz yöntemlerine dayalı olarak tasarlanması veya sonuçların basit yöntemler ile de kontrol edilmesi önerilmektedir. Bu çalışmada konsol ve ankrajlı destek sistemlerinin tasarımları Geo5 programı [15] ile, deformasyon analizleri ise hem Geo5 hem de Plaxis programı [16] ile yapılmıştır. Hesap yöntemleri açısından farklı iki ayrı yazılımın kullanılmış olması, modellemenin geoteknik uygulamaların performansı üzerinde önemli oranda etkili olduğunu göstermiştir.

## 2. Geoteknik veri

İnceleme alanı alüvyon tanımlı bölgede yer almakta olup neojen tortularla çevrilidir. Sondajlarda 13 m derinliğe kadar kuvaterner yaşlı alüvyonel birimler ve bu seviyeden sonra ise neojen yaşlı sedimanter ve volkanosedimanter birimler tanımlanmıştır (Şekil 1). “Kumlu killi çakıl” tanımlı tabaka (SC-GC) için yapılmış zemin sınıflandırma deneyleri sonuçlarına göre; ince malzeme oranları GC zeminde % 21-% 47 arasında, SC zeminde %40-%45 arasındadır. İnce malzemenin plastisite indisi  $PI=14$  dür. Bölgede yeraltı suyu 3,5 m seviyesindedir. Mevcut standart penetrasyon ve serbest basınç deney sonuçları Şekil 1’de gösterilmiştir [17].

## 3. Konsol destek sistemi için analizler

H=4 m kazı derinliğine sahip konsol destek sistemi için  $d=0,6$  m kalınlığında diyafram duvar kabulü yapılmıştır. Analizlerde, Geo5 programının “Perde Tasarımı” bileşeni ile farklı sürşarj yükleri altında, Eurocode EN1997-DA3 tahkik yöntemi kullanılarak duvar gömülme derinlikleri hesaplanmıştır.



Şekil 1. İnceleme alanı zemin profili.

Geoteknik veriye dayalı olarak homojen zemin kabulü ile iki ayrı model göz önüne alınmıştır: Laboratuvar deneylerini göz önüne alan drenajsız zemin parametrelerine dayalı modelde, kohezyon değerleri serbest basınç direncine dayalı olarak ve elastisite modülü değerleri amprik olarak, ( $E_u=250-500 c_u$ ) (Das, 1998 ) ile belirlenmiştir (Tablo 1) [18]. Efektif parametrelere dayalı modelde, Geo5 veri tabanında “orta plastisiteli, orta katı-katı kıvamdaki kil” için önerilen zemin parametreleri seçilmiştir (Tablo 2).

Tablo 1. Drenajsız zemin parametreleri.

Geo5 zemin parametreleri							
Perde Tasarımı Parametreleri				Perde Kontrolü Ek Parametreleri [ $K_h$ için otomatik iterasyon yaklaşımı ile]			
Zemin	$\gamma_n$ Birim Hacim Ağırlık ( $kN/m^3$ )	$c_u$ Kohezyon ( $kN/m^2$ )	$a$ Adhezyon ( $kN/m^2$ )	$E_u$ Elastisite Modülü ( $kN/m^2$ )	$\nu$ Poisson Oranı	$m$ Yapısal Dayanım Katsayısı	
CI-CL	21	70	35	17500	0,49	0,2	
Plaxis zemin parametreleri							
z (m)	Zemin	$\gamma_n$ Birim Hacim Ağırlık ( $kN/m^3$ )	$c_u$ Kohezyon ( $kN/m^2$ )	$R_{int}$ Arayüzey Rijitlik azalım katsayısı	$E_u$ Elastisite Modülü ( $kN/m^2$ )	$\nu$ Poisson Oranı	Drenaj Koşulu
40	Kil	21	70	0,70	17500	0,50	Drenajsız (C)

Geo5 tasarımında sürşarj yükü arttıkça gömülme derinliği de artmaktadır. Bu doğrultuda Plaxis analizlerinde,  $q=100$  kPa için hesaplanmış olan maksimum gömülme derinlikleri kullanılmıştır (Tablo 3-4).

Tablo 2. Efektif zemin parametreleri.

Geo5 zemin parametreleri								
Perde Tasarımı Parametreleri				Perde Kontrolü Ek Parametreleri [K <sub>n</sub> için otomatik iterasyon yaklaşımı ile]				
Zemin	$\gamma_n$ Birim Hacim Ağırlık (kN/m <sup>3</sup> )	$c'$ Kohezyon (kN/m <sup>2</sup> )	$\phi'$ İçsel Sürtünme Açısı (°)	$\delta$ Duvar-Zemin Sürtünme Açısı (°)	$E'$ Elastisite Modülü (kN/m <sup>2</sup> )	$\nu$ Poisson Oranı	$m$ Yapısal Dayanım Katsayısı	
CI-CL	21	16	19	12	7000	0,40	0,2	
Plaxis zemin parametreleri								
z (m)	Zemin	$\gamma_n$ Birim Hacim Ağırlık (kN/m <sup>3</sup> )	$c'$ Kohezyon (kN/m <sup>2</sup> )	$\phi'$ İçsel Sürtünme Açısı (°)	$R_{int}$ Arayüzey Rijitlik azalım katsayısı	$E'$ Elastisite Modülü (kN/m <sup>2</sup> )	$\nu$ Poisson Oranı	Drenaj Koşulu
40	Kil	21	16	19	0,70	7000	0,40	Drenajsız (A)

Tablo 3. Drenajsız parametreler ile analiz sonuçları.

	$q$ (kN/m <sup>2</sup> )	$D$ (m)	$u_{xmaks.}$ (mm)	$u_{xmaks.}/H$
<b>Geo5 Tasarım ve Analiz sonuçları</b>	20-60	2	37.5	0,009
	100	4.5	36	0,009
<b>Plaxis Analiz sonuçları (Drenajsız Analiz)</b>	20	4.5	44	<b>0,011</b>
	60	4.5	69	<b>0,017</b>
	100	4.5	96	<b>0,024</b>

Tablo 4. Efektif parametreler ile analiz sonuçları.

	$q$ (kN/m <sup>2</sup> )	$D$ (m)	$u_{xmaks.}$ (mm)	$u_{xmaks.}/H$
<b>Geo5 Tasarım ve Analiz sonuçları</b>	20	6	13	0,0034
	60	11	40	0,010
	100	15	117	0,030
<b>Plaxis Analiz sonuçları (Drenajsız Analiz)</b>	20	15	216	<b>0,054</b>
	60	15	339	<b>0,085</b>
	100	15	670	<b>0,168</b>

Plaxis analiz sonuçları, drenajsız analizde, H=4 m kazı derinliği göz önüne alındığında, trafik ya da tek katlı hafif yapılar için varsayılabilecek  $q=20$  kPa'lık sürşarj yükünde dahi duvarda gözlenen maksimum deplasman oranları ( $u_{xmaks.}/H$ ) cinsinden, konsol destek sisteminin yeterli olmayacağını göstermektedir. Diğer yandan, efektif zemin parametreleri ile modellenen koşullarda, drenajsız parametreler ile modellenen koşullara göre duvarda gözlenen maksimum deplasman oranları daha yüksek belirlenmiştir.

Bu sonuçlar doğrultusunda; en olumsuz koşul ( $q=100$  kPa) göz önüne alınarak, duvar kalınlığının değiştirilmesi ( $d=1,2$  m) ve homojen kabul edilen zemin tabakasında rijitlik parametresinin derinlik ile artırılması varsayımı ile bir Plaxis analizi daha yapılmıştır. Bu amaçla idealize edilmiş zemin profili modelinden faydalanılmış ve  $z=18$  m

derinlikten den sonra, E elastisite modülünün her 1 m'de 500 kPa arttığı varsayımı yapılmıştır. Bu varsayım altında Plaxis ile yapılan analiz sonucu, duvardaki maksimum deplasman  $u_{x\text{maks.}}=193$  mm hesaplanmıştır. Bu yaklaşım deplasmanları yaklaşık üçte iki oranında düşürmesine rağmen, konsol sistemin uygulanabilirliği modellenen zemin koşullarında halen mümkün görülmektedir.

### 3. Tek sıra ankrajlı destek sistemleri için analizler

H=4 m kazı derinliğinde, tek sıra ankrajlı, d=0,6 m kalınlığındaki diyafram duvarın Geo5 programı ile tasarımında; Eurocode EN1997-DA3 tahkik yöntemi kullanılarak duvar gömülme derinliği ve ankraj kuvvetleri hesaplanmış ve zemin yatak katsayısı için otomatik iterasyon yaklaşımı ile deplasman ve içsel stabilite kontrolleri yapılmıştır.

Bu aşamada analizler efektif parametrelere dayalı modeller ile yapılmıştır (Tablo 5). Model-1, Geo5 veri tabanından zemin cinsi ve kıvamına göre önceki bölümde belirlenmiş olan modeldir. Model-2'de; Terzaghi vd. (1996) ilişkisi kullanılarak plastisite indisi  $I_p=14$  için içsel sürtünme açısı  $\phi'=30^\circ$  belirlenmiş ve kohezyon literatürde yer alan pratikteki deneyimlere dayalı olarak  $c'=10$  kPa seçilmiştir [18-19]. Model-2 için elastisite modülü,

$$E' = \frac{2(1+\nu')}{3} E_u = \frac{2(1+0,4)}{3} 17,5 \cong 15 \text{ MPa} \quad (1)$$

ilişkisi ile belirlenmiştir

Tablo 5. Geo5 efektif zemin parametreleri.

	Perde Tasarımı Parametreleri			Perde Kontrolü Ek Parametreleri [ $K_h$ için otomatik iterasyon yaklaşımı ile]			
Zemin	$\gamma_n$ Birim Hacim Ağırlık (kN/m <sup>3</sup> )	$c'$ Kohezyon (kPa)	$\phi'$ İçsel Sürtünme Açısı ( $^\circ$ )	$\delta$ Duvar-Zemin Sürtünme Açısı ( $^\circ$ )	$E'$ Elastisite Modülü (MPa)	$\nu$ Poisson Oranı	$m$ Yapısal Dayanım Katsayısı
<b>CI-CL</b>							
<b>Model-1</b>	<b>21</b>	<b>16</b>	<b>19</b>	<b>12</b>	<b>7</b>	<b>0,40</b>	<b>0,2</b>
<b>Model-2</b>	<b>21</b>	<b>10</b>	<b>30</b>	<b>20</b>	<b>15</b>	<b>0,40</b>	<b>0,2</b>

Seçilen ankraj parametreleri (Şekil 2) için Geo5 analiz sonuçları Tablo 6'da gösterilmiştir. Geo5 ile belirlenen duvardaki maksimum deplasmanlar,  $q=60$  kPa'lık sürşarj yüküne kadar H=4 m'lik bir kazı derinliğinde, tek ankrajlı destek sisteminin uygulanabilir olduğunu göstermektedir. Sürşarj yükünün  $q=100$  kPa olması durumunda ise deplasmanların sınır değerleri aştığı görülmektedir. Model-2 için duvardaki maksimum deplasmanların, Model-1 için elde edilen deplasmanlara göre daha düşük olduğu belirlenmiştir. Diğer yandan, Model-1 ile yapılan analizler konsol sistem ile karşılaştırıldığında tek sıra ankraj konulmasının deplasmanları önemli oranda azalttığı söylenebilir.

– Ankraj parametreleri

Derinlik : z = 1,50 [m]

Serbest uzunluk : l = 7,00 [m]

Temel boyu : l<sub>k</sub> = 8,00 [m]

Eğim : α = 15,00 [°]

Ankraj aralığı : b = 1,50 [m]

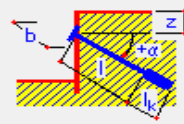
– Rijitlik

Girdi çeşidi : Girdi çapı

Çap : d = 150,0 [mm]

Elastisite modülü : E = 210000,00 [MPa]

Ön-germe kuvveti : F = 50,00 [kN]



Şekil 2. Ankraj parametreleri.

Tablo 6. Tek sıra ankrajlı destek sistemleri için Geo5 analiz sonuçları.

Sürşarj q (kN/m <sup>2</sup> )	Model-1					Model-2				
	Gömülme derinliği D (m)	F <sub>ankraj</sub> (kN)	F <sub>öngeme</sub> (kN)	u <sub>xmaks.</sub> (mm)	İçsel stabilite	Gömülme derinliği D (m)	F <sub>ankraj</sub> (kN)	F <sub>öngeme</sub> (kN)	u <sub>xmaks.</sub> (mm)	İçsel stabilite
				u <sub>xmaks./H</sub>					u <sub>xmaks./H</sub>	
20	4	50	60	16,6	% 14 l=7 m l <sub>k</sub> =8 m	2,5	43	50	13,4	% 7 l=7 m l <sub>k</sub> =8 m
				0,00415					0,00335	
40	5	107	128	17,7	% 35 l=7 m l <sub>k</sub> =8 m	3	80	96	14,5	% 13 l=7 m l <sub>k</sub> =8 m
				0,00443					0,00363	
60	6	176	211	19,1	% 35 l=10 m l <sub>k</sub> =8 m	3	119	143	18,3	% 18 l=7 m l <sub>k</sub> =8 m
				0,00478					0,00458	
100	8	327	392	32,7	% 33 l=12 m l <sub>k</sub> =8 m	4	200	240	26,7	% 28 l=7 m l <sub>k</sub> =8 m
				0,00818					0,00668	

Bu sistemlerin Plaxis programı ile analizlerinde kazı genişliği B=30 m varsayılmış, model sınırları için x<sub>maks.</sub>=100 m ve y<sub>min</sub>=-50 m seçilmiştir. Her bir model aynı zamanda “rijitlik parametresinin derinlik ile artırılması” varsayımı ile de çözülmüştür (Tablo 7-8).

Tablo 7. Plaxis programı ankraj parametreleri.

Halat Kısmı					Kök Kısmı			
L Uzunluk (m)	A Alan (m <sup>2</sup> )	E Elastisite Modülü (kN/m <sup>2</sup> )	EA Normal Rijitlik (kN)	L <sub>spacing</sub> Aralık (m)	L <sub>kök</sub> Uzunluk (m)	D Çap (m)	E Elastisite Modülü (kN/m <sup>2</sup> )	L <sub>spacing</sub> Aralık (m)
8	2x0.001	210000000	42000	1.5	8	0.15	20000000	1.5

Tablo 8. Tek sıra ankrajlı destek sistemleri için Plaxis analiz sonuçları.

	$u_{x_{maks.}}$ (mm) / ( $u_{x_{maks.}}/H$ )					
	Drenajsız Analiz Efektif parametrelerle	Drenajsız Analiz Efektif parametrelerle $y_{ref}=18$ m $E_{inc}=500$ kPa	Drenajsız Analiz Drenajsız parametrelerle	Drenajsız Analiz Drenajsız parametrelerle $y_{ref}=18$ m $E_{inc}=500$ kPa	Drenajlı Analiz	Drenajlı Analiz $y_{ref}=18$ m $E_{inc}=500$ kPa
<b>Model-1</b> $q=20$ kPa $D=4$ m $F=60$ kN $l_s=8$ m $l_k=8$ m	81 (0,0203)	27 (0,0068)	36 (0,0090)	20 (0,0050)	53 (0,0130)	18 (0,00450)
<b>Model-2</b> $q=20$ kPa $D=2,5$ m $F=50$ kN $l_s=8$ m $l_k=8$ m	34 (0,0085)	18 (0,0045)	34 (0,0085)	20 (0,0050)	18 (0,0045)	11 (0,00275)

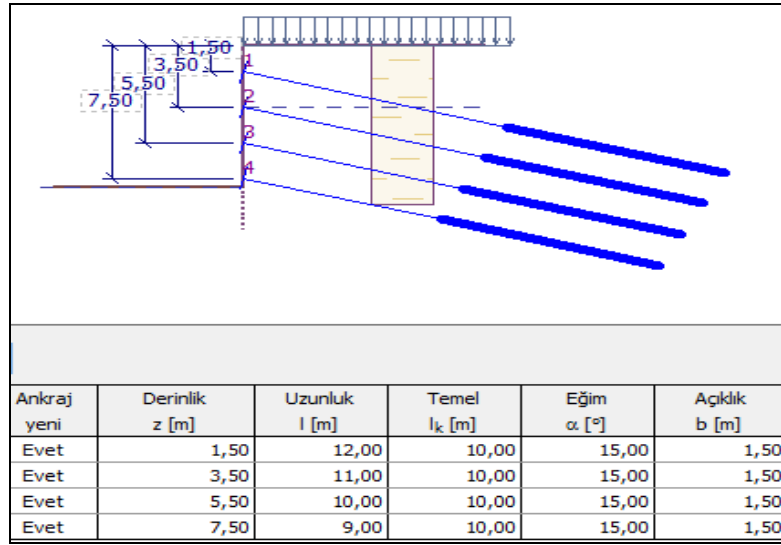
Model-1' için Plaxis programında drenajsız parametreler ile drenajsız analiz sonucu  $u_{x_{maks.}}=36$  mm belirlenmiştir (Tablo 8). Bu sonucu Geo5 sonucu ile kıyaslayabilmek amacıyla, Geo5'de drenajsız parametreler ile toplam gerilme analizi yapılmış ve  $u_{x_{maks.}}=12$  mm hesaplanmıştır. Halbuki Plaxis analizlerinin  $y_{ref}=18$  m'den sonra elastisite modülünün her 1 metrede  $E_{inc}=500$  kPa arttığı varsayımı ile yapılması durumunda hesaplanan  $u_{x_{maks.}}=20$  mm değeri (Tablo 8) ile Geo5 sonuçlarıyla daha yakın olduğu düşünülebilir. Diğer yandan drenajsız analizlerde kullanılan "efektif parametre modeli" ile "drenajsız parametre modeli" sonuçlarının Model-2 için birbiriyle daha fazla uyumlu olduğu ve dolayısıyla Model-2'nin efektif parametrelere göre modelleme yaklaşımı açısından da uygun olduğu söylenebilir.

Plaxis analiz sonuçlarının Geo5 deplasman analizi sonuçları ile kıyaslanmasında; Geo5 in efektif parametreler ile drenajsız analiz yapamadığı göz önünde bulundurularak, sonuçlar Plaxis sonuçlarındaki drenajlı analizler ile karşılaştırılmıştır. Model-1 için  $u_{x_{maks.}}=16,6$  mm (Geo5) ve  $u_{x_{maks.}}=53$  mm (Plaxis) iken, Model-2 için  $u_{x_{maks.}}=13,4$  mm (Geo5)  $u_{x_{maks.}}=18$  mm (Plaxis) dir (Tablo 6 ve Tablo 8). Bu sonuçların da Model-2 için Geo5 ve Plaxis sonuçlarının daha uyumlu olduğunu gösterdiği söylenebilir.

#### 4. Çok sıra ankrajlı destek sistemleri için analizler

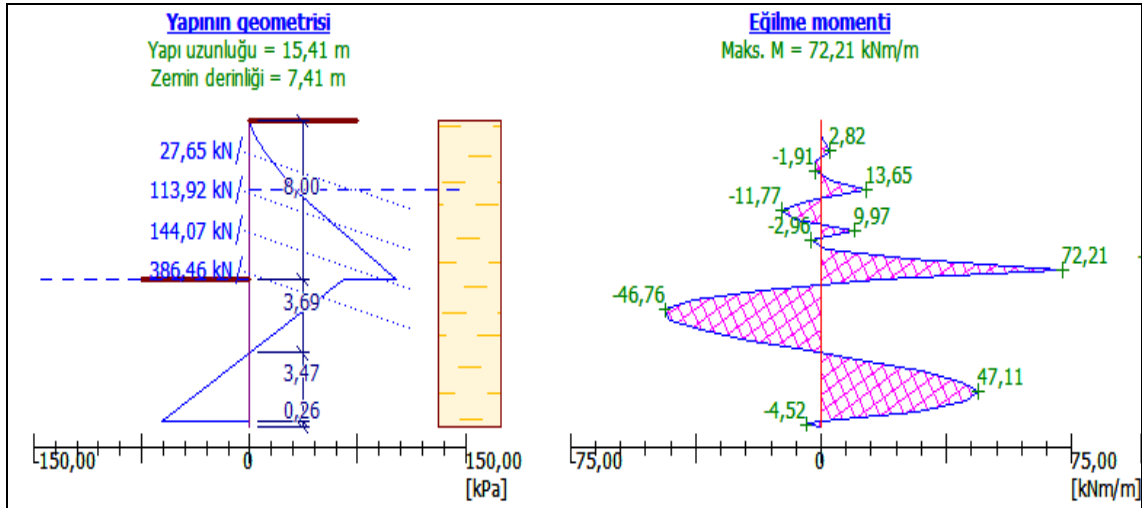
Çok sıra ankrajlı sistem için  $H=8$  m kazı derinliği ve  $d=1$  m diyafram duvar kalınlığı seçilmiş, Geo5 programında Eurocode EN1997-DA3 tahkik yöntemi için duvar gömülme derinliği ve ankraj kuvvetleri hesaplanarak, zemin yatak katsayısı için otomatik iterasyon yaklaşımı ile deplasman ve içsel stabilite kontrolleri Güvenlik katsayısı (ASD) ve Eurocode EN1997-DA3 tahkik yöntemleri ile yapılmıştır.  $q=20$  kPa sürşarj yükü altındaki analizlerde, inceleme alanı için seçilmiş olan drenajsız parametre modeli (Tablo 1) ve iki ayrı efektif parametre modeli (Tablo 5) olmak üzere 3 zemin modeli kullanılmıştır.

Çok sıra ankrajlı sistemler için Geo5 programında analizler, sonlu elamanlar yazılımlarındaki gibi zemin yapı etkileşimini göz önüne alan aşamalı inşaat yaklaşımı ile yapılmaktadır. Ankrajlar Şekil 3’ de gösterilmiş olan geometride modellenmiştir.



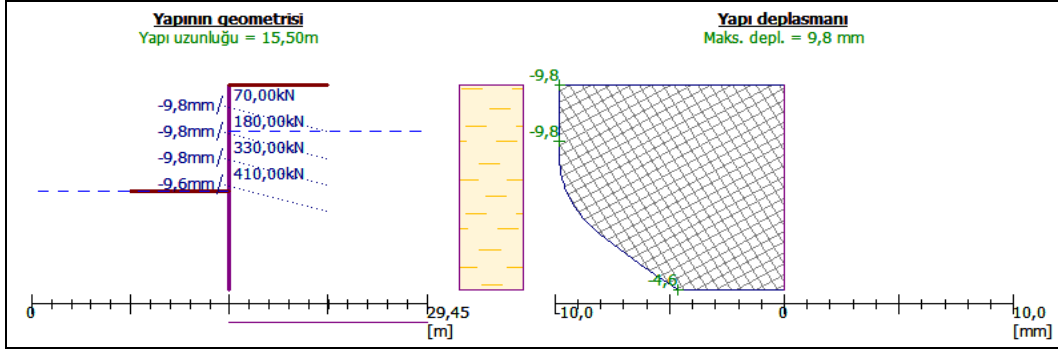
Şekil 3. Geo5 perde tasarımı model geometrisi (EN1997-DA3-Model-1).

Geo5 perde tasarımında belirlenen gömülme derinliği ve ankraj kuvvetleri (Şekil 4) için perde kontrolü programında 8 aşamalı olarak planlanan kazı destek sisteminin deformasyon ve içsel stabilite denge kontrolleri her bir aşama için yapılmaktadır (Şekil 5-6). Son aşama için destek sistemine ait sonuçlar Tablo 9’da gösterilmiştir.

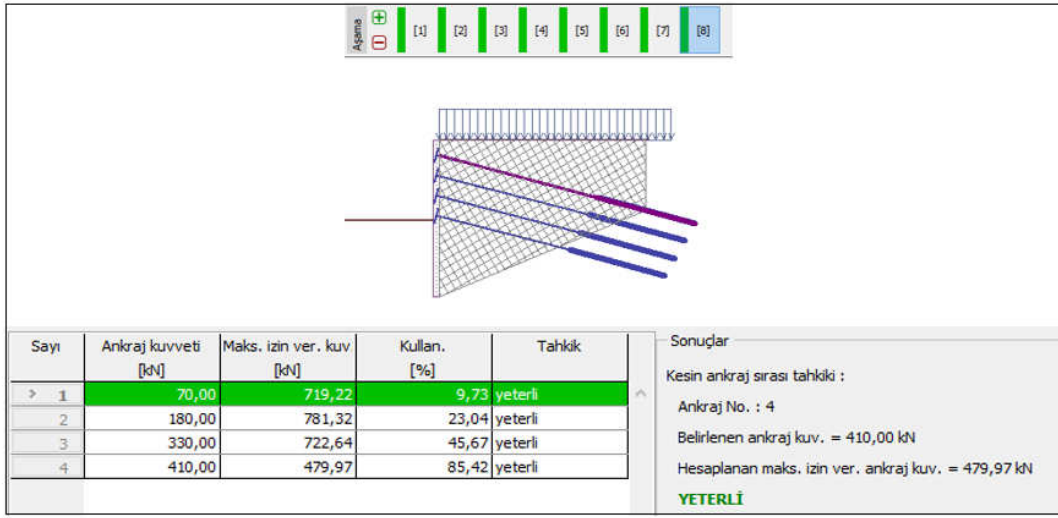


Şekil 4. Geo5 perde tasarımı analiz sonuçları (EN1997-DA3-Model-1).





Şekil 5. Geo5 perde kontrolü-Deformasyonlar-8. aşama (EN1997-DA3-Model-1).



Şekil 6. Geo5 perde kontrolü-İçsel stabilite-8. aşama (EN1997-DA3 - Model-1).

Tablo 9. Geo5 analiz sonuçları.

		ASD Tahkik Yöntemi					EN 1997-DA3 Tahkik Yöntemi				
		D (m)	F <sub>ankraj</sub> (kN)	I <sub>s</sub> (m)	I <sub>k</sub> (m)	u <sub>xmaks.</sub> (mm)	D (m)	F <sub>ankraj</sub> (kN)	I <sub>s</sub> (m)	I <sub>k</sub> (m)	u <sub>xmaks.</sub> (mm)
Etketif Gerilme Durumu	Model-1	7,5	F <sub>1</sub> =30	12	10	26,7	7,5	F <sub>1</sub> =70	16	10	9,8
			F <sub>2</sub> =120	11	10	0,0033		F <sub>2</sub> =180	15	10	0,0012
			F <sub>3</sub> =210	10	10	1,54		F <sub>3</sub> =330	14	10	
	Model-2	3	F <sub>1</sub> =30	12	10	8,7	3	F <sub>1</sub> =50	12	10	7,6
			F <sub>2</sub> =120	11	10	0,0011		F <sub>2</sub> =200	11	10	0,0012
			F <sub>3</sub> =210	10	10	1,73		F <sub>3</sub> =320	10	10	
Toplam Gerilme Durumu	Drenajsız Parametre Modeli	4	F <sub>1</sub> =30	12	10	18,9	4	F <sub>1</sub> =30	12	10	13,4
			F <sub>2</sub> =60	11	10	0,0024		F <sub>2</sub> =80	11	10	0,0017
			F <sub>3</sub> =150	10	10	2,03		F <sub>3</sub> =250	10	10	

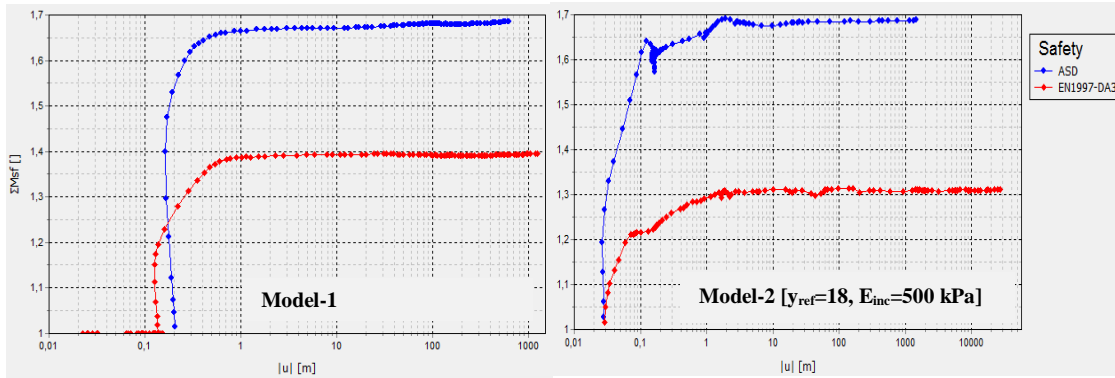
Geo5’ de her bir inşaat aşaması için deplasman ve içsel stabilite dengelerinin kontrol edilmesiyle tasarlanan çok sıra ankrajlı sistemin (Tablo 10-11) Plaxis ile analizinde, B=30 m kazı genişliği kabulü yapılmış, sınır şartları  $x_{maks.}=150$  m ve  $y_{min}=-120$  m belirlenmiştir. Plaxis ile 9 aşamalı olarak düzenlenen sistemlerin deformasyon analizleri ve güvenlik analizleri ( $M_{sf}$ ) yapılmıştır (Şekil 7, Tablo 12).

Tablo 10. Plaxis programı ankraj parametreleri.

Halat Kısmı					Kök Kısmı			
L Uzunluk (m)	A Alan (m <sup>2</sup> )	E Elastisite Modülü (kN/m <sup>2</sup> )	EA Normal Rijitlik (kN)	L <sub>spacing</sub> Aralık (m)	L <sub>kök</sub> Uzunluk (m)	D Çap (m)	E Elastisite Modülü (kN/m <sup>2</sup> )	L <sub>spacing</sub> Aralık (m)
12	2x0,001	210000000	42000	1,5	10	0,15	20000000	1,5
11	2x0,001	210000000	42000	1,5	10	0,15	20000000	1,5
10	2x0,001	210000000	42000	1,5	10	0,15	20000000	1,5
9	2x0,001	210000000	42000	1,5	10	0,15	20000000	1,5

Tablo 11. Plaxis programı duvar parametreleri.

d Duvar Kalınlığı (m)	E Elastisite Modülü (kN/m <sup>2</sup> )	EA Normal Rijitlik (kN)	EI Eğilme Rijitliği (kNm <sup>2</sup> )	v Poisson Oramı	w Duvar Birim Ağırlığı (kN/m/m)
1	31.000.000	31.000.000	2.583.333	0,15	12,5

Şekil 7. Plaxis güvenlik analizi ( $M_{sf}$ ) sonucu.

Geo5 drenajsız parametrelere dayalı toplam gerilme analizinde deformasyonlar;  $u_{maks.}=18,9$  mm (ASD) ve  $u_{maks.}=13,40$  mm (EN1997-DA3) elde edilmiş iken, Plaxis drenajsız parametrelere dayalı drenajsız analizinde, rijitliğin derinlik ile arttığı varsayımında dahi deformasyonlar  $u_{maks.}=49$  mm (ASD) ve  $u_{maks.}=88$  mm (EN1997-DA3) belirlenmiştir. Sonuçlar arasında halen önemli bir fark oluşu, Geo5 programının sınır şartlarını ve kazı genişliğini dikkate almaması ve analiz sonuçlarında bulunan maximum deplasmanların yerlerinin farklı olması ile açıklanabilir.

Plaxis analizlerinin sonucu yalnızca Model-2 ( $y_{ref}=18$ m,  $E_{inc}=500$  kPa) için oluşturulmuş efektif parametreler ile drenajsız analiz sonuçları sınır değerlerin altında çıkmıştır. Bu sonuç Plaxis ile yapılan analizlerde daha gerçekçi sonuçlar elde edilebilmesi için seçilen parametrelerin önemini göstermektedir.

Tablo 12. Çok sıra ankrajlı destek sistemleri için Plaxis analiz sonuçları.

		ASD Tahkik Yöntemi					EN 1997-DA3 Tahkik Yöntemi				
		D (m)	F <sub>ankraj</sub> (kN)	I <sub>s</sub> (m)	I <sub>k</sub> (m)	u <sub>xmaks.</sub> (mm)	D (m)	F <sub>ankraj</sub> (kN)	I <sub>s</sub> (m)	I <sub>k</sub> (m)	u <sub>xmaks.</sub> (mm)
						u <sub>xmaks./H</sub>					u <sub>xmaks./H</sub>
		M <sub>sf</sub>					M <sub>sf</sub>				
Efektif Parametreler ile Drenajsız Analiz	Model-1	7,5	F <sub>1</sub> =30	12	10	171	7,5	F <sub>1</sub> =70	16	10	192
			F <sub>2</sub> =120	11	10	0,0214		F <sub>2</sub> =180	15	10	0,024
			F <sub>3</sub> =210	10	10	1,69		F <sub>3</sub> =330	14	10	1,40
	Model-1	7,5	F <sub>1</sub> =30	12	10	49	7,5	F <sub>1</sub> =70	16	10	55
			F <sub>2</sub> =120	11	10	0,0061		F <sub>2</sub> =180	15	10	0,0069
			F <sub>3</sub> =210	10	10	1,68		F <sub>3</sub> =330	14	10	1,39
	Model-2	3	F <sub>1</sub> =30	12	10	63	3	F <sub>1</sub> =50	12	10	75
			F <sub>2</sub> =120	11	10	0,0079		F <sub>2</sub> =200	11	10	0,0093
F <sub>3</sub> =210			10	10	1,71	F <sub>3</sub> =320		10	10	1,32	
Model-2	3	F <sub>1</sub> =30	12	10	33	3	F <sub>1</sub> =50	12	10	38	
		F <sub>2</sub> =120	11	10	0,0041		F <sub>2</sub> =200	11	10	0,0048	
		F <sub>3</sub> =210	10	10	1,69		F <sub>3</sub> =320	10	10	1,31	
Drenajsız Parametreler ile Drenajsız Analiz	Drenajsız Parametre Modeli	4	F <sub>1</sub> =30	12	10	83	4	F <sub>1</sub> =30	12	10	174
			F <sub>2</sub> =60	11	10	0,0104		F <sub>2</sub> =80	11	10	0,0218
			F <sub>3</sub> =150	10	10	1,8		F <sub>3</sub> =250	10	10	1,25
	Drenajsız Parametre Modeli	4	F <sub>1</sub> =30	12	10	49	4	F <sub>1</sub> =30	12	10	88
			F <sub>2</sub> =60	11	10	0,0061		F <sub>2</sub> =80	11	10	0,0110
			F <sub>3</sub> =150	10	10	1,8		F <sub>3</sub> =250	10	10	1,25

## 5. Sonuçlar

Bu çalışmada geoteknik problemler için çözüm sağlayan ancak hesap yöntemi açısından farklı iki ayrı yazılım (Geo5 ve Plaxis) kullanılarak, geoteknik modellemenin farklı derin kazı destek sistemlerinin performansı üzerindeki etkisi incelenmiştir. Balıkesir'deki inceleme alanı için oluşturulan alternatif geoteknik modellerin ilki, hâkim zemin tabakaları, bu tabakalara ait arazi ve laboratuvar deneyleri ve literatürdeki mevcut ampirik ilişkiler göz önüne alındığında; drenajsız parametrelere dayanmaktadır. Diğer ikisi ise aynı zemin koşulları için oluşturulmuş efektif parametre modelleridir. Çalışmada, geoteknik modellemenin efektif parametrelere dayalı olarak yapılmasının daha uygun olacağını belirlendiği söylenebilir.

Efektif parametre modelleri drenajsız parametre modeli ile Geo5 ve Plaxis deformasyon analiz sonuçlarının uyumu cinsinden kıyaslanarak, inceleme alanını en iyi temsil eden efektif parametre modeli belirlenmeye çalışılmıştır. Çalışmada hesap yöntemleri

açısından farklı iki ayrı yazılımın kullanılıyor olması da modellemenin önemini daha fazla ön plana çıkarmış bulunmaktadır.

Bu çalışmada göz önüne alınan zemin koşulları için yapılan modellemelere dayalı olarak 4 m kazı derinliği için dahi konsol destek sisteminin uygulanabilir olmadığı ve ankraj gibi yatay destek elemanlarına ihtiyaç olduğu söylenebilir. Deformasyonların belirlenmesinde Geo5 programı ile Plaxis programını karşılaştırdığımızda, bir sonlu elemanlar yazılımı olan Plaxis ile yapılan analizlerde daha gerçekçi çözümlere ulaşılabildiğinde, seçilen parametrelerin çok önemli olduğu ve daha detaylı veriye dayalı geoteknik modellere ihtiyacımız olduğu görülmüştür.

## Kaynaklar

- [1] Demirkoç, A., Derin Kazılarda Zemin Çivisi ile Ankrajlı Destek Sistemlerinin Karşılaştırılmalı Analizi, Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İnşaat Mühendisliği Anabilim Dalı, İstanbul, (2007).
- [2] Tunca, M., Derin Kazılardan Kaynaklanan Zemin Oturmalarının Sayısal Analizlerle İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İnşaat Mühendisliği Anabilim Dalı, İstanbul, (2010).
- [3] Çetin, Z., Derin Kazı Yüzeyi Desteklenmesinin Sonlu Eleman Modelleriyle Analizi, Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İnşaat Mühendisliği Anabilim Dalı, Eskişehir, (2012).
- [4] Engin, V., Limit Denge Metodu ile Elde Edilen Güvenlik Katsayısının Sonlu Elemanlar Yönteminde Kullanılan Dayanım Azaltma Katsayısı ile Karşılaştırılması, Yüksek Lisans Tezi, Orta doğu Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İnşaat Mühendisliği Anabilim Dalı, Ankara, (2012).
- [5] Cengiz, A.D., Bir Diyafram Duvarında Tahmin Edilen ve Ölçülen Yer Değiştirmelerin Karşılaştırılması, Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İnşaat Mühendisliği Anabilim Dalı, İstanbul, (2008).
- [6] Bahar, M., Diyafram Duvarlı İksa Perdelerinde Ölçülen ve Tahmin Edilen Deplasmanların Karşılaştırılması, Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İnşaat Mühendisliği Anabilim Dalı, İstanbul, (2009).
- [7] Ermanlar, L., Derin Kazılar Sonucu Çevre Yapılarda Oluşan Deformasyonların Tahmini, Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İnşaat Mühendisliği Anabilim Dalı, İstanbul, (2009).
- [8] Özberk, B.S., Ankraj Destekli Derin İksalarda Deformasyonların İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İnşaat Mühendisliği Anabilim Dalı, İstanbul, (2009).
- [9] Sevensan, O., Açık Derin Kazılarda Zemin Deformasyonlarının Nümerik Analizi, Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İnşaat Mühendisliği Anabilim Dalı, İstanbul, (2009).
- [10] Aktan, E., Öngermeli Ankrajlı Kazıklı Duvar Nümerik Analizi: Hilton İstanbul Bomonti Hotel ve Konferans Merkezi Projesi Kapsamında Yer Alan Tarihi Bina Önü İksa Sistemi, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İnşaat Mühendisliği Anabilim Dalı, İstanbul, (2014).
- [11] Sert, S., Önalp, A., Arel, E., Sayısal Çözümlerde Zemin Özelliklerindeki Değişimin Sonuçlara Etkisi, **ZMTM 13. Ulusal Kongresi**, sf: 471-482, İKÜ, İstanbul, (2010).
- [12] Sert, S., Önalp, A., Derin Kazılarda Hassaslık ve Parametre Değişimi Analizi, **4. Geoteknik Sempozyumu**, ÇÜ, Adana, (2011).

- [13] Bildik, S., Uncuoğlu, E., Laman, M., Suleiman, M.T., Yüzeysel Temellerin Sayısal Modellemesinde Zemin Parametrelerinin Etkisi, **ZMTM 14. Ulusal Kongresi**, sf: 367-474, SDÜ, Isparta, (2012).
- [14] Sert, S., Luo, Z., Xiao, J., Gong, W. and Juang, C. H., Probabilistic analysis of responses of cantilever wall-supported excavations in sands considering vertical spatial variability. **Computers and Geotechnics** 75, 182–191. (2016).
- [15] Geo5, User's Guide, Geotechnical Software, Fine Ltd. (2015).
- [16] Plaxis Delft University of Technology & Plaxis bv, Delft, The Netherlands. (2014).
- [17] Aslan, V., Derin Kazıların Sayısal Analizi için Parametrik bir Çalışma, Yüksek Lisans Tezi, Balıkesir Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İnşaat Mühendisliği Ana Bilim Dalı, Balıkesir, (2017).
- [18] Erol, A.O. ve Çekinmez, Z., **Geoteknik Mühendisliğinde Saha Deneyleri**, Ankara, Yüksel Proje Yayınları, (2014).

# Metamalzeme tabanlı çok bantlı enerji hasadı uygulaması

**Mehmet BAKIR\***

*Bozok Üniversitesi, Mühendislik.-Mimarlık Fakültesi, Bilgisayar Mühendisliği Bölümü,  
Erdoğan Akdağ Kampüsü, Yozgat*

*Geliş Tarihi (Received Date): 08.06.2017  
Kabul Tarihi (Accepted Date): 23.05.2018*

## Özet

*Bu çalışmada, değişik boyutlu halka rezonatörlerinden oluşan mükemmel sinyal emici özellik gösteren bir metamalzeme enerji hasadı uygulaması için, tasarım, üretim, simülasyon ve deneysel çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Önerilen yapının en önemli avantajlarından birisi, benzer çalışmaların aksine hiçbir tasarım ögesi değiştirilmeden 1.8GHz, 2.45 GHz ve 2.60 GHz de doğal olarak mükemmel sinyal emici özelliği göstermesidir. Bu değerler yapının hem GSM (Global System for Mobile) hem de ISM (Industrial Scientific Medical) bantlarında enerji hasadı amaçlı kullanılabileceğini göstermektedir. Simülasyon çalışmaları CST Microwave Studio programında gerçekleştirilmiştir, belirtilen bantlarda rezonatörler üzerinde oluşan enerjinin hasadı için HSMS 2860 Schottky diyot kullanılmıştır. Simülasyon sonuçlarını desteklemek için yansıma katsayısı ( $S_{11}$ ) ölçümü, diyot etkisinin belirlenmesi, spektrum analizör ve dc voltaj ölçümleri deneysel olarak gerçekleştirilmiştir. Yansıma katsayısı ölçümlerinde rezonans frekanslarında -20dB lik bir değer elde edilirken, spektrum analizör ölçümünde yaklaşık 30dBm lik bir artış söz konusudur. Diyot üzerinde dc gerilim ölçümünde 47.6mV' luk bir gerilim gözlenmiştir. Elde edilen deneysel ve simülasyon sonuçları birbirleri ile uyumlu olup önerilen yapının çok bantlı enerji hasadı uygulamalarında kullanılabileceğini göstermektedir.*

**Anahtar kelimeler:** *Metamalzeme, enerji hasadı, çok bantlı.*

## Metamaterial based multiband energy harvesting application

### Abstract

*In this study, perfect metamaterial absorber based structure, which consists of variable sized ring resonators is designed, produced, simulated and experimentally tested for*

\* Mehmet BAKIR, mehmet.bakir@bozok.edu.tr, <https://orcid.org/0000-0002-5847-743X>

*energy harvesting applications. One of the major advantages of proposed structure is to achieve perfect signal absorber ability at 1.8GHz, 2.45 GHz and 2.60 GHz frequencies without making any alteration in design contrary to similar studies. These frequencies present that this structure can be applicable in both GSM (Global System for Mobile) and ISM (Industrial Scientific Medical) bands for energy harvesting purposes. Simulation studies are implemented by using CST Microwave Studio software and HSMS 2860 Schottky diode is used to harvest produced energy on resonators at stated bands. Reflection coefficient ( $S_{11}$ ) measurement, determination of the effects of Schottky diode on reflection, spectrum analyser measurement and dc voltage measurements are completed experimentally in order to validate simulation study results. While -20dB difference in resonance frequencies is observed during reflection coefficient measurements, 30dBm increment in resonance frequencies occurred during spectrum analyser measurement. 47.6mV is observed on Schottky diode during dc voltage measurements. Obtained both experiment and simulation results are congruent with each other and it indicates that proposed structure is appropriate for using in multiband energy harvesting applications.*

**Keywords:** *Metamaterial, energy harvesting, multi band.*

## 1. Giriş

Metamalzemeler, doğada kendiliğinden bulunmayan ancak mühendislik teknikleri kullanılarak üretilen malzeme olarak tanımlanabilir [1]. Metamalzemeler, sahip oldukları negatif kırılma indisi sayesinde gelen dalgayı manipüle edebilmektedir. Bu olağan dışı özellik sayesinde gelen elektromanyetik dalganın enerjisinin soğurularak enerji hasadı, sinyal emici, görünmezlik gibi amaçlar için kullanılması mümkündür [2-5]. Metamalzemelerin en önemli uygulamalarından biri mükemmel sinyal emilimi uygulamasıdır. Mükemmel sinyal emilimi, elektromanyetik dalganın sönümlenmesi ile gerçekleşir [6]. Metamalzeme birim hücresi tipik olarak rezonatör ve alt kısmı metal kaplı dielektrik bir alttaş tan oluşur. Rezonatör boyutları ve şekilleri amaçlanan çalışma frekansı ve mükemmel sinyal emilim frekansı ile alakalı olarak halka, kare, dikdörtgen veya daha farklı şekillerde olabilir [7]. Teorik olarak, mükemmel sinyal emilimi, metamalzeme birim hücresinin ayarlandığı frekansta veya frekans aralığında boş uzayın empedansına eşitlenmesi sonucu gerçekleşebilir. Metamalzemelerin mükemmel sinyal emilimi uygulamaları ile ilgili olarak, önceki çalışmalarda polarizasyon bağımsız [8], geniş bant [9] ve çok bantlı [10] uygulamalar görülmektedir.

Bu çalışmanın da konusu olan enerji hasadı uygulamalarına gelecek olursak, enerji hasadı uygulamaları için sadece mükemmel sinyal emilimi yeterli olmayıp enerji hasadının yapılacağı yükün üzerinde maksimum gücün toplanması beklenmektedir [11]. Mevcut literatür incelendiğinde, çoğu çalışmada dielektrik alttaşın yük üzerinde enerji oluşumunda önemli rol oynadığını görürüz [12]. Ayrıca, enerji hasadı için kullanılacak elektronik elemanların metamalzeme sinyal emiciye entegre edildiğini ve sinyal emilimini artırdığı da görülmektedir [13]. Bu çalışmanın da konusu olan GSM baz istasyonlarından enerji elde etmek için benzer çalışmalar yapılmış olup bu çalışmalar anten temelli olabildiği gibi [14-15], metamalzeme tabanlı [16] veya giyilebilir özellik gösterenleri de [17] mevcuttur.

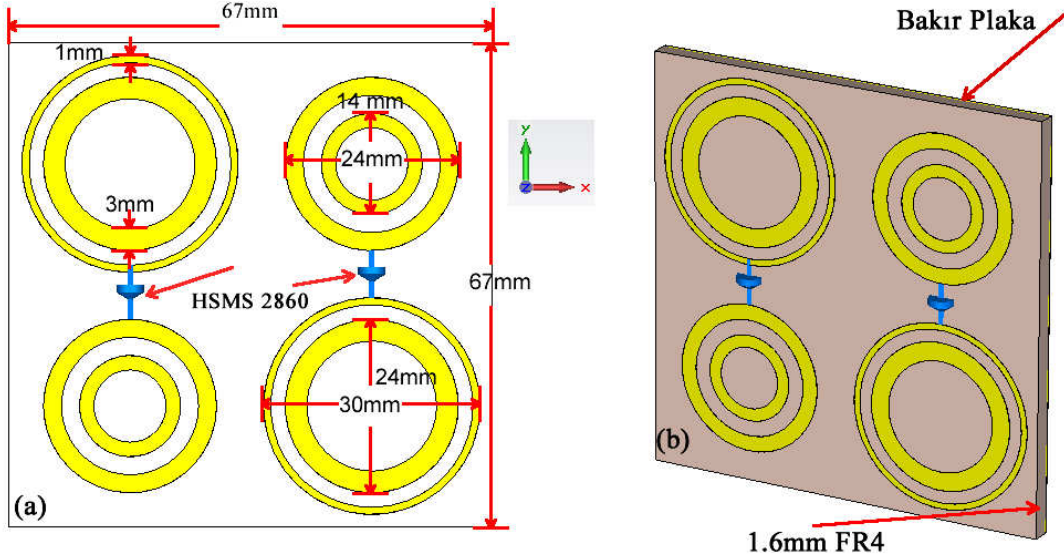
Bu çalışmanın benzer enerji hasadı çalışmalarından farkı GSM1800, ISM ve IMT-2000 frekans bantlarında enerji hasadı yapabilecek olmasıdır. Bu konunun daha iyi anlaşılması ve çalışmanın karşılaştırılması için benzer çalışmalar örnek olarak verilebilir [18-20]. Pinuela vd. 2013 yılında yaptıkları çalışmada GSM bandının farklı frekanslardaki versiyonlarında enerji hasadı için aynı yapıyı büyütüp küçülterek rezonans frekansını değiştirmişlerdi [18]. Anandhimeena vd. 2016 yılında yaptıkları çalışmada GSM bandının farklı frekansları için ilk tasarladıkları şekle çok benzer tasarımlar oluşturmuş ve bu tasarımları enerji hasadı için kullanmışlardır [19]. Bakır vd. 2017 yılında yaptıkları çalışmada ise GSM bandında enerji hasadı yapabilecek yapı tasarlanmış anca yapının arkasında bulunan boşluğun daraltılıp uzatılarak rezonans frekansı istenen seviyeye getirilmiştir [20]. Bu çalışmada ise fiziki olarak hiçbir tasarım ögesi ile oynanmadan birden fazla mikrodalga bandında (GSM 1800, ISM ve IMT - 2000) enerji hasadı yapabilecek yapı tasarımı, üretimi ve testleri gerçekleştirilmiştir. Enerji hasadı çalışmalarında mükemmel sinyal emilimi bir gereksinim olduğu için öncelikli olarak belirtilen frekans bantlarında mükemmel sinyal emilimi simülasyon ve deneysel çalışması sunulmuştur. Sonrasında enerji hasadı için kullanılan HSMS2860 Schottky diyotunun yansıma katsayısı üzerinde ne gibi bir etkisi olduğunun gösterilmesi için deneysel ve simülasyon çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmalara ek olarak enerji hasadı ile ilgili yapının simüle edilen yüzey akım dağılım grafiği, elektrik alan dağılımı sunulmuştur. Son olarak deneysel bir düzenek oluşturularak, spektrum analizör ve dc voltmetre ile Schottky diyot üzerinden ölçümler alınarak çalışma tamamlanmıştır. Simülasyon ve deneysel çalışma sonuçları birbirleri ile karşılaştırıldığında uyumlu sonuçlar elde edildiği görülmektedir. Daha önce belirtildiği gibi bu çalışmanın en önemli özelliği GSM1800 ve ISM bantlarından hiçbir tasarım değişikliği yapılmasına gerek olmadan elektromanyetik enerjinin hasat edilebiliyor olmasıdır. Elde edilen simülasyon ve deneysel çalışma sonuçları da bu bulguyu doğrulayacak niteliktedir. Makalenin akışı şu şekilde gerçekleşmektedir, ikinci bölümde önerilen yapı tanıtılıp, yansıma katsayısı sinyal emilim özelliği, yüzey akım ve elektrik alan dağılımları ve enerji hasadı ile ilgili yapının simüle edilen enerji verimliliği grafiği sunulmuştur. Akabinde, enerji hasadı ile ilgili deneysel çalışmalar yapılmış bulgular ilgili grafiklerde paylaşılmıştır. Son bölümde ise çalışma sonucu elde edilen bulgular özetlenerek sonraki çalışmalar hakkında bilgi verilmiştir.

## 2. Simülasyon ve deneysel çalışma sonuçları

Bu çalışmada dört adet farklı boyutlardaki halka rezonatörden oluşan yapı Şekil 1' de görüldüğü gibi arkası bakır kaplı FR4 alıtış üzerine yerleştirilerek birim hücre oluşturulmuştur. FR4 malzeme, temin edilmesi kolay ve mikrodalga uygulamaları ile uyumlu olup, dielektrik katsayısı 4.2' dir ve bu çalışmada tercih edilen kalınlık 1.6 mm'dir. Gerek rezonatörlerin gerekse alıtış arkasında yer alan bakırın iletim katsayısı  $5.8 \times 10^8$  S/m olup kalınlığı 0.035mm'dir. Bu çalışmada tasarım ve simülasyon çalışmalarında sonlu entegrasyon yöntemi (FIT) tabanlı bir yazılım olan CST Microwave Studio yazılımı kullanılmıştır. Sonlu entegrasyonu metodu, uzay koordinatlarına bağlı ayırık tabanlı bir metot olup zaman ve frekans domeninde elektromanyetik alan problemlerini nümerik olarak çözmekte kullanılmaktadır [21]. Tasarım işlemleri için öncelikli olarak değişik rezonatörler oluşturulmuş ve denenmiştir. Rezonans frekansları için rezonatör boyutları ayarlanırken  $\lambda/5$  değeri baz alınarak 3cm ve 2.4cm çaplara sahip rezonatörler oluşturulmuştur. Bu rezonatörlerin yapılan simülasyonlar sonucunda yetersiz kalmasından dolayı ek rezonatörler eklenmiştir. Son



aşamada ise CST microwave Studio içinde yer alan optimizasyon özelliği parametrik olarak kullanılarak yazılımın rezonatör boyutlarını küçük çapta değiştirmesine izin verilmiş ve en güncel tasarım ortaya çıkartılmıştır. Şekil 1 de görüldüğü gibi dört farklı boyutta halka rezonatör kullanılmış ve bu rezonatörlerin üst ve alt kısmı arasında enerji hasadı için HSMS 2860 Schottky diyot yerleştirilmiştir. Yine aynı şekilde görüldüğü gibi çarpaz konumda yer alan rezonatörler birbirinin aynısıdır.



Şekil 1. Önerilen yapıya ait tasarım özellikleri (a) ön görünüş, (b) profil görünüş.

Şekil 1' de görüldüğü gibi önerilen yapı içindeki büyük olan rezonatör ile içinde yer alan küçük rezonatör arasında 2mm boşluk vardır. Büyük halka rezonatörlerden oluşan yapı sol üste ve sağ alta gelecek şekilde konumlandırılmıştır. İki adet halka rezonatörden oluşan küçük yapı ise sağ üst ve sol alta gelecek şekilde bir kenarı 67mm olan alttaş üzerine konumlandırılmıştır. Şekilde görüldüğü üzere toplam sekiz adet halka rezonatör olup bu rezonatörlerin boyutları ve diğer tasarım öğeleri GSM1800 ve ISM bandında enerji hasadı yapabilecek şekilde çok hassas olarak ayarlanmıştır.

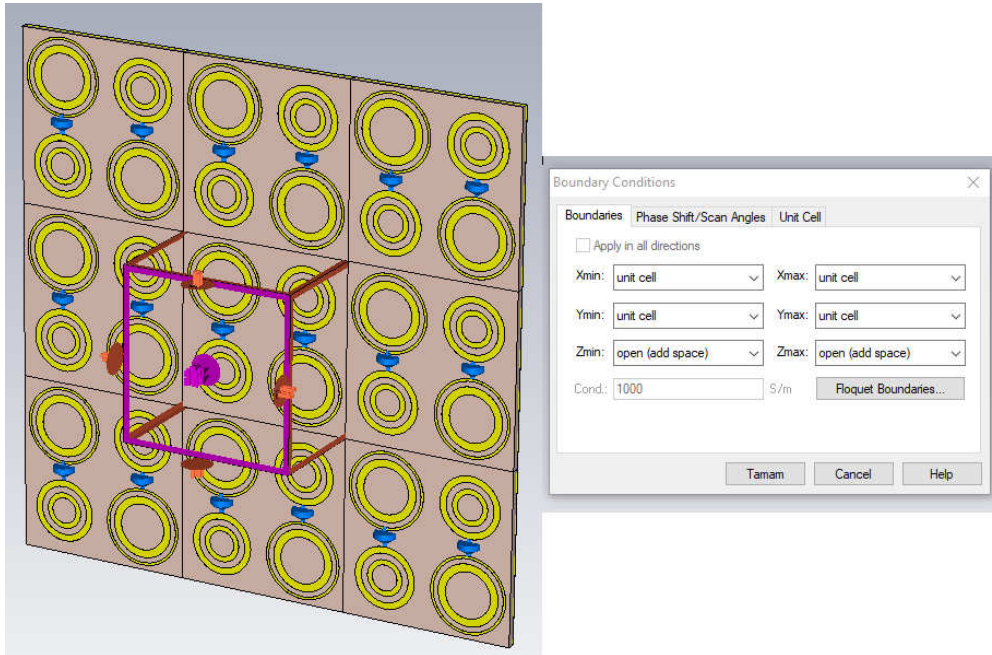
Önerilen bu yapının simülasyonu için CST Microwave Studio programında test ortamı ile uyumlu olması için birim hücre (Unit Cell Boundary) sınır koşulları seçilmiştir. Sinyal emilimi

$$A(\omega) = 1 - R(\omega) - T(\omega) \quad (1)$$

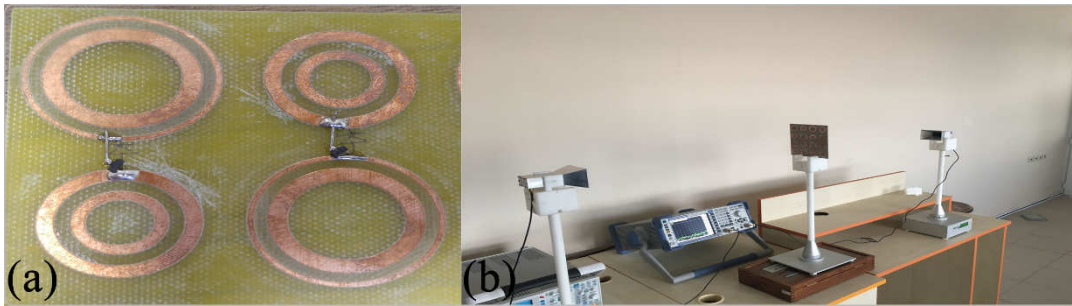
Olarak tanımlanabilir [3]. Burada  $A(\omega)$ ,  $R(\omega)$  ve  $T(\omega)$  emilim, yansımaya ve iletim olarak tanımlanabilir. Yansımaya  $R(\omega) = |S_{11}|^2$  ve iletim  $T(\omega) = |S_{21}|^2$  olarak tanımlanırsa emilimin, iletim değerinin iletim ve yansımaya değerlerinin minimum olduğu durumda maksimuma çıktığı görülmektedir. Alttaşın arka kısmında bakır plaka olduğu için iletim sıfır olmaktadır, bu yüzden yansımaya minimum olduğu noktalarda emilim değeri en yüksek değerine ulaşacaktır. Yüksek emilimde yüksek enerji hasadı anlamına geleceği için bu çalışma için büyük bir önem arz etmektedir. Emilim sonucu hapsolan enerji HSMS2860 schottky diyot ile hasat edilebilir bunun için simülasyon programında bu diyot ile ilgili devre parametreleri program içinde yer alan lumped network element üzerinden girilmiştir.

### 2.1. Sinyal emilimi simülasyon ve deneysel çalışma sonuçları

Bu bölümde ilk olarak yansımaya katsayısı ( $S_{11}$ ) ve sinyal emilim ( $A(w)$ ) değerlerinin ölçüm ve simülasyon sonuçları karşılaştırılmıştır. Simülasyon ve deneysel çalışma koşullarının birbirleriyle uyumlu olması için simülasyon programında sınır değerleri Şekil 2’ de görüldüğü üzere X- ve Y- eksenlerinde “unit cell” olarak seçilirken, Z- Ekseninde “open add space” olarak seçilmiştir. Ardından CST de oluşan Zmin ve Zmax portlarının referans düzleme olan mesafeleri ayarlanarak simülasyon çalışması gerçekleştirilmiştir. Deneysel çalışma için ise, ilk olarak tasarlanan yapı CNC kontrollü PCB üretim makinasında üretilmiştir, üretilen yapı Şekil 3.a’ da görülmektedir. Ardından üretilen bu yapı iki adet huni anten ve 6 GHz’ lik Rohde & Schwartz network analizörü kullanılarak laboratuvarında yansımaya katsayısı değeri ölçümü Şekil 3.b’ de görüldüğü gibi gerçekleştirilmiştir. Huni anten konumları belirlenirken, uzak alan koşulları (far field conditions) göz önünde bulundurularak huni anten ile metamalzeme arasındaki mesafe  $2*\lambda$  dan daha büyük olacak şekilde seçilmiştir [22]. Kaybın en az olması için, vektor network analizörüne bağlı olan anten, metamalzemeye önce yaklaştırılmış daha sonra yansımaya katsayısı örüntüsü sabit olana dek geriye çekilmiştir. Bu nokta, düzlem dalga formunun oluştuğu konumdur.

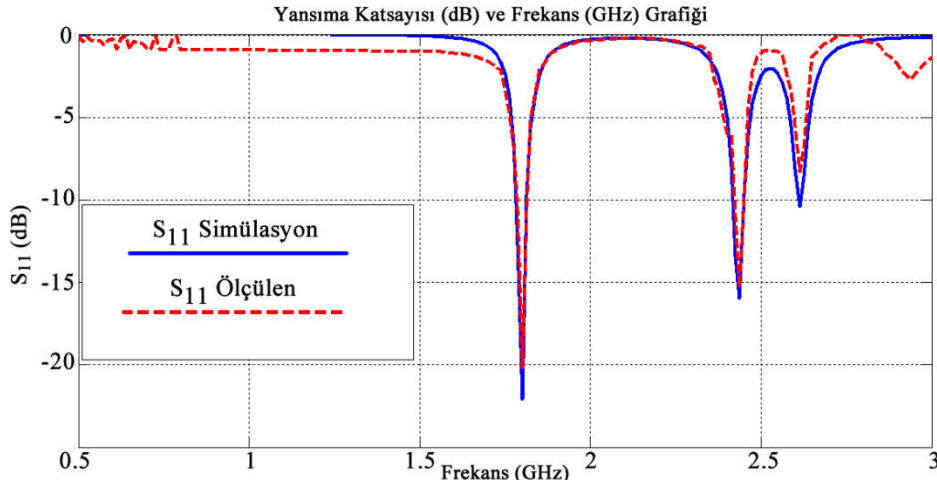


Şekil 2. Simülasyon programında seçilen sınır değerlerin gösterilmesi.



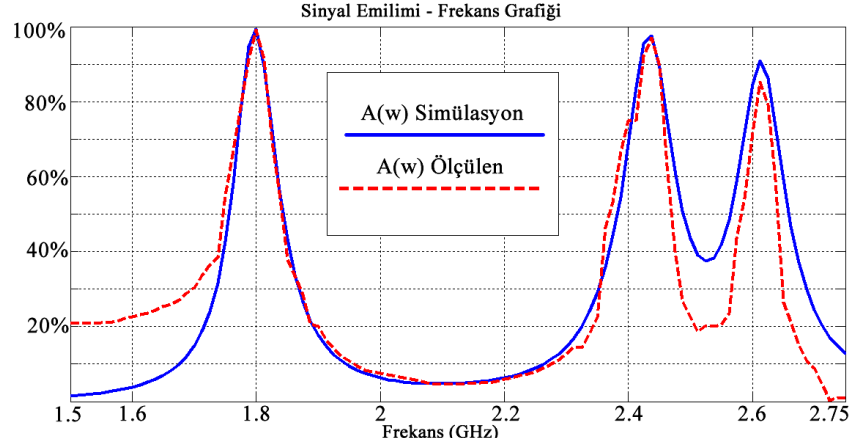
Şekil 3. (a) önerilen yapının HSMS 2860 diyot montajı yapılmadan önceki hali, (b) Önerilen yapının yansımaya katsayısı deneysel ölçüm resmi.

Gerçekleştirilen ölçümlere ilişkin simülasyon ve deneysel çalışmanın karşılaştırılması için ilk olarak Şekil 4’ de görüldüğü gibi yansıma katsayısı(dB)-Frekans grafiği sunulmuştur. Grafikte görüldüğü gibi önerilen yapının 1.8GHz, 2.45GHz ve 2.60 GHz de yansıma katsayısı değeri düşmekte en küçük değere ise 1.8 GHz de yaklaşık -22dB olarak ulaşmaktadır. Bu rezonans noktaları daha önce belirtildiği gibi halka rezonatörlerin boyutlarının çok hassas olarak ayarlanması sonucu elde edilmiştir. Elde edilen bu rezonans değerleri yapının tam istendiği gibi GSM1800 ve ISM bantları ile birlikte gelecekte geçilmesi düşünülen IMT-2000 frekans bandında (Global Mobile Broadband) enerji hasadı gerçekleştirebileceğini göstermektedir. Deneysel çalışma ve simülasyon sonuçları karşılaştırıldığında ikisinin arasında birkaç dB fark olduğu görülmektedir. Bu fark laboratuvar ortamından ve kalibrasyon hatalarından kaynaklanmaktadır.



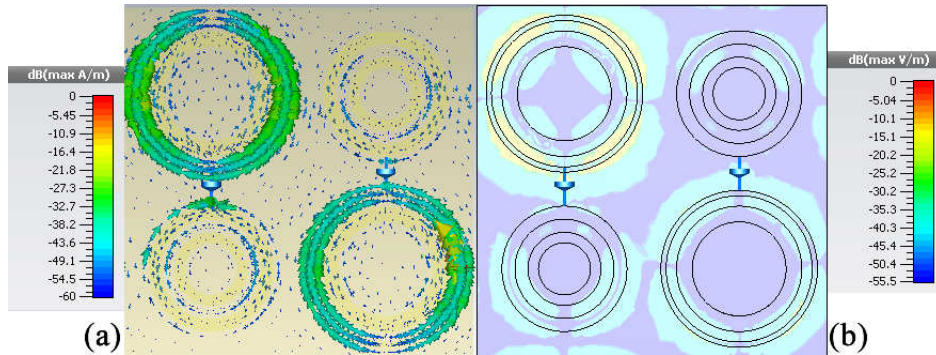
Şekil 4. Önerilen yapının yansıma katsayısı (dB) simülasyon ve deneysel çalışma sonucu ölçülen değerlerinin 0.5 GHz ile 3GHz arası gösterimi.

Yansıma katsayısı verildikten sonra enerji hasadı uygulamalarında önemli bir yeri olan Sinyal emilim seviyesinin verilmesi faydalı olacağı için Şekil 5’ de yer alan grafik verilmiştir. Emilim seviyesinin daha net görülmesi için sinyal emilim grafiği 1.5GHz-2.75GHz aralığında verilmiştir. Simülasyon ve deneysel çalışma sonuçlarına bakıldığında önerilen yapının 1800MHz de emilim yüzdesi yaklaşık 99% seviyelerinde belirlenirken bu değer 2.45GHz de 97% seviyesine 2.6GHz de ise 90% değerine düşmektedir. Sinyal emilim yüzdesinin 90 ve üzerine çıktığı noktalar mükemmel sinyal emici olarak tanımlanmaktadır. Bu tanıma göre önerilen yapının GSM1800, ISM 2.45GHz ve IMT-2000 2.6GHz seviyelerinde mükemmel sinyal değerine ulaştığı söylenebilir.



Şekil 5. Önerilen yapının emilim seviyesinin (%) 1.5GHz - 2.75 GHz aralığında simülasyon ve deneysel bulgularının karşılaştırılması.

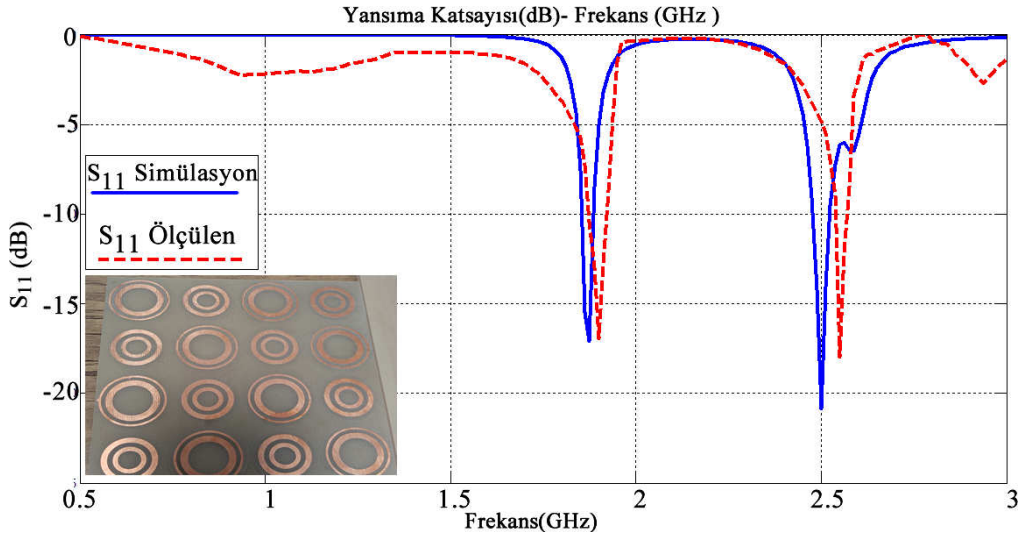
Önerilen yapının GSM1800, ISM ve IMT-2000 frekans bantlarında mükemmel sinyal emilimi gerçekleştirdiği gösterildikten sonra bu frekanslarda yüzey akım dağılım ve elektrik alan dağılım grafiğinin verilmesi sinyal emilimi ve enerji hasadı konusunun daha iyi anlaşılmasını sağlayacaktır. Bu bağlamda, 1800MHz de simüle edilen yüzey akım dağılım ve elektrik enerji dağılım grafiği CST Microwave Studio programında elde edilerek Şekil 6' da sunulmuştur. Yüzey akım dağılım grafiğine bakıldığında, yüzey akımlarının sol üst ve sol alt rezonatörler arasında çok yoğun olduğu ve yüzey akımlarının paralel ve anti-paralel şekilde aktığı görülmektedir. Paralel akan akımlar elektrik alana sebep olurken anti-paralel akımlar manyetik akıma sebep olmaktadır. Gelen elektromanyetik dalganın Elektrik alan ve manyetik alan bileşenleri rezonatörler üzerinde bir elektromanyetik alan oluşturmaktadır. Elektrik alan yapının her iki yüzü arasında dolaşarak serbest elektronları tetikler. Bu yüzden yüzey akımları elektrik alanın yoğun olduğu noktalarda aktive olur ve buda bir manyetik tepki oluşturup rezonans oluşturur. Oluşan bu rezonans noktasında sinyal emilimi artacaktır. Şekil 6.a' da görüldüğü gibi paralel ve anti paralel akımlar, elektrik ve manyetik alan oluşturacaktır. Oluşan bu manyetik akım gelen elektromanyetik dalgaya tepki verecek bu tepkide empedans uyum noktasında mükemmel sinyal emilimine sebep olacaktır. Mükemmel emilim seviyesinde gelen elektromanyetik dalganın enerjisi sinyal emici içinde hapsolacaktır.



Şekil 6. Simülasyon sonucu elde edilen 1800MHz de (a) yapı üzerinde oluşan yüzey akım dağılım grafiği, (b) elektrik alan grafiği.

## 2.2. Kullanılan schottky diyotun yansımaya katsayısı değerine etkisi

Bu bölümde, önerilen yapı üzerinde enerji hasadı için kullanılan HSMS2860 Schottky diyotunun, yansımaya katsayısı üzerinde etkisi incelenecektir. Bu işlem için, simülasyon ve deneysel çalışmalar yapılmış olup, simülasyon çalışması CST Microwave Studio programında gerçekleştirilirken, deneysel çalışma için bir diğer örnek üretilerek yansımaya katsayısı ölçümü tekrarlanmıştır. Simülasyon ve deneysel çalışma sonucunda elde edilen yansımaya katsayısı grafiği Şekil 7’ de sunulmuştur. Simülasyon sonucuna bakıldığında ilk göze çarpan nokta, schottky diyotun kullanılması durumunda gözlemlenen 2.60 GHz de görülen rezonansın oluşmamasıdır. Ayrıca, 1800MHz ve 2.45GHz frekanslarında görülen rezonanslarda sırasıyla 1.87 GHz ve 2.45 GHz’ e kaymış durumdadır. Bu değişimin sebebi kullanılan Schottky diyotun oluşturduğu kapasitif etkinin yapı üzerinde azalması sonucu,  $1/\sqrt{LC}$  denklemi ile uyumlu şekilde önceki yapının rezonans frekanslarının yukarı yönlü kaymış olmasıdır. Deneysel çalışma sonuçlarına bakıldığında ise genel olarak simülasyon sonuçları ile uyumlu sonuçlar elde edildiği görülürken, iki sonuç arasında 30MHz’ lik bir fark görülmektedir. Bu farkın oluşmasındaki en büyük etken kalibrasyon ve test ortamından kaynaklanan hatalardır.



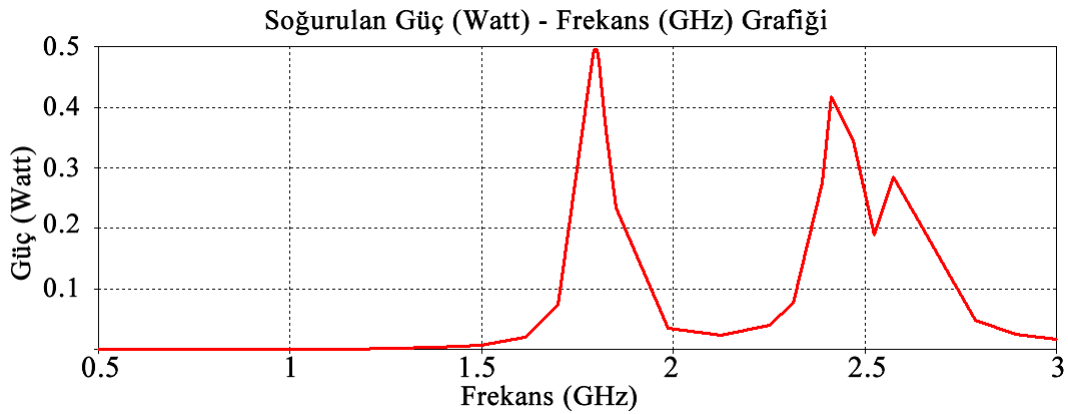
Şekil 7. Schottky diyotun yansımaya katsayısı değerine olan etkisine göstermek için hazırlanan simülasyon ve deneysel çalışma sonuçları grafiği ve bu işlem için üretilen 2x2 birim hücre.

## 2.3. Enerji hasadı uygulamaları

Bu bölümde, çalışmada önerilen yapının enerji hasadı ile ilgili ne gibi simülasyon ve deneysel çalışmaların yapıldığı hakkında bilgi verilecektir. İlk olarak önerilen yapının enerji hasadı yüzdesi için 0.5GHz ile 3GHz aralığında çalışma yapılmış simülasyon sonucu elde edilen veriler Şekil 8’ de sunulmuştur. CST microwave studio programında Zmin ve Zmax portlarındaki gücün 1W değerinde olduğu üretici tarafından beyan edilmiştir. RF’ den DC ye dönüşüm oranı denklem(2) de görüldüğü gibi hesaplanabilir [20]. Burada belirtilen  $P_{RF}$  simülasyon programı tarafından verilen RF gücü temsil ederken,  $P_{DC}$  ise, simülasyon programı tarafından değeri hesaplanan doğru akıma çevrilmiş güç yani soğurulmuş güç değeridir.

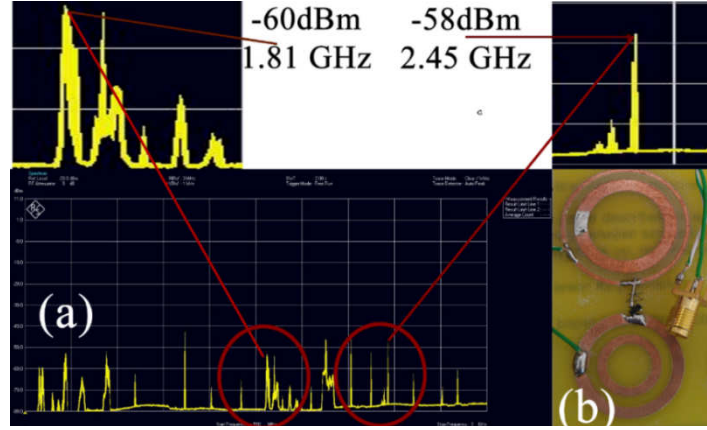
$$\rho = \frac{P_{DC}}{P_{RF}} \quad (2)$$

Bu formüle göre, grafiğe bakıldığında 1.8 GHz seviyesinde simülasyon sonucu 0.5W değerinde bir güç elde edilebildiği görülmektedir. Bu da yaklaşık 50% verimlilikte enerji hasadını mümkün kılmaktadır. Bu değer, benzer çalışmalara bakıldığında [21-23] yüksek bir değer olarak kabul edilebilir. Ayrıca bu çalışmanın en önemli özelliklerinden birisi olan çok bantlı enerji hasadı için 2.45 GHz seviyesine baktığımızda verimin 42% seviyelerinde gerçekleşirken 2.6GHz de 28% seviyelerinde kaldığı görülmektedir. Bu değerler 1.8GHz de elde edilen değerlerden düşüktür. Enerji hasadı simülasyon sonucu önerilen metamalzeme tabanlı halka rezonatörlü yapının çok bantlı GSM1800, ISM ve IMT-2000 bantlarında enerji hasadı için kullanılabilir olduğu görülmektedir.



Şekil 8. Önerilen yapıya ait simüle edilen soğurulan güç (Watt)- frekans (GHz) grafiği.

Simülasyon sonuçlarını desteklemek için, enerji hasadı ile ilgili bir diğer deneysel çalışma Rohde&Schwartz FSH 8 spektrum analizörü kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Bu işlem için önerilen yapı 0.5GHz-3GHz aralığında çalışan vektör network analizörü ve Şekil 2 de görüldüğü gibi iki adet huni anten arasına konulmuştur. Daha sonra HSMS 2860 Schottky diyotun ucu spektrum analizörü cihazına bağlanmıştır. Bu deneysel çalışmayı yapmanın amacı çalışma frekansında özellikle rezonans frekanslarında önerilen yapının spektrum analizöründe 0.5GHz-3GHz aralığında gözlemlenerek rezonans frekanslarında sinyalin ne kadar yükseldiğinin görülmesidir. Belirtilen şekilde sistem ayarlandıktan sonra Şekil 9.a' da görülen sonuçlar elde edilmiştir. Grafikte görüldüğü gibi 0.5GHz-3GHz aralığında olmaması gereken gürültüler laboratuvar ortamının yalıtılmış olmamasından dolayı oluşmuştur. Bu deneylerin yalıtılmış odada yapılması durumunda bu harmonikler yok olacağı düşünülmektedir. 1.8 GHz, 2.45 GHz ve 2.6 GHz seviyelerinde oluşması beklenen rezonanslar oluşmuş ve her iki değerinde de 30dBm seviyesinin üzerinde bir artış olduğu gözlemlenmiştir. 2.60 GHz değerine baktığımızda artışın Şekil 8 de görülen düşük güç dönüşüm oranını destekleyecek şekilde sınırlı kaldığı rahatlıkla görülebilmektedir. Elde edilen bu deneysel sonuçlarda, simülasyon çalışmalarında elde edilebilecek gücü desteklemekte ve önerilen yapının çok bantlı enerji hasadı için kullanılabileceğini göstermektedir.



Şekil 9. (a) önerilen yapının spektrum analizör ölçüm sonuçları, (b) spektrum analizör ölçümleri için üretilen yapı.

Bu bölümde yapılan bir diğer deneysel doğrulama ise dc voltaj ölçümü şeklinde gerçekleştirilmiştir. Spektrum analizör ölçümünde kullanılan düzenek bu sistem içinde geçerlidir. Tek farkı spektrum analizöre bağlanan uç bu ölçümde dc voltmetreye bağlanmıştır. Şekil 10’ da görüldüğü gibi HSMS 2860 Schottky diyotun uçlarının dc voltmetreye bağlanması sonucu maksimum dc voltaj değeri 47.6mV olarak görülmektedir. Her ne kadar bu değer bir akıllı telefonu şarj etmek için yeterli olmasa da, kablosuz algılayıcı ağ elemanlarından, hesap makinelerine, saatlerden düşük güçlü LED’lere kadar pek çok cihazın beslemesi için yeterli olacaktır [25].



Şekil 10. Önerilen yapı üzerindeki HSMS2860 diyot uçlarının dc voltmetreye bağlanması sonucu ölçülen değer.

### 3. Değerlendirme ve Sonuç

Metamalzeme tabanlı GSM 1800, ISM ve IMT-2000 bantlarında enerji hasadı yapabilecek dört farklı halka rezonatöründen oluşan bir yapı dielektrik bir alttaş üzerine yerleştirilerek üç bantlı enerji hasadı uygulamasına yönelik bir yapının tasarımı ve üretimi gerçekleştirilmiştir. Tasarım ve üretim aşamaları sonunda önerilen yapının

yansıma katsayısı ve sinyal emilim yüzdesi uygulamalarına yönelik simülasyon ve deneysel çalışma gerçekleştirilmiştir. Bu çalışma sonunda GSM1800, ISM ve IMT-2000 bantlarında sinyal emilimi olduğu hatta ilk iki bantta mükemmel sinyal emici davranışı gösterdiği gerek simülasyon gerekse deneysel olarak doğrulanmıştır. Konunun daha iyi anlaşılması için enerji hasadında kullanılan diyotun yansıma katsayısı üzerindeki etkisi yine deneysel olarak çalışılmıştır. 1800MHz' de yüzey akım dağılımı ve elektrik alan dağılımı grafiği sunularak sinyal emicinin nasıl çalıştığı anlatılmaya çalışılmıştır. Ayrıca, spektrum analizör ve dc voltmetre ile gerilim ve sinyal ölçümleri yapı üzerinde yapılarak yapının mikrodalga enerji hasadı uygulamalarında kullanılabilceği gösterilmiştir. Yapılan simülasyon ve deneysel çalışma sonuçlarının birbirleri ile uyumlu olduğu görülmüştür. Bunlarla birlikte spektrum analizör ölçümlerinde ortam şartları ve kalibrasyon hatalarından bazı frekans değerlerinde gürültü ortaya çıkmıştır. Bu çalışmanın metamalzeme tabanlı sinyal emici ve enerji hasadı uygulamaları geliştiren bilim insanlarına faydalı olacağı öngörülmektedir. Gelecek çalışma olarak elde edilen bu verilerden yola çıkarak bir sokak veya cadde de enerji hasadı yapabilecek bir çalışma geliştirilmesi ön görülmektedir.

### Kaynaklar

- [1] Shelby, R.A., Smith, D.R. ve Schultz, S., Experimental verification of a negative index of refraction. **Science**, 292.5514, 77-79, (2001).
- [2] Maci, S.A, Cloaking metamaterial based on an inhomogeneous linear field transformation. antennas and propagation, **IEEE Transactions on**, 58, 1136-1143, (2010).
- [3] Sabah, C., Dincer, F., Karaaslan, M., Unal,E., Akgol, O. ve Demirel, E., Perfect metamaterial absorber with polarization and incident angle independencies based on ring and cross-wire resonators for shielding and a sensor application, **Opt. Commun**, 322, 137-142, (2014).
- [4] Lee, J. ve Lim, S., Bandwidth-enhanced and polarization-insensitive metamaterial absorber using double resonance, **Electron. Lett**, 47, 8-9, (2012).
- [5] Karakaya, E., Mulazimoglu, C., Can, S., Yılmaz, E. ve Akaoglu, B., Metamaterial design for energy harvesting applications, **Signal Processing and Communication Application Conference (SIU)**, 509-512, (2016).
- [6] Landy, N.I., Sajuyigbe, S., Mock, J.J., Smith, D.R. ve Padilla, W.J., Perfect Metamaterial Absorber, **Phys. Rev. Lett.**, 100, 207402, (2008).
- [7] Bakır, M., Delihacıoğlu, K., Karaaslan, M. ve Sabah C., U-shaped frequency selective surfaces for single and dual-band applications together with absorber and sensor configurations, **IET Microwaves Antennas & Propagation**, 10(3), 293-300, (2016).
- [8] Dincer F, Akgol O, Karaaslan M, Unal, E. ve Sabah C., Polarization angle independent perfect metamaterial absorbers for solar cell applications in the microwave, infrared, and visible regime. **Progress in Electromagnetics Research**, 144, 93-101, (2014).
- [9] Dang, K. Z., Shi, J.M., Wang, J.C., Lin, Z.D. ve Wang, Q. C., Tunable wideband absorber based on resistively loaded lossy high-impedance surface, **Chinese Phys. B**, 24 104104, (2015).
- [10] Dincer, F., Karaaslan, M., Colak, S., Tetik, E., Akgol, O., Altıntas, O. ve Sabah, C., Multi-band polarization independent cylindrical metamaterial absorber and sensor application, **Modern Physics Letters B**, 30(08), 1650095, (2016).



- [11] Pranav, U.S., Sudheesh, S., Stanly, P., Sankar, S., Devika, R. ve Pradeep, A., Metamaterial based energy harvester, **Procedia Computer Science**, 93, 74-80, (2016).
- [12] Thamer, S., Almoneef, T.S. ve Ramahi, O.M., Metamaterial electromagnetic energy harvester with near unity efficiency, **Appl. Phys. Lett.** 106, 153902, (2015).
- [13] Cheng, Y.Z., Wang, Y., Nie, Y., Gong, R.Z., Xiong, X. ve Wang, X., Design, fabrication and measurement of a broadband polarization-insensitive metamaterial absorber based on lumped elements, **Journal of Applied Physics**, 111(4), 044902, (2012).
- [14] Yang, G., Ho, C. K. ve Guan, Y.L., Multi-antenna wireless energy transfer for backscatter communication systems, **Selected Areas in Communications IEEE Journal on**, 33, 2974-2987, (2015).
- [15] Mrnka, M., Vasina, P., Kufa, M., Hebelka, V. ve Raida, Z., The RF energy harvesting antennas operating in commercially deployed frequency bands: a comparative study, **International Journal of Antennas and Propagation**, 2016, Article ID 7379624, (2016).
- [16] Devi, K.A., Kwong, C.F., Chakrabarty, C.K. ve Norashidah, M.D, Investigations on characteristics of metamaterial based patch antenna for rf energy harvesting at GSM 900, **Electrical and Electronic Engineering**, 5(1), 7-13, (2015).
- [17] Dini, M., Filippi, M., Costanzo, A., Romani, A., Tartagni, M., Del Prete, M. ve Masotti, D., A fully-autonomous integrated RF energy harvesting system for wearable applications, **European Microwave Conference 2013**, 987–990, (2013).
- [18] Pinuela, M., Mitcheson, P.D., Lucyszyn, S. ve Ambient RF energy harvesting in urban and semi-urban environments, **IEEE Trans. Microw. Theory Techn.**, 61(7), 2715-2726, (2013).
- [19] Anandhimeena, B. , Selvan, P. ve Raghavan, S, Compact metamaterial antenna with high directivity for bio-medical systems, **Circuits and Systems**, 7, 4036-4045, (2013).
- [20] Bakır, M., Karaaslan, M., Altıntaş, O., Bagmancı, M., Akdoğan, V. ve Temurtaş, F., Tunable energy harvesting on UHF bands especially for GSM frequencies, **International Journal of Microwave and Wireless Technologies**, 10(1). 67-76, (2018).
- [21] Born M ve Wolf E, **Principles of optics**, 7th Edition, Cambridge University Press, (1999).
- [22] Zhu, N., Ziolkowski, R.W. ve Xin, H., A metamaterial-inspired, electrically small rectenna for high-efficiency low power harvesting and scavenging at the GPS L1 frequency, **Appl. Phys. Lett.**, 99, 114101, (2011).
- [23] Ramahi, O.M., Almoneef, T.S., AlShareef, M. ve Boybay, M.S., Metamaterial particles for electromagnetic energy harvesting, **Appl. Phys. Lett.** 101, 173903, (2012).
- [24] Almoneef, T.S. ve Ramahi, O.M., 3-dimensional stacked metamaterial arrays for electromagnetic energy harvesting, **Prog. Electromagn.Res.**, 146, 109-115 (2014).
- [25] Vullers, R.J.M., Schaijk, R.V., Visser, H.J., Penders, J. ve Hoof, C.V, energy harvesting for autonomous wireless sensor networks, **IEEE Solid-State Circuits Magazine**, 2(2), 29-38, (2010).

# Bazı makrohalkalı tiyocrown eterlerin polifenol oksidaz enzimi üzerindeki inhibisyon etkilerinin araştırılması

Adem ERGÜN<sup>1,\*</sup>, Baki ÇİÇEK<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Balıkesir Üniversitesi Bilim ve Teknoloji Uygulama ve Araştırma Merkezi, Çağış Yerleşkesi, Balıkesir.

<sup>2</sup>Balıkesir Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi, Çağış Yerleşkesi, Balıkesir.

Geliş Tarihi (Recived Data): 03.08.2017

Kabul Tarihi (Accepted Date): 27.10.2017

## Özet

Polifenol oksidaz (PPO) enzimi, meyvelerde, sebzelerde ve bazı hayvansal dokularda bolca bulunabilen, aktif bölgesinde bakır olan bir metalo enzimdir. Enzimatik esmerleşme reaksiyonlarını katalizleyen bu enzimin, ticari değere sahip ürünlerde bolca bulunmasından dolayı inhibisyonu oldukça önem kazanmıştır. Bunun için literatürde birçok çalışma mevcuttur. Bu çalışmada, PPO enzimi, amonyum sülfat çöktürmesi ve diyaliz gibi ön saflaştırma işlemlerinden sonra, Sepharose 4B-l-tirozin -p-aminobenzoik asit afinite kromatografi jeli kullanılarak, *Musa sapientum* var. *Cavendishii* (Muz) meyvesinden saflaştırılmıştır. Enzimin saflık kontrolü de SDS – PAGE ile yapılmıştır. Daha sonra, bizim tarafımızdan esterleşme – halka kapama reaksiyonu sonucunda sentezlenen AE1, AE2 ve AE3 kodlu makrohalkalı tiyocrown eterlerin, saf olarak elde ettiğimiz polifenoloksidaz enzimi üzerindeki inhibisyon etkileri araştırılmıştır. Tüm maddelerin PPO enzimini inhibe ettiği saptanmıştır. Sonuçlara göre en etkili inhibitör AE3 olarak tespit edilmiştir.

**Anahtar kelimeler:** Tiyocrown eter, polifenol oksidaz (PPO), inhibisyon, Afinite kromatografisi.

## Investigation of the inhibitory effects of some macrogenetic thiocrown ethers on polyphenol oxidase enzyme

### Abstract

The polyphenol oxidase (PPO) enzyme is a metallo enzyme that is copper in its active site, which can be found abundantly in fruits, vegetables and some animal tissues.

\* Adem ERGÜN, ademergun@balikesir.edu.tr, <http://orcid.org/0000-0003-4647-6058>

Baki ÇİÇEK, bcicek@balikesir.edu.tr, <http://orcid.org/0000-0003-1257-1188>

*Inhibition of this enzyme, which catalyzes the enzymatic browning reactions, is gaining in importance due to its abundance in commercial value products. There are many studies in the literature for this. In this study, PPO enzyme was purified using a Sepharose 4B-1-tyrosine-p-aminobenzoic acid affinity chromatography gel, after preliminary purification, such as ammonium sulfate precipitation and dialysis, from Musa sapientum var. Cavendishii (Banana). Purity control of the enzyme was also performed by SDS - PAGE. We then investigated the inhibitory effects of the macrophilic thiocrown ethers AE1, AE2 and AE3 synthesized as a result of the esterification-ring closure reaction on the pure polyphenoloxidase enzyme. All substances were found to inhibit PPO enzyme. According to the results, the most effective inhibitor was identified as AE3.*

**Keywords:** Thiocrown ether, polyphenol oxidase (PPO), inhibition, affinity chromatography.

## 1. Giriş

PPO enzimi, aktif bölgesinde ko-faktör olarak bakır bulunan, oksidoredüktazlar içinde yer alan bir enzimdir. Oksijen ile temasında, monofenolik maddeleri, o-difenollere hidroksilasyonu ve o-difenollerin o-kinonlara oksidasyonunu katalize eder. Bu reaksiyonlar sonucunda, siyah, kahverengi veya kırmızı pigmentlerli maddeler oluşturur [1, 2]. Enzim isimlerindeki karışıklığı önlemek için bitki polifenol oksidaz enzimlerinin adlandırılmasında değişiklikler olmuştur. Tirozinaz (monofenol mono oksijenaz) EC.1.14.18.1, katekol oksidaz (katekolaz, difenoloksidaz) EC.1.10.3.2, lakkaz ise EC.1.10.3.1 enzim kodlarıyla gösterilmişlerdir [3]. Bazı kaynaklarda Lakkaz enziminin de PPO enziminin bir sınıfı olduğu belirtilmiştir. Lakkaz, metoksi ile yer değiştirmiş polifenoller ve aromatik diaminler gibi bir çok bileşiğin oksidasyon reaksiyonlarını katalizleyen bir enzimdir. Ancak tirozinazın okside ettiği tirozini oksitleyemez [4].

PPO enzimi, bitkilerde, kabuklu deniz ürünlerinde ve bazı hayvansal organlarda olmak üzere doğada bolca bulunan bir enzimdir [5, 6]. Bitkinin türüne ve yetiştiriliş biçimine göre PPO içerikleri değişik olabilir. Meyve ve sebzelerin olgunluklarına göre de bu enzimin bitki hücrelerindeki yerleşimi farklılık gösterebilir. Meyve ve sebzelerde hatta kabuklu deniz ürünlerinde mekanik işlemlerden sonra “esmerleşme” denilen renk değişimleri olabilir. Bu renk değişimleri belirli bir noktadan sonra istenilen noktada durdurulamaz ve rengiyle birlikte tadını ve kalitesini de bozar. Bu istenmeyen reaksiyonların önüne geçebilmek için PPO enziminin inhibe edilerek aktivitesinin sınırlandırılması veya tamamen durdurulması gerekmektedir. İnhibisyonun istenilen şekilde gerçekleştirebilmek için PPO enziminin kinetik özelliklerinin bilinmesi gerekir [7-10]. Bu özellikleri belirleyebilmek için PPO enzimi, muz, mantar, muşmula, çay, ananas, enginar, napoleon üzümü, tütün, patlıcan, patetes, şeftali, vanilya tohumu, dut, yeşil fasulye, elma, armut, domates, kaju fıstığı, kiraz, brokoli, enginar, nane, göbek marul, kayısı, biberiye, limon otu, karides gibi çeşitli kaynaklardan saflaştırılmıştır [2,11, 5-10, 12-26]. Polifenol oksidaz enziminin molekül boyuttaki yapısı enzimin kaynağına göre değişiklik gösterebilir. Enzimin sayısı ise enzim kaynağına ve saflaştırmada uygulanan metodlara göre değişiklikler gösterebilir [27].

Tiyocrown eterlerin makrohalkalı formasyonunun karbonil grubu kapsadığı önceden biliniyordu [28-31]. Makrosilik eter-ester bileşiğinin [32], eter-ester içeren geniş

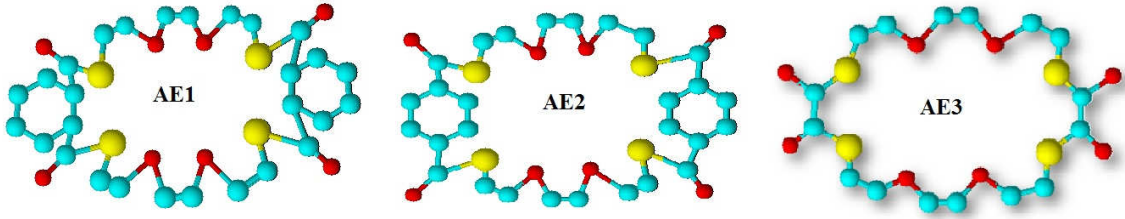
kapsamlı polieter-diester bileşiğinin [33-40], tiyoeter-ester [35, 37, 39, 41] ve eter-tiyolester [35, 37] bileşiğinin sentezi, Bradshaw, Izatt ve Christensen tarafından dibazik asit tuzu ve alfa, omega-dihalo bileşikler veya dibazik asit klorürleri ve alfa, omega-dihidroksi bileşiklerinden herhangi birine bağlanarak hazırlanmıştır. İki makrohalkalı polieter-monoester bileşikler, Matsushima [42] tarafından normal verimlilikle bulunmuştur. Edema ve çalışma arkadaşları [43] diketo-fonksiyonelleşmiş tiyocrown eterleri %38-57 verimle sentezlemiştir.

Bu çalışmada, daha önce Çiçek ve ark. tarafından sentezlenen 3 adet tiyo-crown eterin polifenol oksidaz enzimi üzerindeki inhibisyon etkileri araştırılıp  $[IC_{50}]$  değerleri hesaplanmıştır [44].

## 2. Deneysel çalışmalar

### 2.1. *Inhibitör olarak kullanılan tiyo-crown eterler*

7,8,10,11,13,14,23,24,26,27,29,30-dodecahydrodibenzo[i,w][1,4,15,18,7,12,21,26] tetraoxatetrathia cyclooctacosine-5,16,21,32-tetrone (**AE1**), 6,9,22,25-tetraoxa-3,12,19,28-tetrathia tricyclo [29.2.2.14,17] heptatriaconta-1(33) ve 14,16,31,34,36-hexaene-2,13,18,29-tetrone (**AE2**), 1,4,13,16-tetraoxa-7,10,19,22-tetrathiacyclotetracosane-8,9,20,21-tetrone (**AE3**) inhibitör olarak kullanılan maddelerdir (Şekil 1) [44].



Şekil 1. Makro halkalı tiyocrown eterler.

### 2.2. *PPO enziminin saflaştırılması*

Daha önce grubumuz tarafından sentezlenen afinite jeli 1x15 cm'lik kolonlara paketlenerek 0,05 M fosfat tamponu (pH: 5) ile yıkanarak dengeleme sağlandı[11]. Dengelenip dengelenmediğini de pH kontrolü yaparak tespit edilir. Diyaliz işleminden sonra elde edilen enzim çözeltisi kolona tatbik edildi ve yine aynı tampon ile yıkandı. Böylece polifenol oksidazın büyük kısmı afinite jeline tutundu ve diğer safsızlıklar uzaklaşmış oldu. Daha sonra 0,05 M pH=7,00  $Na_2HPO_4$  /1 M NaCl tamponu ile elüsyon işlemi yapıldı ve 2'şer mL toplandı. Laemelli tarafından belirtilen yöntemle SDS-PAGE ile 10 ile 250 kDa molekül ağırlığına sahip proteinleri içeren marker kullanılarak enzimin saflık kontrolü yapıldı [45]. Daha sonra Bradford yöntemiyle protein miktarı belirlendi [46].

### 2.3. *PPO enziminin aktivite tayini*

PPO enzim aktivitesi, Biotek UV-Visible Spektrofotometre ile 420 nm'de ölçüm yapılarak belirlendi [47]. 40  $\mu$ L enzim çözeltisi ile 960  $\mu$ L tampon + substrat (0,1 M katekol) karıştırıldıktan sonra köre karşı absorbansta meydana gelen değişme okundu. 1 Enzim Ünitesi (EU) reaksiyonun oluştuğu küvette 1 dakika sonunda meydana gelen

0,001'lik artış olarak tanımlandı. Aktivite birimi olarak "1 mL enzim çözeltisi başına 1 dakikada absorbansta meydana gelen 0,001 birimlik değişim" kullanıldı.

#### 2.4. İnhibitörler için $[IC_{50}]$ değerlerinin bulunması

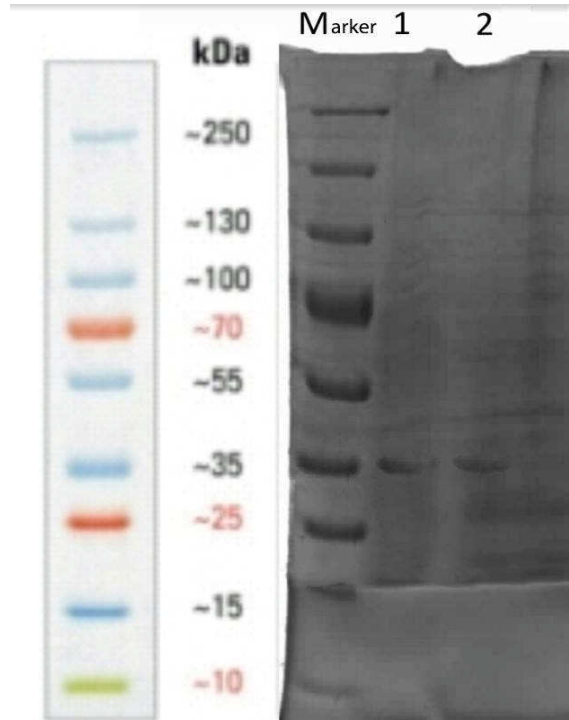
İnhibitörlerin  $IC_{50}$  değerlerini bulmak için, 0,01 M katekol substratıyla uygun şartlarda çalışmalar yapıldı. İnhibitörsüz ortamda bulunan enzim aktivitesi % 100 aktivite olarak kabul edildi Daha sonra farklı inhibitör konsantrasyonlarında aktivite ölçümleri yapıldı ve elde edilen absorban değerlerinden % aktivite hesaplanarak, % Aktivite -  $[I]$  grafikleri çizildi (Şekil 3).

### 3. Sonuçlar ve tartışma

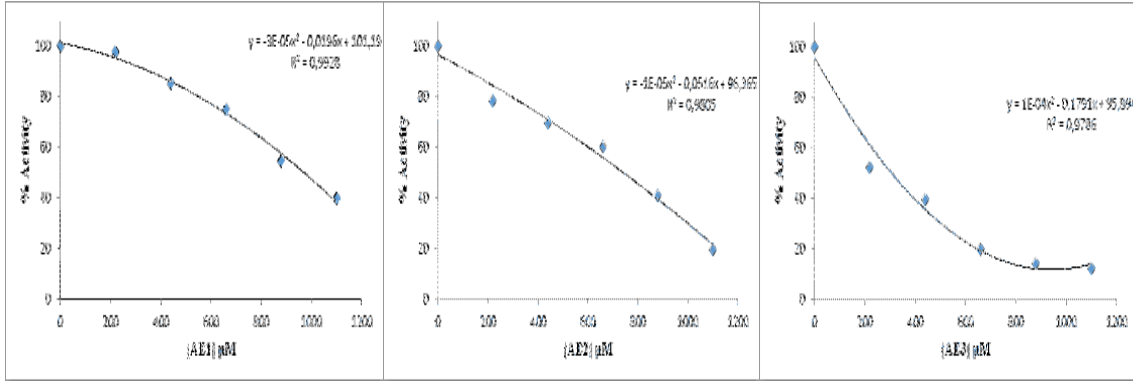
İnhibisyon çalışması için saflaştırılan PPO enziminin saflık kontrolü SDS-PAGE ile yapılmıştır (Şekil 2). Söz konusu çalışmada kullanılan tiyo-crown eterlerin  $[IC_{50}]$  değerleri inhibisyon grafiklerinden hesaplanmıştır (Şekil 3). Elde edilen  $[IC_{50}]$  değerleri Tablo 1'de verilmiştir. Bu değerlere göre tiyo-crown eterlerin içerisinde en güçlü inhibitörün 1,4,13,16-tetraoxa-7,10,19,22-tetrathiacyclotetracosane-8,9,20,21-tetrone (AE3) olduğu gözlenmektedir.

Tablo 1.  $[IC_{50}]$  değerleri.

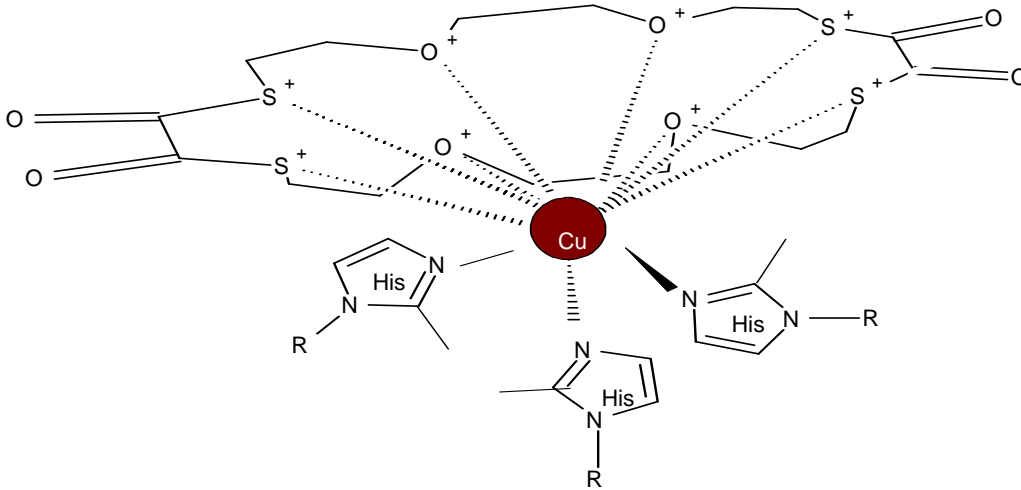
MADDELER	$[IC_{50}]$ (mM)
AE1	1,01
AE2	1,143
AE3	0,309



Şekil 2. Saf PPO enziminin SDS-PAGE görüntüsü

Şekil 3. IC<sub>50</sub> grafikleri.

PPO enzimi inhibitörü olarak birçok madde daha önce çalışılmıştır. Bu maddeler içinde en etkili inhibitörler ditiyoreitol ve metabisülfittir [48]. Enzimatik kahverengileşmeyi önlemedeki sülfürün etkisi, sülfürün o-kinonlar üzerindeki etkisi olabilir. Kinon-sülfid komplekslerinin oluşması, kinon polimerizasyonunu engeller [49]. PPO enziminin aktif bölgesinde kofaktör olarak bulunan bakır, tiyoüre gibi tiyol bileşiklerinin bu bakırı ortamdaki uzaklaştırdığı için enzim aktivitesinin etkilendiği saptanmıştır [50]. Chilaka ve ark. Tiyoürenin 0,15 mM olan Ki değeri ile güçlü bir inhibitör, inhibisyon türünün de yarışmasız olduğunu tespit etmiştir [51]. Çalışmamızda kullandığımız inhibitörler, Şekil 4.'deki gibi PPO enziminin aktif bölgesinde kofaktör olarak bulunan Cu<sup>2+</sup> ile etkileşime girdiğinden enzimi inhibe etmiştir. Böylece, PPO enzimi üzerine inhibisyon etkisi tespit edilen tiyocrown eterlerin enzimatik kararmanın önlenmesinde aday bileşikler olduğu söylenebilir.



Şekil 4. İnhibitör (AE3) ile enzimin etkileşimi.

## Kaynaklar

- [1] Mayer, A.M., and Harel, E., Polyphenol Oxidases in Plants, **Phytochemistry**, 18, 2, 193-215, (1979).
- [2] Friedman, M., Chemistry, Biochemistry, and dietary role of potato polyphenols, **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, 45, 1 523-1540, (1997).

- [3] Sekme, S., Çeşitli Mantarlarda Polifenol Oksidaz İndüksiyonunun İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, (2011).
- [4] Gedikli, S., Çeşitli Makrofungus İzolatlarının Lakkaz Üretim Yetenekleri Açısından Değerlendirilmesi ve Dekolorizasyon Uygulamalarında Kullanılabilirliği, Yüksek Lisans Tezi, Eskisehir Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir, (2008).
- [5] Whitaker. J.R., **Principles of Enzymology for the Food Sciences**, Marcel 201, New York, Dekker, 22-24, (1972).
- [6] Sarkar, J.M., Leonowicz, A. and Bollog. J.M., Immobilization of enzymes on clays and soils, **Soil Biology and Biochemistry**, 21 (2), 223-230, (1989).
- [7] Harel, E., Mayer, A.M. and Shain, Y., Catechol oxidases from apples, their properties, subcellular location and inhibition, **Plant Physiology**, 17, 921, (1964).
- [8] Tolbert, N.E., Activation of polyphenol oxidase of kloroplasts, **Plant Pathology**, 51, 234, (1973).
- [9] Stephens, G.J. and Wood, R.K.S., Release of enzymes from cell walls by an endopectate-trans-eliminase, **Nature**, 251, 358, (1974).
- [10] Padron, M.P., Lorano, J.A. and Gonsales, A.G., Properties of *o*- diphenol oxidoreductase from *Musa cavendsha*, **Phytochemistry**, 14, 1959, (1975).
- [11] Arslan, O., Erzençin, M., Sinan, S. and Ozensoy, O., Purification of mulberry (*Morus alba* L.) polyphenol oxidase by affinity chromatography and investigation of its kinetic and electrophoretic properties, **Food Chemistry**, 88, 479-484, (2004).
- [12] Spille, G.A., **The Plant and Its Manufacture; Chemistry and Consumption of the Beverage**, 1-38, (1997).
- [13] Yue-Ming, J., Zauberman, G. and Fuchs, Y., Partial purification and some properties of polyphenol oxidase extracted from litchi fruit pericarp, **Postharvest Biology and Technology**, 10, 221-228, (1997).
- [14] Mazzafera, P. and Robinson, S.P., Characterization of polyphenol oxidase in coffee, **Phytochemistry**, 55, 285-296, (2000).
- [15] Shi, C., Dai, Y., Xu, X., Xie, Y. and Liu, Q., The purification of polyphenol oxidase from tobacco, **Protein Expression and Purification**, 24, 51-55, (2002).
- [16] Aydemir, T., Partial purification and characterization of polyphenol oxidase from artichoke (*Cynarascolymus* L.) heads, **Food Chemistry**, 87, 59-67, (2004).
- [17] Vaidya, B.K., Suthar, H.K., Kasture, S. and Nene, S., Purification of potatopolyphenol oxidase (PPO) by partitioning in aqueoustwo-phasesystem, **Biochemical Engineering Journal**, 28, 161-166, (2006).
- [18] Waliszewski, K.N., Márquez, O. and Pardo, V.T., Quantification and characterisation of polyphenol oxidase from vanilla bean, **Food Chemistry**, 117, 196-203, (2009).
- [19] Guo, L., Ma, Y., Shi, J. and Xue, S., The purification and characterisation of polyphenoloxidase from green bean (*Phaseolusvulgaris* L.), **Food Chemistry**, 117, 143-151, (2009).
- [20] Franck C., Lammertyn, J., Ho, Q.T., Verbohen, P., Verlinden, B. and Nicolai, B. M., Browning disorders in pear fruit, **Postharvest Biology and Technology**, 43, 1-13, (2007).
- [21] Alvarez-Parrilla, E., Rosa, L.A., Rodrigo-Garcia, J., Escobedo-Gonzalez, R., Mercado-Mercado, G., Moyers-Montoya, E., Vazquez-Flores, A. and Gonzalez-Aguilar, G.A., Dual effect of  $\beta$ -cyclodextrin ( $\beta$ -CD) on the inhibition of apple

- polyphenoloxidase by 4-hexylresorcinol (HR) and methyl jasmonate (MJ), **Food Chemistry**, 101, 1346–1356, (2007).
- [22] Ünal, M.Ü. and Şener A., Two-year comparison of the biochemical properties of polyphenol oxidase from Turkish Alyanak apricot (*Prunus armenica* L.), **Food Chemistry**, 190, 741-747, (2016).
- [23] Arslan, O., Temur, A. and Tozlu, I., Polyphenol oxidase from Malatya apricot (*Prunus armeniaca* L.), **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, 46, 1239–1241, (1998).
- [24] Doğan, S., Ayyıldız, Y., Doğan, M., Alan, Ü. and Diken, M.E., Characterisation of polyphenol oxidase from *Melissa officinalis* L. subsp. *officinalis* (lemon balm), **Czech Journal of Food Science**, 31, 2, 156-165, (2013).
- [25] Doğan, S., Diken, M.E., Turhan, Y., Alan, Ü., Doğan, M. and Alkan, M., Characterisation and inhibition of *Rosmarinus officinalis* L. polyphenoloxidase., **Eur Food Res Technol**, 233, 293-301, (2011).
- [26] Doğan, S., Diken, M.E., Alan, Ü., Yılmaz, B., Alkan, M. and Doğan, M., Some kinetic and inhibition properties of deepwater pink shrimp from aegean sea: ph, temperature, kinetic., inhibition, **Advences in Food Sciences**, 38, 155, (2016).
- [27] Vamos-Vigyazo, L., Polyphenoloxidase and peroxidase in fruits and vegetables, **CRC Critical Reviews in Food Science and Nutrition**, 15, 49-127, (1981).
- [28] Frensch, V.K and Vogtle, F., Neuartige kronenether-lactone und -thiolactone. und ihre alkali- und erdalkaliion-komplexe, **Tetrahedron Letters**, 30, 2573, (1977).
- [29] Alberts, A.H. and Cram, D.F., Syntheses and binding characteristics of macrocyclic systems containing one to three  $\beta$ -diketone units, **Journal of Chemical Society, Chemical Communications**, 28, 958, (1976).
- [30] Pelissard, D. and Louis, R., Ligands macrocycliques pentadendates, **Tetrahedron Letters**., 45, 4589, (1972).
- [31] Chiu, J.J., Grewal, R.S., Hart, H. and Ward, D.L., Cyclic-ketones via the reaction of dithiols with 1,3-dichloroacetone - an unexpected base-catalyzed rearrangement of alpha,alpha'-dithia ketones, **Journal of Organic Chemistry**, 58, 1553, (1993).
- [32] Bradshaw, J.S., Maas, G.E., Izatt, R.M. and Christensen, J.J., Synthetic macrocyclic di- and tetraester compounds, **Chemical Reviews**, 79, 37, (1979).
- [33] Izatt, R.M., Lab, J.D., Maas, G.E., Asay, R.E., Bradshaw, J.S. and Christensen, J.J., Asymmetric hydrogenation of  $\alpha,\beta$ -dehydroamino acid residue in cyclic dipeptides, **Journal of American Chemical Society**, 99, 2365, (1977).
- [34] Bradshaw, J.S., Hansen, L.D., Nielsen, S.F., Tompson, M.D., Reeder, R.N., Izatt, R.M. and Christensen, J.J., A new class of macrocyclic ether-ester ligands, **Journal of Chemical Society, Chemical Communications**, 21, 874-875, (1975).
- [35] Bradshaw, J.S., Bishop, C.T., Nielsen, S.F., Asay, R.E., Mashidas, D.R., Flanders, E.D., Hansen, L.D., Izatt, R.M. and Christensen, J.J., Preparation of macrocyclic ether-esters, thioether-esters, and ether-thioesters, **Journal of Chemical Society Perkin Transactions 1**, 23, 2505-2508, (1976).
- [36] Asay, R.E., Bradshaw, J.S., Nielsen, S.F., Tompson, M.D., Snow, J.W., Mashidas, D.R.K., Izatt, R.M. and Christensen, J.J., The synthesis of novel macrocyclic multidentate compounds from dioxodioic acids, **Journal of Heterocyclic Chemistry**, 14, 85, (1977).



- [37] Maas, G.M., Bradshaw, J.S., Izatt, R.M. and Christensen, J.J., Synthesis of a new series of macrocyclic polyether-diester ligands, **Journal of Organic Chemistry**, 42, 3937, (1977).
- [38] Tompson, M.D., Bradshaw, J.S., Nielsen, S.F., Bishop, C.T., Cox, F.T., Fore, P.E., Maas, G.E., Izatt, R.M. and Christensen, J.J., The synthesis of some substituted macrocyclic ether-ester compounds, **Tetrahedron**, 33, 3317, (1977).
- [39] Fore, P.E., Bradshaw, J.S. and Nielsen, S.F., The synthesis of macrocyclic ether esters, thioetheresters, and ether thioesters with the oxalyl moiety, **Journal of Heterocyclic Chemistry**, 15, 269, (1978).
- [40] Bradshaw J.S. and Tompson, M.D., Synthesis of macrocyclic polyether-diester compounds with an aromatic subcyclic unit, **Journal of Organic Chemistry**, 43, 2456, (1978).
- [41] Izatt, R.M., Lamb, J.D., Asay, R.E., Maas, G.E., Bradshaw, J.S., Christensen, J.J. and Moore, S.S., Unusual stability characteristics in methanol of the complexes of a new pyridine-substituted cyclic polyether-ester compound with  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ag}^+$  and  $\text{Ba}^{2+}$  comparison with oxygen, sulfur, nitrogen analogues, **Journal of American Chemical Society**, 99, 6134, (1977).
- [42] Matsushima, K., Synthesis of novel macrocyclic ether-ester compounds via the intramolecular cyclization of oligoethylene glycol monocarboxymethyl ethers, **Tetrahedron Letters**, 20, 3445, (1979).
- [43] Edema, J.J., Buter, J., Kellogg, R.M., Spek, A.L. and Bolhuis, F.V., Intra- versus inter-molecular azine formation in thiocrown ether chemistry, **Journal of the Chemical Society, Chemical Communications**, 21, 1558, (1992).
- [44] Çiçek, B., Ergün, A. and Gençer, N., Synthesis and evaluation in vitro effects of some macrocyclic thiocrown ethers on erythrocyte carbonic anhydrase I and II, **Asian Journal of Chemistry**, 24, 7, 3729-3731, (2012).
- [45] Laemelli, D.K., Cleavage of structural proteins during assembly of the head of bacteriophage, **Nature**, 227-680, (1970).
- [46] Bradford, M., A rapid and sensitive method for the quantitation of microgram quantities of protein utilizing the principle of protein-dye binding, **Analytical Biochemistry**, 72, 248, (1976).
- [47] Espin J.C., Morales M., Varon R., Tudela J. and Garcia-Canovas F., A continuous spectrophotometric method for determining the monophenolase and diphenolase activities of apple polyphenol oxidase, **Analytical Biochemistry**, 43, 2807–2812, (1995).
- [48] Sayaverde-Soto L.A. and Montgomery M.W., Inhibition of polyphenol oxidase by sulfite, **Journal of Food Science**, 51, 1531–1535, (1986).
- [49] Embs R.J. and Markakis P.T., Mechanism of sulphite inhibition of browning caused by polyphenol oxidase. **Journal of Food Science**, 30, 753–758, (1965).
- [50] Schimmer S. and Schimmer S., Source Book of Food Enzymology. **AVI Publishing, Westport**, 274, 267, (1981).
- [51] Chilaka F.C., Eze S., Anyadiegwu C. and Uvere P.O., Browning in processed yams: peroxidase or polyphenol oxidase, **Journal of the Science of Food and Agriculture**, 82, 899–903, (2002).

# Examination of industry production index in Turkey with time series method

Hatice ÖNCEL ÇEKİM<sup>1,\*</sup>

<sup>1</sup> Hacettepe University, Department of Statistics, Beytepe 06800, Ankara.

Geliş Tarihi (Received Date): 29.11.2017  
Kabul Tarihi (Accepted Date): 18.01.2018

## Abstract

*In this paper, the time series analysis is conducted to the monthly industrial production index data calculated between 2005 and 2017 by TURKSTAT. The aim of the study is to define the industrial production index with the time series chart, to find the suitable time series model for the index and to forecast the future values of the index. For this purpose, we make the series stationary by taking both the first difference and the second seasonal difference of the series to perform the Box-Jenkins models. As a result of the analysis, SARIMA(1,1,1)(3,2,0)<sub>12</sub> model is determined as the most suitable model for the series. Using this model, the forecast values for the months of 2018 of the index series are calculated.*

**Keywords:** Time series, industrial production index, ARIMA method.

## Türkiye’de sanayi üretim endeksinin zaman serileri yöntemi ile incelenmesi

## Özet

*Bu çalışmada, TÜİK tarafından 2005-2017 yılları arasında hesaplanan aylık sanayi üretim endeksi verilerine zaman serisi analizi uygulanmıştır. Çalışmanın amacı, sanayi üretim endeksinin zaman serileri grafiği ile tanımlamak, endekse uygun zaman serisi modelini bulmak ve endeksin gelecek değerlerini tahmin etmektir. Bu amaçla, Box-Jenkins modellerinin uygulanabilmesi için serinin 1. dereceden fark ve 2. dereceden mevsimsel farkı alınarak seri durağan hale gelmiştir. Yapılan analizler sonucunda seriye en uygun model olarak SARIMA(1,1,1)(3,2,0)<sub>12</sub> modeli belirlenmiştir. Bu model kullanılarak endeks serisinin 2018 yılı için aylık öngörü değerleri hesaplanmıştır.*

**Anahtar kelimeler:** Zaman serileri, sanayi üretim endeksi, ARIMA yöntemi.

\* Hatice ÖNCEL ÇEKİM, oncelhatice@hacettepe.edu.tr, <http://orcid.org/0000-0001-8538-6296>.

## 1. Introduction

The economic data are needed to see the short-term changes in the industry sector. Particularly, industrial countries form the industrial production index (IPI) in order to evaluate these changes correctly. In this way, the index becomes the most observed index by economists. In Turkey, this index value is obtained from the manufacturing industry trend survey, which is organized by TURKSTAT [1].

Industrialization is seen as the greatest support for the development of the countries. For this reason, one of the most important variables of policymakers is IPI and there are many studies on IPI in the literature. In the study of Moody et al. [2], authors have fitted industrial production forecasts with the help of two-layer neural network regression models. Marchetti and Parigi [3] have compared energy consumptions, survey data and industrial production forecasts to combine them with different models. Hassani et al. [4] have examined the industrial production of European countries with time series methods, such as the singular spectrum analysis, the ARIMA and the Holt-Winters. Manzur [5] has considered the density forecast performance of Dynamic Conditional Score models for the Polish industrial production. Ulbrich et al. [6] have made predictions of German industrial production using the media data.

In this paper, we study the forecasting short-term changes on the IPI by developing the most suitable version of seasonal ARIMA model for Turkey. Since the information of the IPI is influenced by economic policy decisions, the forecasting values might be very helpful for the policymakers.

## 2. Methods

The time-related observations are obtained in many areas such as business, agriculture, meteorology, biological sciences and ecology. The Time Series Analysis for examining these data is a highly preferred method. The main purpose of the analysis is to understand or model the series and to make a forecast based on past observations of the series. One of the basic methods in the Time Series Analysis is ARIMA. Although the ARIMA method was first used by Box and Jenkins in 1970 [7], it still maintains its importance today [8]. The studies of Bodo et al. [9], Bulligan et al. [10], Zhigljavsky et al. [11], Cekim et al. [12] and Guarnaccia et al. [13] have used the ARIMA method for modeling the series in various areas.

ARIMA model, which is a univariate forecasting method, is a process for calculating forecasts from past and present observation values. Indeed, it may augment forecasts by finding a suitable model for given data. Reliable forecasting depends on determining a fit model and thus ARIMA model includes a repeated process of formulating, fitting, checking, and if it is essential adjusting [14].

In order to be able to analyze with ARIMA method, the following assumptions are required:

i) The series must be stationary, i.e. the series must be the seasonal and trend waves should be adjusted,

- ii) The coefficients of the selected appropriate model should be statistically significant,
- iii) There should be no relationship between the errors of the forecast series, i.e the error series of the forecast model should be a white noise series [15]. In this study, we have examined in practice whether the assumptions are provided.

The ARIMA models are divided into two groups as the seasonal and non-seasonal models. If the series has only the trend, then it becomes stationary by taking the difference of the series and the non-seasonal ARIMA model is used. The general equation of the  $ARIMA(p, d, q)$  model is given by

$$\lambda(B)(1-B)^d Y_t = \psi(B)\varepsilon_t, \tag{2.1}$$

where  $\lambda(B) = 1 - \lambda_1 B - \lambda_2 B^2 - \dots - \lambda_p B^p$ ,  $\psi(B) = 1 - \psi_1 B - \psi_2 B^2 - \dots - \psi_q B^q$ ,

$Y_t$  is the time series,  $d$  is the number of difference to make the series stationary,  $\varepsilon_t$  is the error term and  $B$  is the backshift operator as  $B^i Y_t = Y_{t-i}$ .

If the series has both the trend and the seasonality, then it becomes stationary by taking both the difference and the seasonal difference of the series and in this case, the seasonal ARIMA model (also called the SARIMA) is used. The general equation of the  $SARIMA(p, d, q)(P, D, Q)_s$  model is given by

$$\lambda(B)\Lambda(B)(1-B)^d (1-B^s)^D Y_t = \psi(B)\Psi(B)\varepsilon_t \tag{2.2}$$

where  $\Lambda(B) = 1 - \Lambda_1 B^{12} - \Lambda_2 B^{24} - \dots - \Lambda_p B^{ps}$ ,  $\Psi(B) = 1 - \Psi_1 B^{12} - \Psi_2 B^{24} - \dots - \Psi_q B^{qs}$ ,  $s$  is the period and  $D$  is the number of seasonal difference to make the series stationary.

### 3. Results

Today, we can reach the best ARIMA model or Exponential Smoothing Method by computer programs without knowing the theoretical knowledge in detail. However, these programs do not analyze the error terms of the models in terms of statistical assumptions; whereas, we obtain the best forecasting model by considering the statistical assumptions for the models in this article. In this way, we find that the additive and multiplicative models of the Winters Exponential Smoothing Method for the IPI index series do not satisfy the statistical assumptions; therefore, their results are not included in the article. As a result, we apply a SARIMA model to forecast the IPI series in Turkey using the data from January 2005 to September 2017. We first examine the time series plot, the autocorrelation function (ACF) and the partial autocorrelation function (PACF) graphs to evaluate the presence of trend and seasonality in the series.

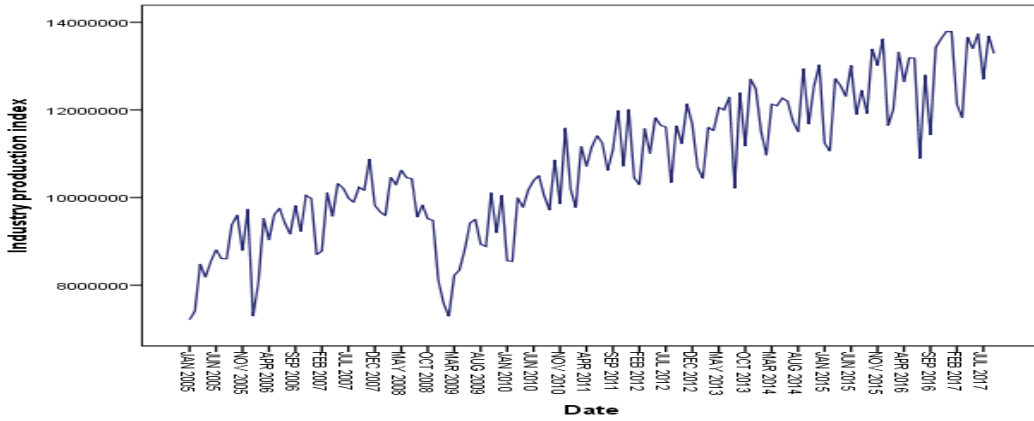


Figure 1. The Plot of Turkey Industry Production Index from 2005 to September 2017.

When the time series graph of the IPI in Figure 1 is analyzed, the index value in February 2009 takes place as an unexpected fall. It is clearly seen that the indicator steadily increases after March 2009. This increase could be regarded as the reason of the non-stationary series. The ACF and PACF charts should be consulted to arrive at an exact decision.

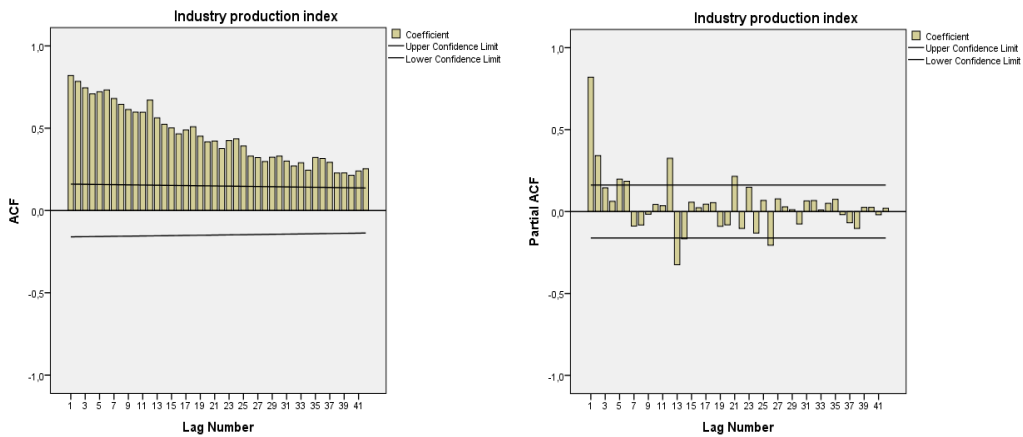


Figure 2. The ACF and PACF Graphs of the IPI.

Due to the ACF graph in Figure 2, IPI series has a trend and therefore it is non-stationary.

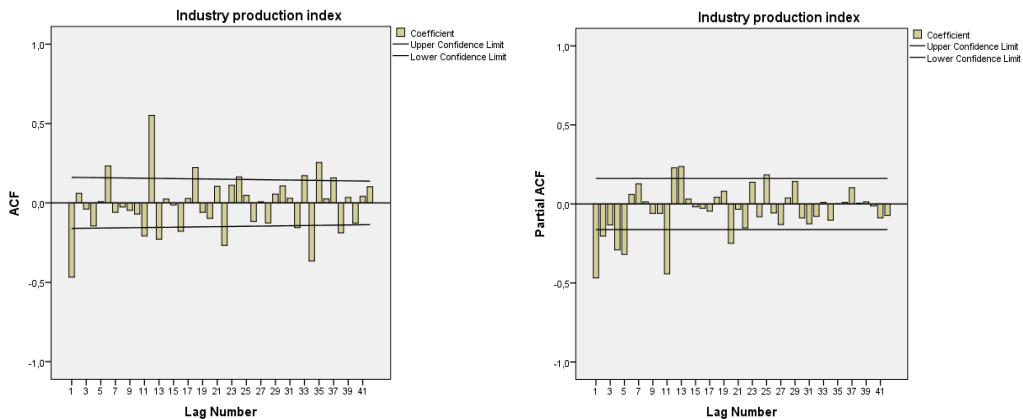


Figure 3. The ACF and PACF Graphs of the first differenced IPI.

After taking the first difference of the series, we observe from ACF graph in Figure 3 that there is a periodic movement and the period of the series is 12. After taking the first seasonal difference of the series, we see from ACF graph in Figure 4 that the series still has a periodic movement and therefore we take the second seasonal difference of the series whose ACF and PACF graphs are given in Figure 5. From ACF graph in Figure 5, it is clear that the series is stationary now.

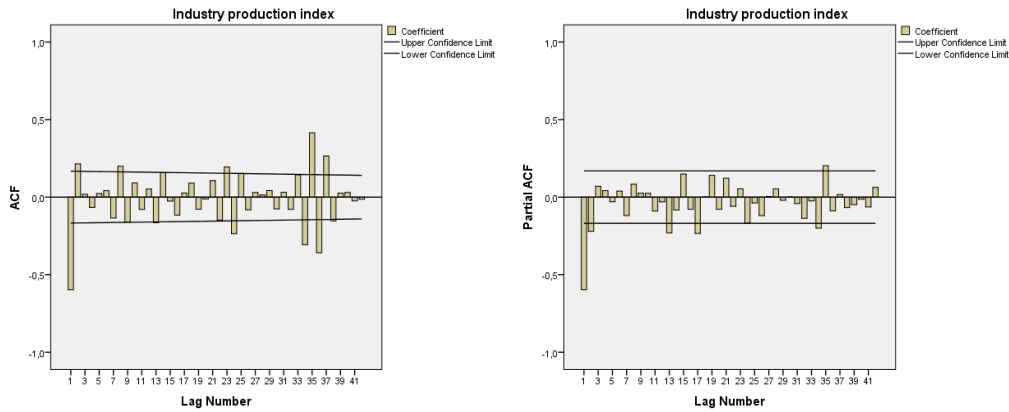


Figure 4. The ACF and PACF Graphs of the first differenced and first seasonal differenced IPI.

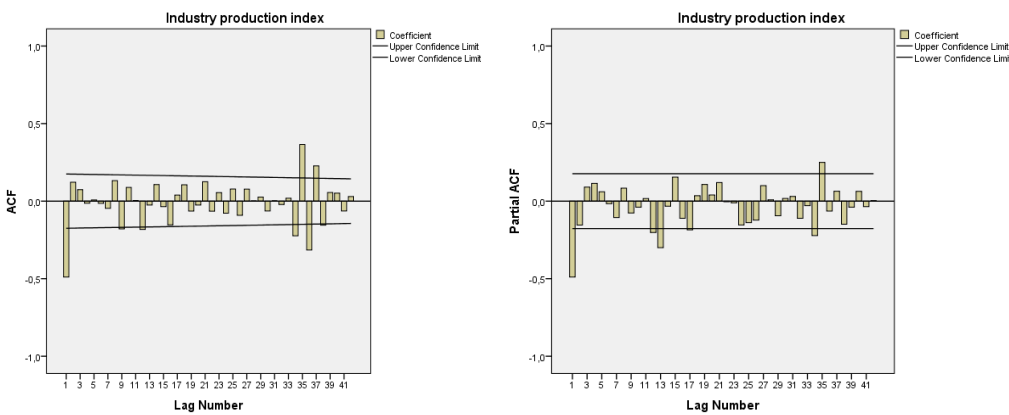


Figure 5. The ACF and PACF Graphs of the first differenced and second seasonal differenced IPI.

When we model the IPI series with the aid of ACF and PACF graphs in Figure 5, we can determine  $p=1$ ,  $q=1$  and from the number of differences, we can specify  $d=1$ ,  $D=2$  of  $SARIMA(p,d,q)(P,D,Q)_s$ . After trials of the models according to the significance of the parameters in Table 1 and the Schwarz Bayesian Criterion (BIC) value, we obtain the most suitable model as  $SARIMA(1,1,1)(3,2,0)_{12}$  whose equation can be written as follows:

$$(1 - \phi_1 B)(1 - \Phi_1 B^{12} - \Phi_2 B^{24} - \Phi_3 B^{36})(1 - B)(1 - B^{12})^2 Z_t = (1 - \theta_1 B) \varepsilon_t,$$

and

$$(1 + 0.519B)(1 + 0.861B^{12} + 0.726B^{24} + 0.491B^{36})(1 - B)(1 - B^{12})^2 Z_t = (1 - 0.269B) \varepsilon_t.$$

Table 1. The results of the SARIMA model parameters.

Parameters	Estimate	t value	Sig. value
AR(1)	-0.519	-4.494	0.000
MA(1)	0.269	2.100	0.038
SAR(1)	-0.861	-8.457	0.000
SAR(2)	-0.726	-6.240	0.000
SAR(3)	-0.491	-4.783	0.000

Figure 6 shows that there is no relationship, in other words, the error series of the model is a white noise series. Note that Box-Ljung test statistics for each lag are also considered and it is seen that there is no autocorrelation in the error series.

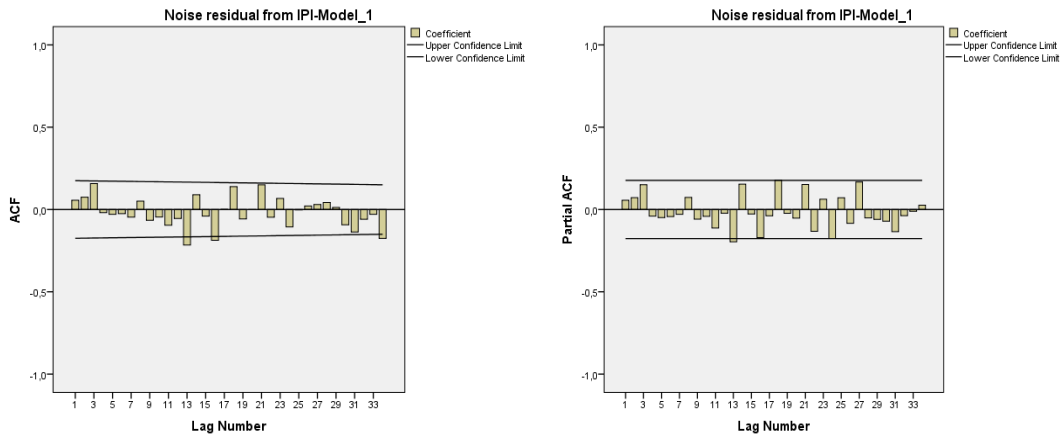


Figure 6. The ACF and PACF Graphs of the error series of the forecast model.

We compute forecasting values of the series with the help of this model until September 2018. These values are given in Table 2 and shown in Figure 7 at the end of line graph with green color.

Table 2. The forecast values of the IPI between October 2017 and September 2018.

Months	The forecast value	Months	The forecast value
October	14665347	April	15407635
November	15276343	May	14890460
December	15518960	June	15365682
January	15686268	July	13831933
February	13726200	August	15980045
March	13297013	September	14787171

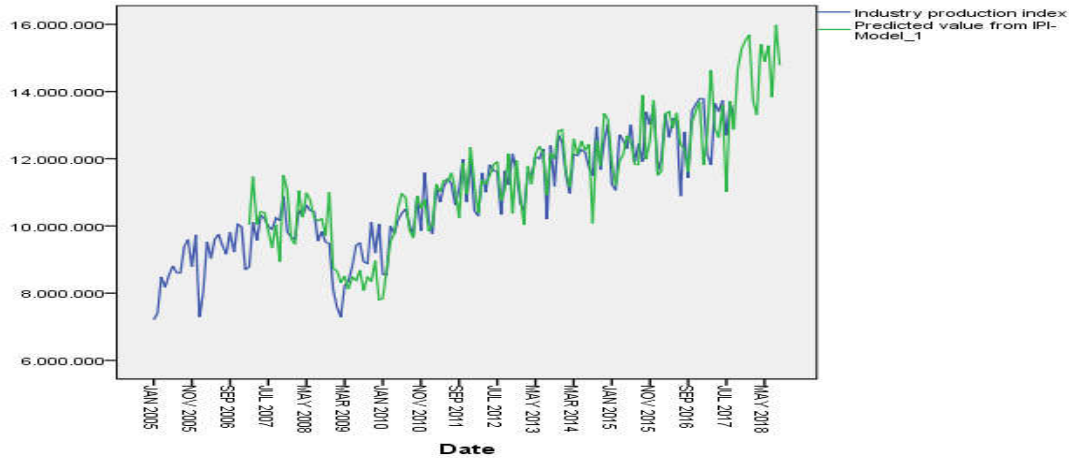


Figure 7. The graph of the IPI with the forecast values.

Furthermore, the time series graph of the IPI with confidence intervals obtained by using the mentioned model is shown in Figure 8.

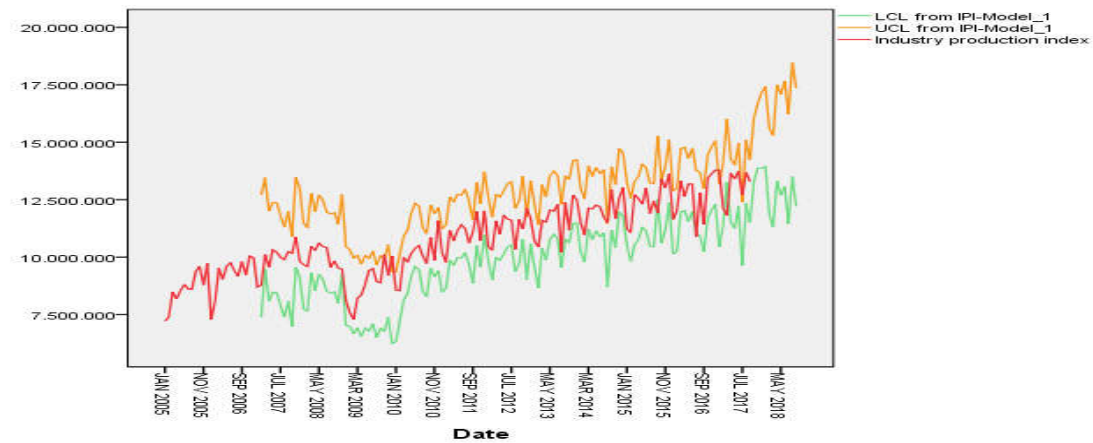


Figure 8. The graph of the IPI with confidence intervals.

#### 4. Conclusion

The countries make plans for determining their policy according to the developments in the future. Thus, the politicians need the scientific reliable information of the related indicators in the country. Time Series Analysis is a suitable method that provides us to reach this information [16]. In this article, we forecast the monthly data of the IPI series that is one of the most important economic indicators in Turkey. The forecast values and the confidence intervals are calculated for last three months in 2017 and until September 2018, by using the model of  $SARIMA(1,1,1)(3,2,0)_{12}$ . Figure 7 shows a good fit between the original series and the forecast series. Since the original series remains in between the confidence intervals, as shown in Figure 8 and the error series of the model is a white noise series determined by performing Box-Ljung Test to each lag, we can infer that this model is a statistically suitable model for the series. According to this reliable model, as seen from Figure 7, the forecast values show that the IPI series will have continued to rise with fluctuations by the end of 2018.



## References

- [1] Öcal, F. M., Türkiye’de sanayi üretim endeksi ve imalat sanayi eğilim göstergeleri arasındaki ilişkinin ekonometrik analizi, **CBÜ Sosyal Bilimler Dergisi**, 11, 2, 242-258, (2013).
- [2] Moody, J., Levin, U., and Rehfuss, S., Predicting the U.S. index of industrial production, **Proceedings, PASE ‘93**, Parallel applications in statistics and economics, 791–794, Netherlands, (1993).
- [3] Marchetti, D. J. and Parigi, G., Energy consumption, survey data and the prediction of industrial production in Italy: A comparison and combination of different models, **Journal of Forecast**, 19, 419-440, (2000).
- [4] Hassani, H., Heravi, S. and Zhigljavsky, A., Forecasting European industrial production with singular spectrum analysis, **International Journal of Forecasting**, 25, 103-118, (2009).
- [5] Mazur, B., Density forecasts of polish industrial production: a probabilistic perspective on business cycle fluctuations, Institute of economic research working papers, 75, Poland, (2017).
- [6] Ulbricht, D., Kholodilin, K. A. and Thomas, T., Do Media Data Help to Predict German Industrial Production?, **Journal of Forecasting**, 36, 5, 483-496, (2017).
- [7] Box, G. E. P. and Jenkins, G. M., **Time Series Analysis, Forecasting and Control**, San Francisco: Holden-Day (1970).
- [8] Frances P. H., Seasonality, non-seasonality and the forecasting of monthly time series, **International Journal of Forecasting**, 7, 199-208, (1991).
- [9] Bodo, G., Golinelli, R. and Parigi, G., Forecasting industrial production in the euro area, **Empirical Economics**, 25, 4, 541-561, (2000).
- [10] Bulligan, G., Golinelli, R. and Parigi, G., Forecasting monthly industrial production in real-time: from single equations to factor-based models. **Empirical Economics**, 39, 2, 303-336, (2010).
- [11] Zhigljavsky, A., Hassani, H., and Heravi, S., Forecasting European Industrial Production with Multivariate Singular Spectrum Analysis, **Business**, 1–39, (2009).
- [12] Çekim, H. Ö., Kadılar, C. and Özel, G., Characterizing forest fire activity in Turkey by compound Poisson and time series models, **In AIP Conference Proceedings**, 1558, 1442-1445, (2013).
- [13] Guarnaccia, C., Quartieri, J. and Tepedino, C. Deterministic decomposition and seasonal ARIMA time series models applied to airport noise forecasting, **In AIP Conference Proceedings**, 020079, 1-7, (2017).
- [14] Chatfield, C., **Time series forecasting**, 92-103, Chapman & Hall/CRC, Florida, (2000).
- [15] Kadılar, C., **SPSS uygulamalı zaman serileri analizine giriş**, 185-235, Bizim Büro Basımevi, Ankara, (2009).
- [16] Boero, G. and Lampis, F., The forecasting performance of SETAR models: an empirical application, **Bulletin of Economic Research**, 69, 3, 216-228, (2017).

# Gözenekli malzemelerin ses yutma katsayılarının deneysel ve sayısal yöntemlerle bulunması

Hüray CAN\*

Balıkesir Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Makine Mühendisliği Bölümü, Çağış Kampüsü, Balıkesir

Geliş Tarihi (Recived Date): 05.02.2018  
Kabul Tarihi (Accepted Date): 22.04.2018

## Özet

Bu çalışmada kapalı mekânlarda ve taşıt kabinlerinde gürültü düzeyini azaltacak yalıtım malzemeleri için akustik yutma katsayılarının parametrik modelleri geliştirilmiştir. Öncelikle süngerimsi malzemeler için daha önce başkaları tarafından geliştirilen akustik yutma katsayısının matematiksel modelleri bu çalışma için gözden geçirilmiş ve uygun olanları sentetik gözenekli malzemeler üzerinde gözeneklilik, akış direnci vb. gibi değişkenlere bağlı olarak tekrar düzenlenmiştir. Matematiksel modellerde akustik empedanstan yola çıkılarak hesaplanan yutma katsayısı için doğrusal ve tek boyutlu dalga yayını esas alınmış olup, bu şartlar daha sonraki deneysel şartlarına uygunluk açısından gerekli görülmüştür. Daha sonra yine bu çalışma kapsamında geliştirilen çift mikrofonlu empedans tüpü ile FFT analiz cihazı ve bilgisayar kullanarak deneysel olarak yukarıdaki malzemeler için tek boyutlu doğrusal dalga yayınında yutma katsayısı ölçümleri yapılmıştır.

**Anahtar kelimeler:** Akustik empedans, ses yalıtım malzemeleri, akustik yutma katsayısı.

## Determination of sound absorption coefficients of porous materials by means of experimental and numerical methods

### Abstract

In this study, parametric models of acoustic absorption coefficients were developed for the insulation materials which will decrease the noise levels in closed places and vehicle cabins. Firstly, mathematical models of the acoustic absorption coefficient which were improved by other researchers for the foam materials were reviewed for the present study. The convenient ones were rearranged related to the variables as the porosity, flow resistivity etc. on the foam materials. In mathematical models, linear and

\* Hüray CAN, hcan@balikesir.edu.tr, <http://orcid.org/0000-0002-1049-9242>

*one-dimensional wave propagation formed the basis for the absorption coefficient which was calculated on the basis of acoustic impedance. These conditions were necessary for the subsequent experimental conditions in terms of convenience. Then, one-dimensional linear wave propagation absorption coefficient measurements were conducted for the abovementioned materials using the double-microphone impedance tube, FFT analyzer and the computer developed for the present study.*

**Keywords:** *Acoustic impedance, sound insulation materials, acoustic absorption coefficients.*

## 1.Giriş

Teknolojik gelişmelerle birlikte artan gürültü, her geçen gün biraz daha yaşamı zorlaştırmaktadır. Gürültünün yayılma alanında (kaynakla alıcı arasındaki yolda) azaltılmasının birçok yolu olmakla birlikte ilk önlemlerden biri ses yalıtımıdır. Bunun için de öncelikle ses kaynağı ya da kaynaklarının belirlenerek uygun malzemeler ile yalıtımının sağlanması gerekir. Bu nedenle yalıtım malzemelerindeki akustik iletimin tanımlanabilmesi önem kazanmaktadır [1].

Kinsler ve Frey [2], harmonik hareket, çeşitli sistemlerin titreşim analizi, akustik düzlem dalgalar, sesin iletilmesi, tek ve üç boyutlu dalga denklemlerinin çözümü ve ses dalgalarının yutulmasını incelemiştir. Beranek [3], ses yutma kapasitesinin; malzemenin yüzeyi üzerinde veya malzeme içinde ses enerjisindeki kayıplara neden olabileceğini ve ses yutma kapasitesinin malzemenin yapısına, yoğunluğuna, elastikiyetine ve diğer özelliklere bağlı olduğunu belirtmiştir. Ses yutma kapasitesi ve malzemenin fiziksel özellikleri arasındaki ilişkiyi de ortaya koymuştur. Craggs [4], Mankovsky [5] ve Attenborough [6], gözenekli malzemelerde ses yutma katsayısının yoğunlukla akustik empedans vasıtasıyla ifade edileceğini belirtmişlerdir. Allard [7], gözenekli (gözenekli sünger esaslı) malzemelerde kesme modülünün ölçümü ve serbest alanda normal yüzey empedansının hesaplanmasını yapmış, ayrıca deneysel çalışmalarda elde edilen verilerin uygulanması için, kesme modülünün teorik olarak bulunmasını sağlamıştır. Can [8], lifli ve gözenekli (gözenekli sünger esaslı) malzemelerde ses yutma katsayılarının karşılaştırılmasını yapmıştır. Oliva [9], daha önce yapılmış empedans metodları üzerinde malzemelerin çeşitli özelliklerini kullanarak yutma katsayısını bulmuştur. Çalışkan [10], empedans tüpü ölçümlerinden elde edilen verileri işleyerek farklı tip ve kalınlıktaki gözenekli malzemelerinin akış direnci parametrelerini hesaplamıştır.

Bu çalışmada kapalı mekanlarda ve taşıt kabinlerinde gürültü düzeyini azaltacak yalıtım malzemeleri için akustik yutma katsayılarının belirlenmesinde kullanılacak model araştırılmış ve elde edilen sonuçlar ölçüm verileriyle karşılaştırılmıştır.

## 2.Teori

Ses yalıtım malzemesinin yutma katsayısı ( $\alpha$ ); yoğunlukla akustik empedans ( $Z$ ) vasıtasıyla ifade edilir. Şekil 1'de gösterilen ses yalıtım malzemesinin yüzey empedansını bulmak için; malzeme rijit bir zemine yerleştirilir ve diğer yüzünün akustik alan olarak tanımlanan hava ile temas halinde olması sağlanır. Malzemenin yüzeyinde

$M_1$  ve  $M_2$ , olan iki nokta seçilir. Serbest havadaki  $M_2$ , malzemedeki ise  $M_1$ 'dir. Buna göre empedans:

$$Z = \frac{P}{v} \quad (1)$$

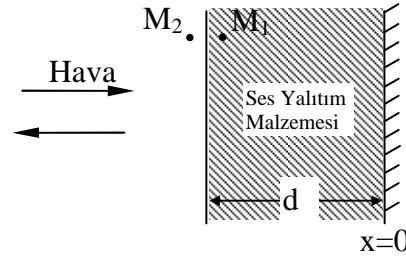
bağıntısından hesaplanır [4].

Burada  $Z$  empedans,  $p$  basınç,  $v$  hızı gösterir.

Gözenekli malzemenin yüzeyindeki basınç ve hava akışının sürekliliği iki denklemlerle ifade edilir:

$$p(M_2) = p(M_1) \quad (2)$$

$$v(M_2) = v(M_1)\phi \quad (3)$$



Şekil 1. Rijit duvara dayalı bir malzeme tabakası [7].

Serbest havadaki empedans  $Z(M_2)$  ve gözenekteki empedans  $Z(M_1)$  malzemenin yüzeyinde şu şekilde bulunur:

$$Z(M_2) = \frac{p(M_2)}{v(M_2)}, \quad Z(M_1) = \frac{p(M_1)}{v(M_1)} \quad (4)$$

$$\phi Z(M_2) = Z(M_1) \quad (5)$$

Burada  $\phi$  gözenekliliktir.

Bir gözenekteki dalga denklemi çözülerek malzemenin yüzey empedansı elde edilir [4]:

$$Z(M_1) = -j Z_c \cotg kd \quad (6)$$

$$Z(M_2) = -j \frac{Z_c}{\phi} \cotg kd \quad (7)$$

Yukarıdaki denklemlerde  $d$  malzemenin kalınlığını,  $k$  havadaki dalga sayısını ve  $Z_c$  karakteristik empedansı gösterir.

Süngerimsi ses yalıtım malzemelerinde ise  $Z$  yüzey empedansı, aşağıda verilen denklemden hesaplanır[9,10].

$$Z = -j \frac{(Z_1^s Z_2^f \mu_2 - Z_2^s Z_1^f \mu_1)}{D} \quad (8)$$

Bu denklemde yer alan  $D$  bir orandır ve aşağıdaki ifade ile açıklanır.

$$D = (1 - \phi + \phi \mu_2) [Z_1^s - (1 - \phi) Z_1^f \mu_1] \operatorname{tg} \delta_2 \ell + (1 - \phi + \phi \mu_1) [Z_2^f \mu_2 (1 - \phi) - Z_2^s] \operatorname{tg} \delta_1 \ell \quad (9)$$

Şekil 1'deki  $M_2$  noktasındaki yutma katsayısı  $\alpha(M_2)$ ; yansıma katsayısı  $R(M_2)$  kullanılarak elde edilir[3,5].

$$\alpha(M_2) = 1 - |R(M_2)|^2 \quad (10)$$

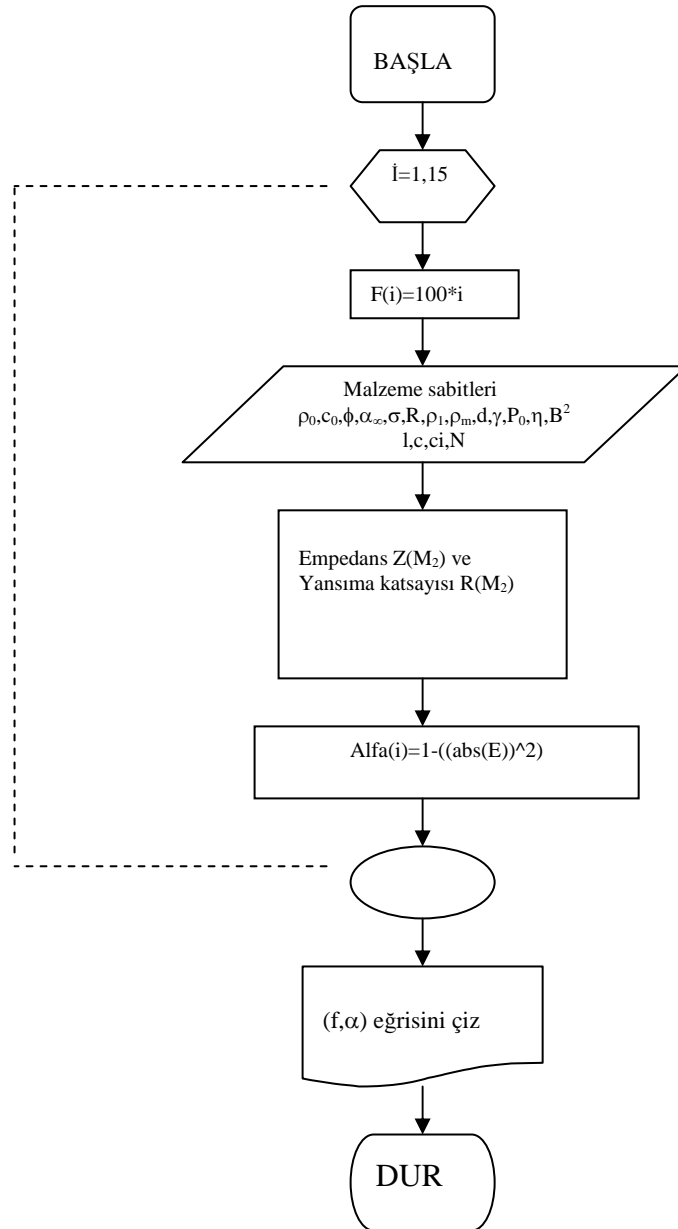
Burada, yansıma katsayısı

$$R(M_2) = \frac{Z(M_2) - Z_c^1}{Z(M_2) + Z_c^1} \quad (11)$$

şeklindedir.

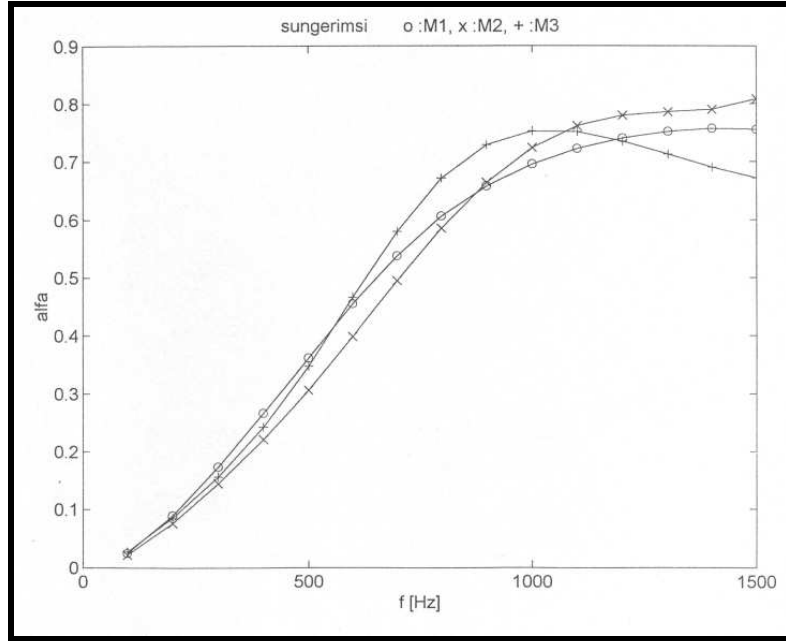
### 3.Bilgisayar programı

Öncelikle akustik yutma katsayısının matematiksel modeli bu çalışma için gözden geçirilmiş ve uygun olan süngerimsi malzemelerin üzerinde gözeneklilik, yapı şekil faktörü, akış direnci, kesme modülü, malzemenin kalınlığı, ses basıncı, poisson oranı vb. gibi değişkenlere bağlı olarak tekrar düzenlenmiştir. Matematiksel modelde akustik empedanstan yola çıkılarak hesaplanan yutma katsayısı doğrusal ve tek boyutlu dalga yayılımı esas alınmış olup, bu şartlar daha sonraki deneysel şartlara uygunluk açısından gerekli görülmüştür. Bölüm 2'de belirtilen rijit duvara dayalı yalıtım malzemelerinin empedans modelleri dikkate alınarak Şekil 2'deki blok diyagramından yutma katsayıları hesaplanmıştır[1].



Şekil 2.Gözenekli malzemelerin(gözenekli sünger esaslı) yutma katsayısının bulunması için kullanılan ana programın blok diyagramı[1].

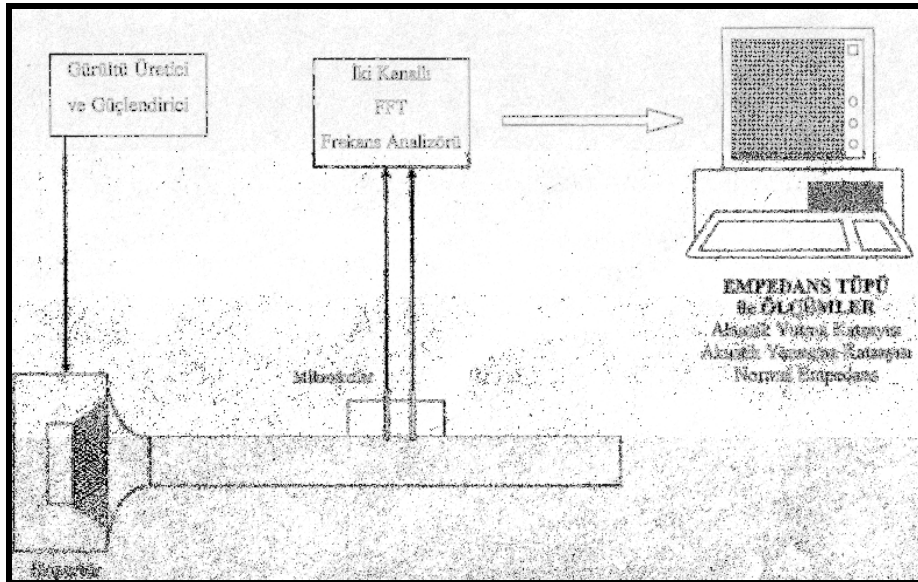
Bilgisayar programının çalıştırılması sonucu elde edilen verilerden, yutma katsayısının frekansa göre değişimi Şekil 3'te verilmiştir. Şekillerde görüleceği üzere yapılan çalışmada farklı yoğunlukta yalıtım malzemesi kullanıldığından dolayı farklı yutma katsayıları gözlenmiştir. Gözenekli malzemelerinin de yutma katsayıları artan frekansa bağlı olarak artış göstermiştir.



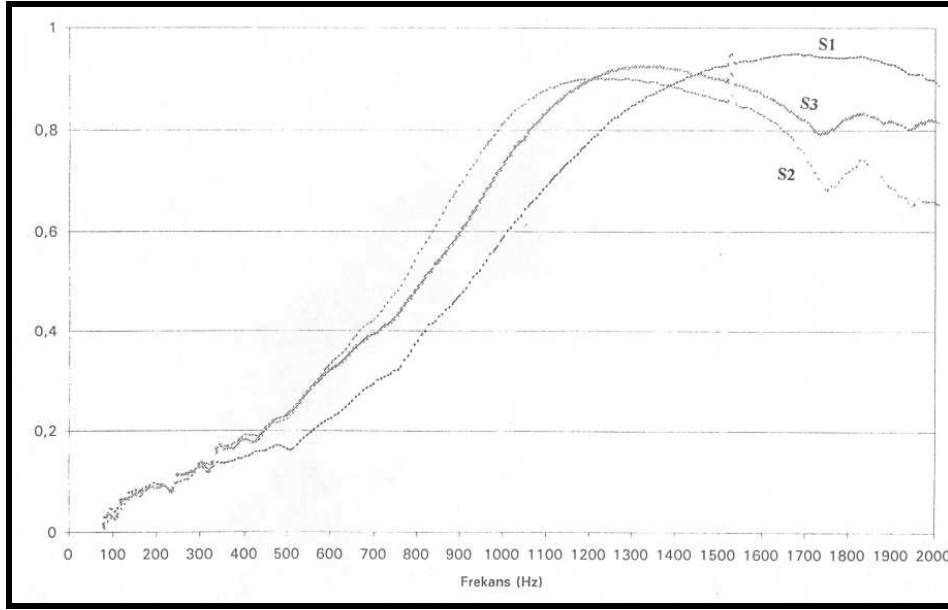
Şekil 3. Gözenekli (Gözenekli sünger esaslı) malzemelerde yutma katsayıları.

#### 4. Deneysel çalışma

Model sonuçlarının doğruluğunu kontrol edebilmek için, çift mikrofona empedans tüpü ile FFT analiz cihazı kullanarak malzemelerin tek boyutlu doğrusal dalga yayılımında yutma katsayıları ölçülmüştür (Şekil 4). Ölçüm değerlerinin değişimi Şekil 5'te verilmiştir [1,2].



Şekil 4. Empedans tüpü.



Şekil 5. Süngerimsi ses yalıtım malzemelerinde deneysel yutma katsayıları.

Şekil 3'te  $M_1, M_2, M_3$ 'ün gözenekli (gözenekli sünger esaslı) ya da süngerimsi  $S_1, S_2$  ve  $S_3$  malzemeler olduğu gösterilmiştir. Deneysel yutma katsayısı bulunurken de gözenekli (gözenekli sünger esaslı) malzeme kullanıldığından Şekil 5'te eğriler üzerinde  $S_1, S_2$  ve  $S_3$  malzemeler tekrar belirtilmiştir.

## 5. Sonuçlar ve tartışma

Gözenekli (Gözenekli sünger esaslı) malzemeler ise izotropik malzemelerdir. Yani; farklı yönlerde, yapısal özellikleri değişkenlik göstermez. Gözenekli malzemelerin modellenmesinde kullanılan parametrelerde, sabit ve deneysel ölçümü yapılan değerler olmak üzere iki grupta toplanır. Sabit parametreler Tablo 1'de, deneysel parametreler Tablo 2'de verilmiştir [5,6].

Tablo 1. Gözenekli (Gözenekli sünger esaslı) malzemelerin modellenmesinde kullanılan sabit parametreler.

Parametreler	Semboller	Birimi
Havanın yoğunluğu	$\rho=1.213$	$\text{kg/m}^3$
Ses hızı (havada)	$c_0=342.2$	m/s
( $\gamma=c_p/c_v$ )	$\gamma=1.4$	—
Ses basıncı	$p_0=1.0132 \cdot 10^5$	Pa
Havanın viskozitesi	$\eta=1.84 \cdot 10^{-5}$	poise
Prandtl sayısı	$B^2=0.71$	—
Poisson oranı	$\nu=0.4$	—



Tablo 2. Gözenekli(Gözenekli sünger esaslı) malzemelerin deneysel parametreleri.

Malzemeler	Parametreler	Ölçüm	Birimi
Malzeme 1	Akış direnci( $\sigma$ )	98600	Ns/m <sup>4</sup>
	Kesme modülü(N)	(1.45+j1.925)10 <sup>5</sup>	N/m <sup>2</sup>
	Yapı şekil faktörü( $\alpha_\infty$ )	4	-
	Gözeneklilik( $\phi$ )	0.96	-
	İskelet yoğunluğu( $\rho_1$ )	100	kg/m <sup>3</sup>
Malzeme 2	Akış direnci( $\sigma$ )	65800	Ns/m <sup>4</sup>
	Kesme modülü(N)	(4.25+j1.25)10 <sup>5</sup>	N/m <sup>2</sup>
	Yapı şekil faktörü( $\alpha_\infty$ )	3.17	-
	Gözeneklilik( $\phi$ )	0.97	-
	İskelet yoğunluğu( $\rho_1$ )	160	kg/m <sup>3</sup>
Malzeme 3	Akış direnci( $\sigma$ )	72250	Ns/m <sup>4</sup>
	Kesme modülü(N)	(5+j3.25)10 <sup>5</sup>	N/m <sup>2</sup>
	Yapı şekil faktörü( $\alpha_\infty$ )	5.29	-
	Gözeneklilik( $\phi$ )	0.98	-
	İskelet yoğunluğu( $\rho_1$ )	125	kg/m <sup>3</sup>

Sayısal ve deneysel yutma katsayılarının karşılaştırılmasında Gözenekli(Gözenekli sünger esaslı) malzemeler lifli malzemelere göre daha iyi sonuç vermiştir[8]. Süngerimsi malzemelerde 1000 Hz civarında her üç malzeme için birbirine yakın değerler bulunmuştur. Gözenekli malzemelerin yutma katsayılarının karşılaştırılması Tablo 3’de verilmiştir.

Tablo 3. Gözenekli(Gözenekli sünger esaslı) malzemelerin yutma katsayılarının karşılaştırılması.

Malzeme	Frekans(Hz)	Yutma katsayısı(Hesaplanan)	Yutma katsayısı(Deneysel)
Malzeme 1	500	0.36	0.17
	1000	0.7	0.6
	1500	0.75	0.91
Malzeme 2	500	0.31	0.24
	1000	0.73	0.83
	1500	0.81	0.87
Malzeme 3	500	0.35	0.24
	1000	0.75	0.75
	1500	0.68	0.9

## 6. Sonuç

Bu çalışmada; ses yalıtım malzemesi olarak Gözenekli(Gözenekli sünger esaslı) malzemeler kullanılmış olup, homojen olarak alınan malzemelerin akustik empedans modelleri kurularak sayısal yutma katsayıları bulunmuştur.

Sayısal çalışmaları, deneysel çalışmalar desteklemiştir. Bu çalışmalardan elde edilen sonuçları iki bölüm altında toplayabiliriz:

Bunlardan birincisi; ses yalıtım malzemelerinin yutma katsayısında etken olan akış direnci, kesme modülü, yapısal şekil faktörü, gözeneklilik, iskelet yoğunluğu gibi parametrelerin ölçümü yapılmıştır.

İkincisi; Şekil 4’te gösterilen, empedans tüp ile elde edilen yutma katsayıları hesaplanmış(MATLAB programı) yutma katsayıları ile karşılaştırılmıştır. Bunun sonucunda bazı frekanslarda sayısal ve deneysel sonuçlar birbirine tutmamıştır. Deneysel çalışmalarda; numunelerin hazırlanmasında ve deneysel empedans tüpündeki rezonans olayı bu sonuçları olumsuz yönde etkilemiş olabilir.

Süngerimsi malzemelerde yaklaşık olarak 500 Hz’de 0.34, 1000 Hz’de 0.72, 1500 Hz’de 0.74 yutma katsayıları elde edilmiştir.

Bunun sonucunda; Gözenekli(Gözenekli sünger esaslı) malzemelerde yüksek frekanslarda yutma katsayıları daha iyi olduğu anlaşılmıştır.

Böylelikle gürültünün niteliğine uygun ses yalıtım malzemelerindeki ses yutma katsayısının belirlenmesine çalışılmıştır.

### Semboller

Simge	Adı	Tanım/Değeri	Birimi
$c_0$	Sesin havada yayılma hızı		$ms^{-1}$
$d$	Malzemenin kalınlığı		m
$k$	Dalga sayısı		-
$N$	Kesme modülü		$Nm^{-2}$
$R$	Yansıma katsayısı		-
$u$	Parçacık hızı		$ms^{-1}$
$Z$	Empedans		-
$Z_C$	Karakteristik empedans		-
$Z^s$	Havadaki empedans		
$Z^f$	İskeletteki empedans		
$\alpha_\infty$	Yapı şekil faktörü		
$\alpha$	Yutma katsayısı		-
$\varepsilon$	Yer değiştirme vektörü		-
$\eta$	Havanın viskozitesi		poise
$\varphi$	Deplasman potansiyeli		-
$\phi$	Gözeneklilik	$V_{göz}/V_{top}$	-
$\rho_1$	İskelet yoğunluğu		$kgm^{-3}$
$\rho_0$	Havanın yoğunluğu		$kgm^{-3}$
$\sigma$	Akış direnci		$Nsm^{-4}$
$\omega$	Açısal frekans		$rads^{-1}$

**Kaynaklar**

- [1] Can, H., Akustik Yalıtım malzemelerinin sayısal ve deneysel yönden analizi ve geliştirilmesi, **Doktora Tezi**, Balıkesir Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Balıkesir, (1999).
- [2] Kinsler, E.L., Frey, A.R., **Fundamentals of Acoustics**, John Wiley&Sons Inc., 231-261, New York, (1950).
- [3] Beranek, L.L., **Acoustics**, American Institute of Physics Inc., 16-40, New York, (1986).
- [4] Craggs, A., Hildebrandt, J.G., The Normal Incidence Absorption Coefficient of a Matrix of Narrow Tubes with Constant Cross Section, **J. Sound Vib.**, 105, 101-107, (1986).
- [5] Mankovsky, V.S., **Acoustics of Studios and Auditoria**, Focal Pres,27-56, London, (1980).
- [6] Attenborough, K., The prediction of oblique-incidence behaviour of fibrous absorbents, **Journal of Sound and Vibration**, 14, 183-191, (1971).
- [7] Allard, J.F., **Propagation of Sound in Porous Media**, 207-215, London, (1993).
- [8] Can, H., Emel, E., Ses Yalıtım Malzemelerinin Parametrik Modelleri”, **8.Ulusal Akustik Kongresi**, Bildiriler CD’si, Kemer-Antalya, 27-28 Kasım (2008).
- [9] Oliva, D., Hongisto V., Sound absorption of porous materials Accuracy of prediction methods, **Applied Acoustics**, 74, 1473–1479, (2013).
- [10] Arslan, E., Çalışkan, M., Gözenekli malzemelerin ses yutma katsayılarının ampirik ve sayısal yöntemlerle tahmini, **12.Ulusal Akustik Kongresi**, Bildiriler kitabı, 277-283, İzmir, (2017).

# Determination of antioxidant activities in milks obtained from simmental breed of cattle

Yeliz ÇAKIR SAHİLLİ\*

Department of Bioengineering, Faculty of Engineering, Munzur University, Tunceli, Turkey.

Geliş Tarihi (Received Date): 29.11.2017  
Kabul Tarihi (Accepted Date): 04.05.2018

## Abstract

*In recent years there has been an increasing demand for foods containing bioactive compounds that have positive effects on health. Milk is among these foodstuffs. Milk also contains antioxidant compounds that reduce or prevent the risk of various diseases. Many bioactive compounds such as proteins, vitamins (E and C), retinol, beta carotene, glutathione (GSH), catalase (CAT), superoxide dismutase (SOD) and glutathione peroxidase (GSH-Px) form antioxidant activity in milk. In this study, it was aimed to investigate the GSH level, GSH-Px, SOD and CAT activities in milk which was obtained from Simmental breed of cattle and raised in Tunceli province. For this purpose, milk samples were obtained from the enterprises producing milk of simmental breed of cattle at the central district of Tunceli province. The data on the milk parameters we obtained were found to be consistent with the levels reported for dairy cattle.*

**Keywords:** Milk, antioxidant, glutathione, glutathione peroxidase, catalase.

## Simmental ırkı sığırlardan elde edilen sütlerde antioksidan aktivitelerin belirlenmesi

### Özet

*Son yıllarda sağlık üzerine olumlu etkileri olan biyoaktif bileşenleri içeren gıdalara olan talep giderek artmaktadır. Süt bu gıda maddeleri arasındadır. Süt, hastalık risklerini azaltıcı ya da önleyici nitelikte antioksidan bileşenlerini de yapısında bulundurmaktadır. Proteinler, vitaminler (E ve C), retinol, beta karoten, glutatyon (GSH), katalaz (CAT), süperoksit dismutaz (SOD) ve glutatyon peroksidaz (GSH-Px) gibi birçok biyoaktif bileşen sütün antioksidan aktivitesini oluşturmaktadır. Bu çalışmada Tunceli ilinde satılan sütlerin GSH düzeyi ile GSH-Px, SOD ve CAT*

\* Yeliz ÇAKIR SAHİLLİ, yelizcakir@munzur.edu.tr. <https://orcid.org/0000-0003-1905-5506>

*aktivitelerinin araştırılması amaçlanmıştır. Araştırma örnekleri Tunceli ili merkez ilçesinde satılan sütlerden elde edilmiştir. Elde edilen süt parametrelerine ait veriler, süt sığırları için rapor edilen seviyeler ile tutarlı bulunmuştur.*

**Anahtar kelimeler:** Süt, antioksidan, glutatyon, glutatyon peroksidaz, katalaz.

## 1. Introduction

Optimum nutrition is the approach to intake of nutrients and bioactive compounds in sufficient quantities required to fulfill the functions of the body and to mitigate the disease risks that may occur in the future [1]. Nutritionists make suggestions to people about the consumption of nutritious foods containing compounds with important functions in the mechanisms that regulate metabolism and health. These non-nutritional compounds can be summarized under the title of bioactive compounds. Studies have shown that bioactive compounds have positive effects on health through various mechanisms such as substrate in biochemical reactions, cofactor or inhibitor in enzymatic reactions, absorbent in eliminating undesirable compounds in the intestines, fermentation substrate for useful bacteria, inhibitor preventing growth of harmful bacteria, and catching agent for reactive and toxic chemicals [2].

Antioxidant substances are one of the bioactive food compounds researched mostly in recent years, which form a protective shield against the effects of oxygen, causing cells to deteriorate and other harmful substances entering the body. [2, 3]. Antioxidant in the composition of foods are defined as “free oxygen radicals formed in physiological conditions in humans, or substances capable of reducing the adverse effects of one or both of the free nitrogen radicals”. Antioxidant compounds also play a role in reducing the risk of antibacterial, anticarcinogenic and cardiovascular diseases in the body by preventing the oxidation of compounds which can be oxidized [4]. While free radicals and antioxidant mechanisms are in balance in physiological conditions, the shift of this balance toward oxidants causes “oxidative stress” called as tissue damage. Free radicals cause peroxidation of membrane lipids leading to increased permeability of the membrane and disruption of the ionic balance of the cell. Measurement of thiobarbituric acid reagents such as malondialdehyde, conjugated dienes and lipid hydroperoxides are the lipid peroxide determinants that indicate oxidative stress of tissues. Under normal conditions, antioxidant defense mechanisms have been developed in the body as enzymatic [such as SOD, CAT and GSH-Px] and nonenzymatic [reduced glutathione and vitamins (A, C, E)] to prevent the formation of free radicals and damage caused by them.

In order for metabolism to be protected from oxidative damage, consumption of antioxidant-containing foodstuffs has a positive effect on the individual [4, 5]. Milk is a complex nutrient that naturally contains many components that act as antioxidants along with basic nutrients which can enable the newborn to survive. Milk is a complex nutrient that naturally contains. Many dairy compounds such as casein, whey proteins, peptides and amino acids formed by their decomposition, vitamins E, A and C, carotenoids, enzymes and lactic acid bacteria show antioxidant properties beneficial to health due to their various properties [5-9]. Some enzymes in the milk can block radical

formation or remove radicals and other peroxides with  $H_2O_2$ . Enzymes with antioxidant activity in milk are SOD, CAT and GSH-Px [6, 10, 11].

GSH is a tripeptide consisting of glutamic acid, cysteine and glycine, with a higher intracellular concentration. Glutathione, an important reductase agent and antioxidant, maintains the oxidoreduction balance of the cell and protects the cells from harmful effects of endogenous and exogenous oxidants [12, 13]. In addition to protecting -SH groups in proteins and acting as coenzymes in certain reactions, it also plays an important role in the transportation of amino acids and protein and DNA synthesis [14].

SOD is a metalloenzyme that catalyzes the conversion of the superoxide anion, the first step in the antioxidants defense, to  $H_2O_2$  by decomposition. The superoxide radical is formed by the addition of an electron to oxygen or the reduction of the molecular oxygen in aerobic cells by taking an electron. Since the superoxide radical contains an unpaired electron, it leads to cell death as a consequence of discharge of cellular energy deposits and the accumulation of toxic metabolites despite it is neither too reactive nor a strong oxidant [15]. The most important function of this radical is that it is a  $H_2O_2$  source and its conversion into a highly active hydroxyl radical by Fenton and Haber Weiss reaction in the presence of transition metals. In this case, the activity of CAT and GSH-Px enzymes is increased and the level of  $H_2O_2$  formation is under control [15, 16].

CAT protects cells from  $H_2O_2$ , which is formed as a result of oxidoreduction events and demonstrates a toxic effect. By the effect of this enzyme,  $H_2O_2$  is decomposed and becomes harmless and the decomposition product, oxygen, is in the free state [17]. In addition, CAT is reported to be required to optimize the antioxidative properties of superoxide dismutase [18]. CAT has an important role in the case of oxidative stress, even if it is not essential for some cell types under normal conditions.

GSH-Px is the most effective antioxidant enzyme responsible for the destruction of intracellular hydroperoxides. It is known that GSH-Px has two different types, one with and without selenium. It is used for the reduction of organic  $H_2O_2$  in every enzyme. The GSH-Px enzyme, which contains selenium as a prosthetic group in erythrocytes and other tissues, catalyzes the decomposition of  $H_2O_2$  and lipid peroxides by reduced glutathione; thus, it protects membrane lipids and hemoglobin against oxidation by peroxides [19, 20].

In the literature, there is no study reported investigating the determination of antioxidant activities in milks obtained from simmental breed of cattle with regard to the parameters specified in this study. Therefore, this study is thought to make a contribution to the related literature. For this purpose, it was aimed to determine GSH level as well as GSH-Px, SOD and CAT activities of milk obtained from Simmental breed of cattle raised in Tunceli.

## **2. Material and method**

The material of the study is the milk samples, simmental breed cattle milk, obtained from 10 separate enterprises in the central district of Tunceli province. Ethical committee approval was not required because milk samples were offered for sale. . In

the study, the milk was preferred milked in a single milking time (morning) in order to ensure homogeneity in each sample.

Milk samples were centrifuged at 3000 g for 10 minutes, and the fat deposited on the top was removed. GSH and SOD, GSH-Px and CAT levels were determined in the remaining milk.

GSH concentration was determined according to the method specified by Beutler et al [21]. The GSH level is based on the fact that SH groups with 5,5'-dithiobis- (2-nitrobenzoic acid) (Ellmann's solution) form yellow color and this color is measured at 412 nm. GSH level was given as  $\mu\text{mol/g}$  protein.

GSH-Px activity was measured according to the method of Beutler [22]. GSH-Px activity is calculated spectrophotometrically as the decrease in optical density of the system at 340 nm following NADPH oxidation. GSH-Px activity was calculated as U/g protein.

SOD activity is based on the principle that the nitroblue tetrazolium (NBT) reduction in the medium of the superoxide groups resulting from an enzymatic reaction in the reaction medium are inhibited by the SOD present in the sample. In the method, xanthine-oxidase, which is the product of superoxide groups, enters the reaction, resulting in reduction of the substance, formazan is formed that gives its highest absorbance at 560 nm. As the enzyme added to the medium undergoes dismutation of the produced groups, the NBT reduction reaction slows down and, as a result, the absorbance readings in the spectrophotometer decrease. Thus, SOD activity is indirectly determined by determining the suppression of formazan formation [23].

CAT activity was determined according to the method reported by Aebi [24]. It is based on the measurement of the absorbance reduction at 240 nm when the  $\text{H}_2\text{O}_2$  in the activity measurement medium is converted to water by CAT. For the  $\text{H}_2\text{O}_2$  amount, the results of CAT activity were given in k/g protein.

The Lowry method [25] was used to measure the protein amount.

### **2.1. Statistical analysis**

Descriptive statistics showing the mean and standard error levels of the studied properties of the milk samples were obtained. SPSS 18.0 package was used to obtain descriptive statistical results [26].

## **3. Results and discussion**

SOD, the most important antioxidant enzyme is found in the mitochondrial matrix of hepatocytes, erythrocytes and brain cells [20]. SOD has three types including copper/zinc or iron, and milk has copper/zinc superoxide dismutase (Cu/Zn SOD) type, besides Mn-SOD activity is present in the mother's milk [6, 17]. Cu/Zn SOD enzyme that is available in the cow's milk and its each monomer consists of about 153 amino acids containing a disulfide bond,  $\text{Cu}^{2+}$  and  $\text{Zn}^{2+}$  ions.  $\text{Cu}^{2+}$  is responsible for the transfer of electron during the enzyme activity. Although the SOD activity in milk varies depending on the animal species, it is 0-92 U/ml in Holstein cows, 1-27 U/ml in Jersey cows and 0-89 U/ml in Ayrshire cows [27, 28]. The results in this research for

the Simmental breed are similar to those of Holsteins and Ayrshires, but are above the limits reported for Jerseys. The SOD in the mother's milk is about two times higher than the cow's milk. This enzyme is resistant to the pasteurization temperature and can continue its activity in pasteurized products [20]. Since there is no research reported on SOD levels obtained for Simmental breed in the literature, this research aims to fill this gap in related literature. The findings are given in Table 1.

The combination of CAT and superoxide dismutase has been reported to be a more effective antioxidant than butylhydroxyanisole [29]. In a study by Prasad et al. (1995), it was found that the immune system was improved and the SOD activity was found to be stronger when the calves were fed with milk containing 25 ppm Cu and 100 ppm Zn [30].

Table 1. Examined Parameters in Milk

Parameters	Mean± Standard deviation
GSH (µmol/g protein)	1.08 ± 0.10
GSH-Px (U/ g protein)	3.34 ± 0.35
SOD (U/ ml)	56.2 ± 0.24
CAT (k/g protein)	1.26 ± 0.28

CAT is a hemoprotein-like enzyme found in almost all animal and vegetable tissues containing hemebound iron in its active moiety. The CAT activity of milk is associated with membranes in the skim milk phase. The mean CAT activity determined by polarographic method in raw milk is 1-95 U/ml. Of CAT, 60% is in the cream and 40% is in the skimmed milk. CAT concentrations in raw milk samples have been found to be higher in April than in November due to seasonal changes. CAT in milk is the least resistant to heat in milk enzymes. This enzyme converts H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> into water and molecular oxygen in a highly efficient manner [6, 31].

When liposomes containing SOD and CAT were injected into rats, survival rates of rats exposed to 100% oxygen were increased. It is also reported that increasing the susceptibility of cells to certain medicines and oxidants, and the inhibition of oxygen consumption due to both decomposition of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> to oxygen and direct interaction depends on the CAT characteristics of the cells [32].

The activity of glutathione peroxidase in raw milk varies between 12-32 U/ml depending on selenium concentration [6]. It decomposes hydroperoxides from lipid peroxidation of glutathione peroxidase, inhibits new radical production and oxidation, and protects erythrocytes in blood against hemoglobin oxidation. In addition, in the presence of excessive H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, it catalyzes the oxidation of glutathione (GSH) to oxidized glutathione (GSSG, glutathione disulfide); meanwhile H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> is detoxified by conversion to water [33, 34].

Debski et al. (1987) reported that the bound peroxidase activity is approximately one third of the total peroxidase activity and has similar properties to that of human and cow's milk [35]. In a study conducted by Yining et al. (2011), it has been found that feeding rats with whey protein hydrolysates for 30 days increased antioxidant activity, especially demonstrated increased levels of superoxide dismutase and GSH-Px in the liver and serum [20]. In our study, antioxidant levels found in the milk of Simmental breed of cattle are compatible with levels reported for normal healthy cows [36].



It is emphasized in many studies that milk and dairy products, which have an important role in nutrition, contain protective compounds which are effective in protecting the tissues from free radical damage, and that these compounds have therapeutic properties. Studies show that regular consumption of milk and dairy products will contribute not only to protecting the individual from oxidative damage but also to improving overall health status.

## References

- [1] Anonim, “What is optimum nutrition?”, The Institute For Optimum Nutrition, (2005). <http://www.ion.ac.uk/optimum.htm>, (13.11.2015).
- [2] Kris-Etherson, P.M., Hecker, K.D., Bonanome, A., Coval, S.M., Binkoski, A.E., Hilpert, K.F., Griel, A.E., and Etherton, T.D., Bioactive compounds in foods: Their role in the prevention of cardiovascular disease and cancer. **American Journal of Medicine**, 113, 71-83, (2002).
- [3] Nayir, M.S., Sütün yoğurda dönüşümü sırasında içerdiği fenolik antioksidan maddelere prebiyotik bakteri etkisinin incelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Trakya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Edirne (2008).
- [4] Virtanen, T., Pihlanto, A., Akkanen, S. and Korhonen, H., Development of antioxidant activity in milk whey during fermentation with lactic acid bacteria, **Journal of Applied Microbiology**, 102, 1, 106-115, (2006).
- [5] Lin, M.Y. and Yen, C.L., Antioxidative ability of lactic acid bacteria, **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, 47, 1460-1466, (1999).
- [6] Lindmark-Månsson, H. and Åkesson, B., Antioxidative factors in milk. **British Journal of Nutrition**, 84, 103-110, (2000).
- [7] Nielsen, J.H., Hald, G., Kjeldsen, L., Andersen, H.J. and Ostdal, H., Oxidation of ascorbate in raw milk induced by enzymes and transition metals, **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, 49, 2998–3003, (2001).
- [8] Pihlanto, A., Antioxidative peptides derived from milk proteins. **International Dairy Journal**, 16, 1306 –1314, (2006).
- [9] Ögünç, A.V. and Yalçın, A.S., Süt serumu proteinlerinin in vitro koşullardaki antioksidan etkileri. **Marmara Eczacılık Dergisi**, Vol.15: 18-24, (2011).
- [10] Akkuş, İ., Serbest radikaller ve fizyopatolojik etkileri. Mimoza Yayınları. 1, 3-95, Konya (1995).
- [11] Madi, B.C., Sandal, J. and Bannet, R., Effects of female relative in labor: A randomized controlled trial, **Birth**, 26, 1, 4–8, (1999).
- [12] Mitchel, J.B. and Russo, A., The role of glutathione in radiation and drug induced cytotoxicity, **British Journal of Cancer**, 55, 96-104, (1987).
- [13] Compoti, M., Glutathione depleting agents and lipid peroxidation in the aging rat, **Comparative Biochemistry and Physiology**, 88, 177- 180, (1987).
- [14] Ziegler, D.M., Role of reversible oxidation-reduction of enzyme thiols-disulfides in metabolic regulation, **Annual Review of Biochemistry**, 54, 305-2229, (1985).
- [15] Lee, J., Koo, N. and Min, D.B., Reactive oxygen species, aging, and antioxidative nutraceuticals, **Compherensive Reviews in Food Siense and Technology**, 3, 21-33 (2004).
- [16] Velioğlu, S., Doğal antioksidanların insan sağlığına etkileri, **Gıda**, 25, 3, 167-176, (2000).

- [17] Matés, J.M., Pérez-Gómez, C. and de Castro, N.I., Antioxidant enzymes and human diseases, **Clinical Biochemistry**, 32, 8, 595-603, (1999).
- [18] Yüzügüllü, Y. and Ögel, B.Z., Çift aktiviteli katalaz-fenol oksidazın ve diğer katalazların gıda sanayisindeki önemi, **Gıda**, 38, 2, 111-118 (2013).
- [19] Chen, J., Lindmark-Mainsson, H. and Akesson, B., Optimisation of a coupled enzymatic assay of glutathione peroxidase activity in bovine milk and whey, **International Dairy Journal**, 10, 347-351, (2000).
- [20] Yining, B., Wenbo, Z., Zheng, Z. and Wang, Z., Antioxidant Property in vivo of Cheese Whey Enzymatic Hydrolysates. The 5th International Conference on Bioinformatics and Biomedical Engineering. p:1-4 May 2011, Wuhan, China (2011).
- [21] Beutler, E., Duron, O. and Kelly, B.M., Improved method for the determination of blood glutathione, **Journal of Laboratory and Clinical Medicine**, 61, 882-888, (1963).
- [22] Beutler, E., Red cell metabolism. In, Beutler E (Editor). A manual of biochemical methods. New York: Grunef and Strottan, 67-69, (1975).
- [23] Sun, Y., Oberley, L.W. and Li, Y., A simple method for clinical assay of superoxide dismutase, **Clinical Chemistry**, 34, 497-500, (1988).
- [24] Aebi, H., Catalase in vitro, **Method Enzymol**, 105, 121-126, (1984).
- [25] Lowry, O.H., Rosenbrough, N.J., Farr, A.L. and Randall, R.J., Protein measurements with the folin phenol reagent, **The Journal of Biological Chemistry**, 193, 265-275, (1951).
- [26] Çimen, M., Fen ve Sağlık Bilimleri Alanlarında Spss Uygulamalı Veri Analizi. Palme Yayıncılık, Yayın No: 905, ISBN: 978-605-355-366-3. Sıhhiye, Ankara (2015).
- [27] Hoolbrook, J.J. and Hicks, C.L., Variation of superoxide dismutase in bovine milk, **Journal of Dairy Science**, 61, 1072-1077, (1978).
- [28] Kankare, V. and Antila, V., The effect of xanthine oxidase and superoxide dismutase as well as cell counts on the oxidation of fat in bovine milk, **Finnish Journal of Dairy Science**, 2, 32-40, (1982).
- [29] Fox, F.P., Exogenous enzymes in dairy technology. University Colage. 17, 3, 173-199. Cock, Ireland, (2003).
- [30] Prasad, T. and Kundu, M.S., Serum IgG and IgM responses to sheep red blood cells (SRBC) in weaned calves fedmilk supplemented with Zn and Cu, **Nutrition**, 11, 712-15, (1995).
- [31] Gutteridge, J.M.C. and Halliwell, B., Antioxidant in nutrition, health and disease. Oxford University Press: New York (1994).
- [32] Urso, M.L. and Clarkson, P.M., Oxidative stress, exercise, and antioxidant supplementation, **Toxicology**, 189, 41 -54, (2003).
- [33] Yu, B.P., Cellular defenses against damage from reactive oxygen species, **Physiol Rev**, 74, 1, 139-62, (1994).
- [34] Zima, T., Crkovska, J., Merta, M., Stipek, S., Nemecek, K. and Tesar, V., Activity of the antioxidant.enzymes, glutathione peroxidase, on autosomal dominant 54 polycytic kidney disease patient, **Biochemical Molecular Biology International**, 35, 4, 699-704, (1995).
- [35] Debski, B., Piccano, M.F. and Milner. J.A., Selenium content and distribution of human, cow and goat milk. **Journal of Nutrition**, 117, 1091-1097, (1987).
- [36] Koneko, J.J. and Cornelius, C.E., Clinical Biochemistry of Domestic Animals, 3rd ed. Academic Press, New York. 41-376, (1980).

# Hayat ve hayat dışı sigortalar için karar verme problemi

Fatma KARACA<sup>1,\*</sup>, Nihal TAŞ<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Balıkesir Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Matematik Bölümü, Çağış Kampüsü, Balıkesir.

Geliş Tarihi (Received Date): 26.08.2017  
Kabul Tarihi (Accepted Date): 10.04.2018

## Özet

Karar verme problemlerinde esnek küme ve bulanık esnek küme kavramları son zamanlarda oldukça popüler hale gelmiştir. Sigortacılık sektöründe kişinin özelliklerine göre sigorta türünün belirlenmesi de günümüzde bir problem olarak karşımıza çıkmaktadır. Bu çalışmada esnek küme ve bulanık esnek küme kavramları kullanarak hayat ve hayat dışı sigortaların seçimi problemi ele alınmıştır. Bu problemde sigorta seçimine karar verebilmek için esnek küme ve bulanık esnek küme kavramları kullanılarak iki farklı matematiksel modelleme elde edilmiştir. İlave eden elde edilen bu matematiksel modellemeler dikkate alınarak sigorta seçimine yardımcı olacak bir yapay sinir ağı modeli önerilmiştir. Önerilen matematiksel modellemeler için çeşitli örnekler elde edilmiştir. Sigorta şirketleri kendi gerçek hayat verileri üzerinde bu modellemeleri kullandığında daha kesin sonuçların ortaya çıkacağı öngörülmektedir.

**Anahtar kelimeler:** Esnek küme, bulanık esnek küme, hayat sigortası, hayat dışı sigorta.

## Decision making problem for life and non – life insurances

### Abstract

In decision making problems, the notions of soft set and fuzzy soft set have become popular recently. According to characteristics of person, determination of insurance type also emerges as a problem in insurance company nowadays. In this study, the selection problem of life and non-life insurances has been analyzed using the notions of soft set and fuzzy soft set. In this problem, in order to decision making of insurance, two mathematical models are obtained by using the notions of soft set and fuzzy soft set. In addition, a neural network model is proposed for insurance selection using these

\* Fatma KARACA, fatmagurlerr@gmail.com, <http://orcid.org/0000-0002-0382-8028>  
Nihal TAŞ, nihaltas@balikesir.edu.tr, <https://orcid.org/0000-0002-4535-4019>

*mathematical models. Various examples are obtained for proposed mathematical models. When insurance companies use these models on their own real dataset, it is thought that more certain results emerge.*

**Keywords:** *Soft set, fuzzy soft set, life insurance, non-life insurance.*

## 1. Giriş

Sağlık, finans, ekonomi, mühendislik gibi birçok alanda karşılaşılan problemlerin çoğunda çeşitli belirsiz durumlar mevcuttur. Bu kapsamda, esnek küme teorisi ilk defa 1999 yılında Molodtsov tarafından tanımlanmıştır [1]. Bu teori karşılaşılan problemlerin çözümünü modellemek için kullanılan matematiksel bir araç olmuştur. Daha sonra 2001 yılında Maji ve arkadaşları tarafından esnek küme teorisi bulanık esnek küme teorisine genelleştirilmiştir [2]. Tanımlanan bu yeni kavramlar sayesinde birçok karar verme problemlerine uygulama alanı elde edilmiştir. Örneğin, sağlık alanında esnek küme teorisinden yararlanılarak prostat kanserine yakalanma riskini tahmin eden bir matematiksel model oluşturulmuştur [3]. Yatırım karar verme problemlerinin üzerine de hem esnek küme hem de bulanık esnek küme kavramları kullanılarak çeşitli parametreler yardımıyla farklı modellemeler yapılmıştır [4, 5]. Ayrıca bir firmanın stok yönetiminin takibini kolaylaştırabilmek için Excel ve MATLAB programları yardımıyla esnek küme ve bulanık esnek küme teorisine yeni bir uygulama kazandırılmıştır [6]. Esnek ve bulanık esnek küme kavramları kullanılarak pek çok farklı alanda daha karar verme problemi çalışılmıştır [7-11].

Sigorta, ekonomik ve sosyal hayatta güven unsuru tesis eden bir dinamik olarak yaşamın önemli bir parçası haline gelmiştir. Bu nedenle sigorta şirketleri için modelleme yapmak geleceği öngörmek açısından oldukça önemli hale gelmiştir. Bu kapsamda birçok uygulama mevcuttur. Örneğin, sigorta anomalilerini kategorize eden davranışlar incelenip, karar alma standart ekonomik modellerine uymayan davranışları açıklamak için bir sigorta karar verme teorisinin oluşturulması sağlanmıştır [12]. İlaveten, Yücenur ve arkadaşı Türkiye'de bir yerel sigorta şirketi satın almak isteyen yabancı yatırımcı için ölçütleri ele almak ve en uygun alternatif sigorta şirketinin seçimine karar vermek için genişletilmiş VIKOR yöntemini önermişlerdir [13].

Diğer taraftan gerçek hayatta uygulama alanlarının bulunduğu bir çalışma da yapay sinir ağlarıdır. Yapay sinir ağlarının finans, ekonomi, kimya, fizik, biyoloji, mühendislik gibi birçok alanda uygulamaları mevcuttur. Örneğin, BİST Ulusal 100 – Endeksi'nin ertesi gün hangi yönde olacağını tahmin etmek için bir yapay sinir ağı modeli kullanılmıştır [14]. BİST sigorta endeksini oluşturan şirketlerin hisse senedi fiyatlarının tahmini de bir yapay sinir ağı yardımıyla yapılmıştır [15].

Bu çalışmada, yukarıda bahsedilen çalışmalardan da esinlenilerek sigorta seçimi üzerine bir karar verme problemi çalışılmıştır. İlk bölüm, giriş bölümüdür. İkinci bölümde, oluşturulacak matematiksel modeller için gerekli temel kavramlar hatırlatılıp örneklemeler yapılmıştır. Üçüncü bölümde, bulanık esnek küme kavramı kullanılarak hayat sigortalarının seçimini kolaylaştıracak bir model elde edilmiştir. Dördüncü bölümde, hayat dışı sigorta seçimine karar verebilmek için esnek küme kavramı yardımıyla bir matematiksel modelleme geliştirilmiştir. Beşinci bölümde, sigorta

seçiminde kullanılabilir bir yapay sinir ağı modeli önerilmiştir. Son bölümde ise elde edilen bazı sonuçlara değinilmiştir.

## 2. Önbilgiler

Bu bölümde bazı temel kavramlara ve örneklere yer verilmiştir.

**2.1. Tanım**  $X$  bir evrensel küme,  $P(X)$   $X$  kümesinin kuvvet kümesi ve  $E$  tüm parametrelerin bir kümesi olsun.  $F : E \rightarrow P(X)$  olmak üzere  $X$  kümesi üzerindeki bir  $(F, E)$  esnek kümesi

$$(F, E) = \{(e, F(e)) : e \in E, F(e) \in P(X)\},$$

şeklinde tanımlıdır [1].

**2.2. Örnek** Aşağıdaki şekilde tanımlanan  $X$  evrensel kümesini ve  $E$  parametre kümesini dikkate alalım:

$$X = \{I_1, I_2, I_3\},$$

ve

$$E = \{e_1, e_2, e_3, e_4, e_5\}.$$

Burada  $I_i$  ( $1 \leq i \leq 3$ ) ve  $e_j$  ( $1 \leq j \leq 5$ ) elemanları aşağıdaki şekildedir:

### Sigorta şirketleri:

$I_1$  : Allianz Sigorta A.Ş.,

$I_2$  : Halk Sigorta A.Ş.,

$I_3$  : Axa Sigorta A.Ş.

### Etkili parametreler:

$e_1$  : Medeni hal,

$e_2$  : Cinsiyet,

$e_3$  : Yaş,

$e_4$  : Sigortalı sayısı,

$e_5$  : Sigorta yapılma sıklığı.

$(F, E)$  esnek kümesi yukarıda verilen parametrelerden etkilenen sigorta şirketlerini tanımlar.  $F : E \rightarrow P(X)$  fonksiyonu

$$F(e_1) = \{I_1, I_2\}, F(e_2) = \{I_2, I_3\}, F(e_3) = \{I_3\}, F(e_4) = X, F(e_5) = X,$$

şeklinde tanımlı olsun. Bu durumda  $(F, E)$  esnek kümesi

$$(F, E) = \{(e_1, \{I_1, I_2\}), (e_2, \{I_2, I_3\}), (e_3, \{I_3\}), (e_4, X), (e_5, X)\},$$

şeklinde elde edilir.

**2.3. Tanım** Her  $e \in E$  için  $F(e) = \emptyset$  ise  $(F, E)$  esnek kümesine  $X$  evrensel kümesi üzerinde bir boş esnek küme denir ve  $\tilde{\emptyset}$  ile gösterilir [16].

**2.4. Örnek** Örnek 2.2. de verilen  $X$  evrensel kümesini ve  $E$  parametre kümesini dikkate alalım. Bu durumda  $(F, E)$  esnek kümesi

$$(F, E) = \{(e_1, \emptyset), (e_2, \emptyset), (e_3, \emptyset), (e_4, \emptyset), (e_5, \emptyset)\},$$

şeklinde tanımlı ise  $(F, E)$  esnek kümesi  $X$  üzerinde bir boş esnek kümedir.

**2.5. Tanım** Her  $e \in E$  için  $F(e) = X$  ise  $(F, E)$  esnek kümesine  $X$  evrensel kümesi üzerinde bir mutlak esnek küme denir ve  $\tilde{X}$  ile gösterilir [16].

**2.6. Örnek** Örnek 2.2. de verilen  $X$  evrensel kümesini ve  $E$  parametre kümesini dikkate alalım. Bu durumda  $(F, E)$  esnek kümesi

$$(F, E) = \{(e_1, X), (e_2, X), (e_3, X), (e_4, X), (e_5, X)\},$$

şeklinde tanımlı ise  $(F, E)$  esnek kümesi  $X$  üzerinde bir mutlak esnek kümedir.

$U$  bir evrensel küme olsun.  $U$  üzerindeki bir  $X$  bulanık kümesi  $\mu_X : U \rightarrow [0, 1]$  ile gösterilen bir fonksiyon yardımıyla tanımlıdır.  $\mu_X$  fonksiyonuna  $X$  in üyelik fonksiyonu denir ve  $\mu_X(u)$  değerine de  $u \in U$  elemanının derecesi denir.  $U$  üzerinde  $X$  bulanık kümesi aşağıdaki şekilde tanımlıdır:

$$X = \{(\mu_X(u) / u) : u \in U, \mu_X(u) \in [0, 1]\}.$$

$U$  üzerindeki tüm bulanık kümelerin kümesi  $F(U)$  ile gösterilir [17].

**2.7. Tanım**  $X$  bir evrensel küme,  $F(X)$   $X$  kümesinin tüm bulanık alt kümelerinin bir kümesi ve  $E$  tüm parametrelerin bir kümesi olsun.  $F : E \rightarrow F(X)$  olmak üzere  $(F, E)$  ikilisine  $X$  üzerinde bir bulanık esnek küme denir [2].

**2.8. Örnek** Örnek 2.2. de verilen  $X$  evrensel kümesini ve  $E$  parametre kümesini dikkate alalım. Bu durumda  $(F, E)$  esnek kümesi

$$(F, E) = \left\{ \left( e_1, \left\{ \frac{I_1}{0.7}, \frac{I_2}{0.5} \right\} \right), \left( e_2, \left\{ \frac{I_2}{0.4}, \frac{I_3}{0.8} \right\} \right), \left( e_3, \left\{ \frac{I_3}{1} \right\} \right), \right. \\ \left. \left( e_4, \left\{ \frac{I_1}{0.25}, \frac{I_2}{0.65}, \frac{I_3}{0.85} \right\} \right), \left( e_5, \left\{ \frac{I_1}{0.15}, \frac{I_2}{0.77}, \frac{I_3}{0.18} \right\} \right) \right\},$$

şeklinde ise  $(F, E)$  ikilisi  $X$  üzerinde bir bulanık esnek kümedir. Burada

$$(F, E) = \left\{ \left( e_j, \frac{I_i}{\mu_i(I_i)} \right) : 1 \leq i \leq 3, 1 \leq j \leq 5, \mu_i(I_i) \in [0, 1] \right\},$$

dir ve  $\mu_i(I_i)$  değeri  $X$  üzerinde  $I_i$  elemanın üyelik derecesini belirtir.

**2.9. Tanım**  $(F, E)$  ve  $(G, E)$ ,  $X$  evrensel kümesi üzerinde iki bulanık esnek küme olsun.  $(G, E)$  üzerinde  $(F, E)$  kümesinin  $R$  bağıntısı her  $e, f \in E$  için  $x \in F(e)$ ,  $y \in G(f)$  olacak şekilde  $R: E \times E \rightarrow P(X \times X)$  dönüşümü şeklinde tanımlıdır.  $R$  bağıntısı

$$\mu_R(x, y) = \mu_{F(e)}(x) \times \mu_{G(f)}(y),$$

üyelik fonksiyonu ile belirlenir [18].

**2.10. Örnek** Örnek 2.2. de verilen  $X$  evrensel kümesini ve  $E$  parametre kümesini dikkate alalım. Bu durumda  $(F, E)$  bulanık esnek kümesi

$$(F, E) = \left\{ \left( e_1, \left\{ \frac{I_1}{0.5}, \frac{I_2}{0.6} \right\} \right), \left( e_2, \left\{ \frac{I_2}{0.2} \right\} \right), \left( e_3, \left\{ \frac{I_3}{1} \right\} \right), \right. \\ \left. \left( e_4, \left\{ \frac{I_1}{0.6}, \frac{I_2}{0.3} \right\} \right), \left( e_5, \left\{ \frac{I_1}{0.7} \right\} \right) \right\},$$

ve  $(F_1, E)$  bulanık esnek kümesi

$$(F_1, E) = \left\{ \left( e_1, \left\{ \frac{I_1}{0.4}, \frac{I_2}{0.3} \right\} \right), \left( e_2, \left\{ \frac{I_3}{0.5} \right\} \right), \left( e_3, \left\{ \frac{I_1}{0.8} \right\} \right), \right. \\ \left. \left( e_4, \left\{ \frac{I_1}{0.5}, \frac{I_2}{0.6} \right\} \right), \left( e_5, \left\{ \frac{I_2}{0.8} \right\} \right) \right\},$$

şeklinde tanımlı olsun.  $e_2$  (cinsiyet) ve  $e_3$  (yaş) parametreleri dikkate alınırsa  $R: E \times E \rightarrow P(X \times X)$  şeklinde tanımlı  $R$  bağıntısı Tablo 1 deki gibi üyelik matrisi ile verilir.

Tablo 1.  $R$  bağıntısına göre üyelik dereceleri matrisi.

$R$ (cinsiyet/yaş)	$I_1$	$I_2$	$I_3$
$I_1$	0	0	0.16
$I_2$	0	0	0
$I_3$	0	0	0

### 3. Bulanık esnek küme teorisinin hayat sigortalarına bir uygulaması

Bu bölümde bulanık esnek küme kavramı kullanılarak hayat sigortası yaptırmak isteyen bir kişinin kendisine uygun bir sigortaya karar vermesine yardımcı olacak bir uygulama elde edilmiştir. Bunun için aşağıdaki algoritma verilmiştir.

**Adım 1:**  $X$  evrensel kümesini tanımla.

**Adım 2:**  $E$  parametre kümesini tanımla.

**Adım 3:**  $F_i$  ( $1 \leq i \leq n$ ) bulanık esnek kümesini oluştur.

**Adım 4:** MATLAB programı kullanılarak uygun üyelik fonksiyonlarını seç.

**Adım 5:** Hayat sigorta türleri için karar vermeyi etkileyen parametreleri belirle.

**Adım 6:** Rastgele bir kişinin seçtiği parametreler için  $R$  bağıntısı kullanılarak üyelik derecelerini hesapla ve yeni bir bulanık esnek küme oluştur.

**Adım 7:** İlgili parametrelerin üyelik derecelerinin aritmetik ortalamasını hesapla.

**Adım 8:** Eğer elde edilen aritmetik ortalama üyelik derecelerinden büyük ise bu üyelik derecesine sahip sigorta türünü 1 ile göster.

**Adım 9:** Eğer elde edilen aritmetik ortalama üyelik derecelerinden küçük ise bu üyelik derecesine sahip sigorta türünü 0 ile göster.

**Adım 10:** Uygun hayat sigorta türüne karar ver.

Yukarıdaki algoritmayı kullanarak bir örnek elde edebilmek için aşağıdaki kavramlar tanımlanmıştır:

#### Hayat sigortaları:

$L_1$  : Ölüm hali sigortası,

$L_2$  : Grup hayat sigortası,

$L_3$  : Maluliyet sigortası,

$L_4$  : Ferdi kaza sigortası,

$L_5$  : Sağlık sigortası,

$L_6$  : Özel durum sigortası.

#### Hayat sigortalarını etkileyen faktörler:

$e_1$  : Yaş,

$e_2$  : Cinsiyet,

$e_3$  : Sigara-içki kullanımı,

$e_4$  : Sağlık,

$e_5$  : Yaşam stili (örneğin hobiler),



$e_6$  : Aile sağlık geçmişi,

$e_7$  : Araç sicili,

$e_8$  : Meslek.

**Adım 1 ve Adım 2:**

$X$  evrensel kümesi ve  $E$  parametre kümesi

$$X = \{L_1, L_2, L_3, L_4, L_5, L_6\},$$

ve

$$E = \{e_1, e_2, e_3, e_4, e_5, e_6, e_7, e_8\},$$

şeklinde tanımlıdır.

**Adım 3:**

Her bir parametre için bulanık esnek kümeler evrensel kümede verilen hayat sigortası çeşitleri ve bu sigortaların gerekli şartları dikkate alınarak aşağıdaki şekilde elde edilmiştir:

$$F_1 = \left\{ \frac{L_1}{0.8}, \frac{L_2}{0}, \frac{L_3}{0}, \frac{L_4}{0}, \frac{L_5}{0.9}, \frac{L_6}{0.7} \right\},$$

$$F_2 = \left\{ \frac{L_1}{0}, \frac{L_2}{0}, \frac{L_3}{0.2}, \frac{L_4}{0}, \frac{L_5}{0.8}, \frac{L_6}{0.9} \right\},$$

$$F_3 = \left\{ \frac{L_1}{0.6}, \frac{L_2}{0}, \frac{L_3}{0}, \frac{L_4}{0}, \frac{L_5}{1}, \frac{L_6}{0.7} \right\},$$

$$F_4 = \left\{ \frac{L_1}{1}, \frac{L_2}{0.2}, \frac{L_3}{0.8}, \frac{L_4}{0.8}, \frac{L_5}{1}, \frac{L_6}{1} \right\},$$

$$F_5 = \left\{ \frac{L_1}{0.4}, \frac{L_2}{0}, \frac{L_3}{0.7}, \frac{L_4}{0.7}, \frac{L_5}{0.8}, \frac{L_6}{1} \right\},$$

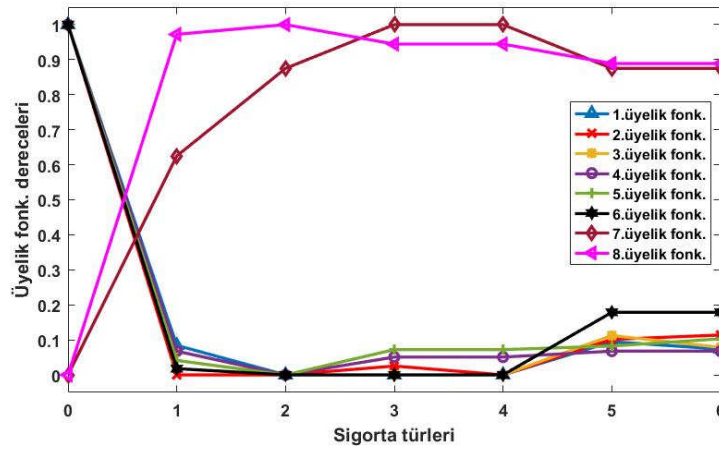
$$F_6 = \left\{ \frac{L_1}{0.1}, \frac{L_2}{0}, \frac{L_3}{0}, \frac{L_4}{0}, \frac{L_5}{1}, \frac{L_6}{1} \right\},$$

$$F_7 = \left\{ \frac{L_1}{0.3}, \frac{L_2}{0.5}, \frac{L_3}{0.6}, \frac{L_4}{0.6}, \frac{L_5}{0.5}, \frac{L_6}{0.5} \right\},$$

$$F_8 = \left\{ \frac{L_1}{0.8}, \frac{L_2}{0.9}, \frac{L_3}{0.7}, \frac{L_4}{0.7}, \frac{L_5}{0.5}, \frac{L_6}{0.5} \right\}.$$

**Adım 4:**

Burada tanımlanan  $F_i$  bulanık esnek kümeleri sigorta yaptıracak olan kişinin tercihlerine göre değişiklik gösterebilir. Dolayısıyla bu değişiklik, üyelik fonksiyonlarının oluşmasını da etkiler. Üyelik fonksiyonları oluşturulurken her bir bulanık esnek kümenin sahip olduğu üyelik derecelerinden geçecek şekilde uygun fonksiyon derecesi belirlenmiştir. Bu seçim tek türlü değildir. Burada ise seçilen örneğin şartlarını sağlayacak en uygun derece ile üyelik fonksiyonları belirlenmiştir. MATLAB programı ve yukarıda tanımlanan bulanık esnek kümelerin üyelik dereceleri kullanılarak her bir bulanık esnek küme için  $\beta_i$  ( $1 \leq i \leq 8$ ) üyelik fonksiyonları  $x \in \{1, 2, 3, 4, 5, 6\}$  olmak üzere aşağıdaki şekilde oluşturulmuş ve Şekil 1 ile gösterilmiştir.



Şekil 1. Bulanık esnek kümenin üyelik fonksiyonları.

$$\beta_1(x) = -0.0383x^5 + 0.6458x^4 - 4.1x^3 + 12.3042x^2 - 17.5117x + 9.5,$$

$$\beta_2(x) = -0.0425x^5 + 0.7208x^4 - 4.5458x^3 + 13.1792x^2 - 17.2117x + 7.9,$$

$$\beta_3(x) = -0.0408x^5 + 0.6792x^4 - 4.2375x^3 + 12.4208x^2 - 17.1217x + 8.9,$$

$$\beta_4(x) = -0.0333x^5 + 0.6167x^4 - 4.3333x^3 + 14.2833x^2 - 21.5333x + 12,$$

$$\beta_5(x) = -0.0283x^5 + 0.5333x^4 - 3.7917x^3 + 12.5167x^2 - 18.53x + 9.7,$$

$$\beta_6(x) = -0.0342x^5 + 0.5583x^4 - 3.3792x^3 + 9.4417x^2 - 12.0867x + 5.6,$$

$$\beta_7(x) = 0.0017x^5 - 0.025x^4 + 0.1417x^3 - 0.425x^2 + 0.8067x - 0.2,$$

$$\beta_8(x) = 0.0142x^5 - 0.25x^4 + 1.6625x^3 - 5.15x^2 + 7.2233x - 2.7.$$

Yukarıda elde edilen üyelik fonksiyonları oluşturulurken tüm üyelik derecelerini sağlayacak en optimum derecede fonksiyonlar dikkate alınmıştır.

Dikkat edilirse  $\beta_7$  ve  $\beta_8$  fonksiyonları diğer altı fonksiyona göre farklılık göstermiştir. Bu farklılığın temel sebebi sigorta türlerini etkileyen parametrelerin sigortayı etkileme derecesinin ne kadar farklı olduğudur. Burada  $\mu_{f_i(e_i)}(L_x)$  üyelik fonksiyonları

$$\mu_{f_i(e_i)}(L_x) = \beta_i(x),$$

şeklinde tanımlıdır.

#### Adım 5- Adım 10:

Bu bulanık esnek küme modeli farklı dört kişi için bulanık esnek kümeler arasındaki  $R$  bağıntısı kullanılarak aşağıdaki şekilde örneklendirilebilir:

**Birinci kişi (A):** A kişinin hayat sigortası seçimini etkileyen faktörler yaş ( $e_1$ ), cinsiyet ( $e_2$ ), sağlık ( $e_4$ ) ve aile geçmişi ( $e_6$ ) şeklindedir. Bu durumda  $F_A$  bulanık esnek kümesi  $R$  bağıntısına göre

$$F_A = \left\{ \frac{L_1}{0}, \frac{L_2}{0}, \frac{L_3}{0}, \frac{L_4}{0}, \frac{L_5}{0.72}, \frac{L_6}{0.63} \right\},$$

şeklinde elde edilmiştir.  $F_A$  bulanık esnek kümesi kullanılarak A kişisi için en uygun hayat sigortasının sağlık sigortası ( $L_5$ ) olduğu görülmektedir. Ayrıca üyelik derecelerinin 0.225 olan aritmetik ortalaması dikkate alındığında A kişinin birden fazla hayat sigortası yaptırma seçeneğinin olduğu elde edilmektedir. Bu durumda A kişinin hem sağlık sigortası ( $L_5$ ) hem de özel durum sigortası ( $L_6$ ) yaptırabileceği aşağıdaki matris yardımıyla kolaylıkla görülmektedir:

$$M_A = [0 \ 0 \ 0 \ 0 \ 1 \ 1].$$

**İkinci kişi (B):** B kişinin hayat sigortası seçimini etkileyen faktörler yaş ( $e_1$ ), sigara-içki kullanımı ( $e_3$ ), sağlık ( $e_4$ ), yaşam stili ( $e_5$ ) ve meslek ( $e_8$ ) şeklindedir. Bu durumda  $F_B$  bulanık esnek kümesi  $R$  bağıntısına göre

$$F_B = \left\{ \frac{L_1}{0.1536}, \frac{L_2}{0}, \frac{L_3}{0}, \frac{L_4}{0}, \frac{L_5}{0.36}, \frac{L_6}{0.245} \right\},$$

şeklinde elde edilmiştir.  $F_B$  bulanık esnek kümesi kullanılarak B kişisi için en uygun hayat sigortasının sağlık sigortası ( $L_5$ ) olduğu görülmektedir. Ayrıca üyelik derecelerinin 0.126 olan aritmetik ortalaması dikkate alındığında B kişinin birden fazla hayat sigortası yaptırma seçeneğinin olduğu elde edilmektedir. Bu durumda B kişinin ölüm hali sigortası ( $L_1$ ), sağlık sigortası ( $L_5$ ) ve özel durum sigortası ( $L_6$ ) yaptırabileceği aşağıdaki matris yardımıyla kolaylıkla görülmektedir:

$$M_B = [1 \ 0 \ 0 \ 0 \ 1 \ 1].$$

**Üçüncü kişi (C):** C kişinin hayat sigortası seçimini etkileyen faktörler yaş ( $e_1$ ), sağlık ( $e_4$ ), aile sağlık geçmişi ( $e_6$ ), araç sicili ( $e_7$ ) ve meslek ( $e_8$ ) şeklindedir. Bu durumda  $F_C$  bulanık esnek kümesi  $R$  bağıntısına göre

$$F_C = \left\{ \frac{L_1}{0.0192}, \frac{L_2}{0}, \frac{L_3}{0}, \frac{L_4}{0}, \frac{L_5}{0.225}, \frac{L_6}{0.175} \right\},$$

şeklinde elde edilmiştir.  $F_C$  bulanık esnek kümesi kullanılarak C kişisi için en uygun hayat sigortasının sağlık sigortası ( $L_5$ ) olduğu görülmektedir. Ayrıca üyelik derecelerinin 0.06 olan aritmetik ortalaması dikkate alındığında C kişinin birden fazla hayat sigortası yaptırmaya seçeneğinin olduğu elde edilmektedir. Bu durumda C kişinin sağlık sigortası ( $L_5$ ) ve özel durum sigortası ( $L_6$ ) yaptırabileceği aşağıdaki matris yardımıyla kolaylıkla görülmektedir:

$$M_C = [0 \ 0 \ 0 \ 0 \ 1 \ 1].$$

**Dördüncü kişi (D):** D kişinin hayat sigortası seçimini etkileyen faktörler sağlık ( $e_4$ ), yaşam stili ( $e_5$ ), araç sicili ( $e_7$ ) ve meslek ( $e_8$ ) şeklindedir. Bu durumda  $F_D$  bulanık esnek kümesi  $R$  bağıntısına göre

$$F_D = \left\{ \frac{L_1}{0.096}, \frac{L_2}{0}, \frac{L_3}{0.2352}, \frac{L_4}{0.2352}, \frac{L_5}{0.2}, \frac{L_6}{0.25} \right\},$$

şeklinde elde edilmiştir.  $F_D$  bulanık esnek kümesi kullanılarak D kişisi için en uygun hayat sigortasının özel durum sigortası ( $L_6$ ) olduğu görülmektedir. Ayrıca üyelik derecelerinin 0.1694 olan aritmetik ortalaması dikkate alındığında D kişinin birden fazla hayat sigortası yaptırmaya seçeneğinin olduğu elde edilmektedir. Bu durumda D kişinin maluliyet sigortası ( $L_3$ ), ferdi kaza sigortası ( $L_4$ ), sağlık sigortası ( $L_5$ ) ve özel durum sigortası ( $L_6$ ) yaptırabileceği aşağıdaki matris yardımıyla kolaylıkla görülmektedir:

$$M_D = [0 \ 0 \ 1 \ 1 \ 1 \ 1].$$

Diğer taraftan farklı kişilerin hayat sigortası önceliklerini belirleyip en uygun hayat sigortası seçeneklerini gösteren bir bilgisayar programı MATLAB yardımıyla aşağıdaki şekilde yazılabilir.

```
clc; clear all;
%% Üyelik dereceleri
e1 = [0.8 0 0 0 0.9 0.7];
e2 = [0 0 0.2 0 0.8 0.9];
e3 = [0.6 0 0 0 1 0.7];
```

```

e4 = [1 0.2 0.8 0.8 1 1];
e5 = [0.4 0 0.7 0.7 0.8 1];
e6 = [0.1 0 0 0 1 1];
e7 = [0.3 0.5 0.6 0.6 0.5 0.5];
e8 = [0.8 0.9 0.7 0.7 0.5 0.5];
%% Karar verme
Akisisi = e1.*e2.*e4.*e6;
[maksDeger, maksIndis] = max(Akisisi);

disp('A kişisi için belirlenen sigorta türü: ');
disp(maksIndis);
disp('Sigorta türünün ağırlığı: '), disp(maksDeger);

ortalama = mean (Akisisi);
Ma = Akisisi > ortalama;
indisler = find (Ma==1);
disp('A kişisi için belirlenen sigorta türü matrisi: ');
disp(Ma);
disp('A kişisi için belirlenen sigorta türleri: ');
disp(indisler);

```

(a) Önerilen yöntemin MATLAB kodu

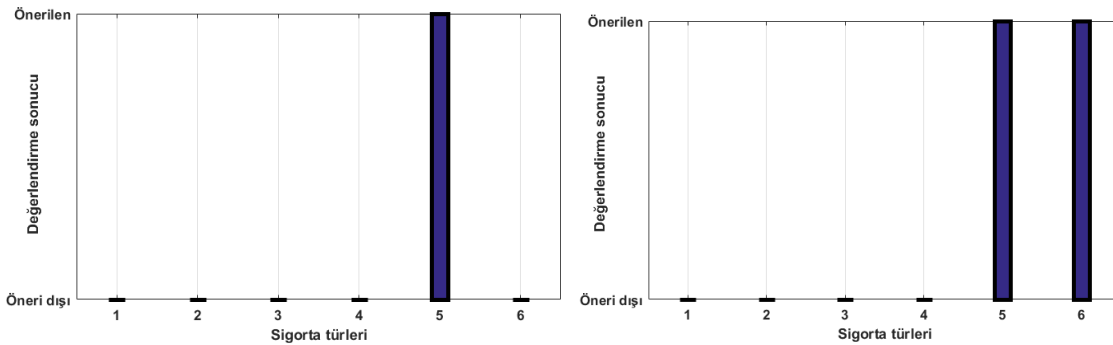
```

A kişisi için belirlenen sigorta türü:
    5
Sigorta türünün ağırlığı:
    0.7200
A kişisi için belirlenen sigorta türü matrisi:
    0    0    0    0    1    1
A kişisi için belirlenen sigorta türleri:
    5    6

```

(b) MATLAB kodunun ekran çıktıları

Yukarıda kodu ve ekran çıktıları paylaşılan yöntemle ait sigorta seçim grafikleri Şekil 2’de verilmiştir. Bu grafikler tek ve çoklu sigorta seçimi durumlarında ilgili kişi için önerilen sigorta türlerini göstermektedir.



(a) Tek sigorta seçimi.

(b) Çoklu sigorta seçimi.

Şekil 2. Sigorta seçim grafikleri.

A kişisi için elde edilen sonuçlar değerlendirildiğinde gerek tek sigorta gerek çoklu sigorta seçiminin bilgisayar programı yardımıyla hızlı bir şekilde elde edilebileceği görülmektedir. Diğer kişilere ait sonuçlar benzer kodlama biçimi kullanılarak elde edilebilir.

#### 4. Esnek küme teorisinin hayat dışı sigortalara bir uygulaması

Bu bölümde esnek küme kavramı kullanılarak hayat dışı sigorta yaptırmak isteyen bir kişinin kendisine uygun bir sigortaya karar vermesine yardımcı olacak bir uygulama elde edilmiştir. Bunun için aşağıdaki algoritma verilmiştir:

**Adım 1:**  $X'$  evrensel kümesini tanımla.

**Adım 2:**  $F$  parametre kümesini tanımla.

**Adım 3:**  $(G, F)$  esnek kümesini oluştur.

**Adım 4:** Uygun  $F_i \subset F$  ( $i \in \{1, 2, \dots, n\}$ ) parametre alt kümelerini belirle.

**Adım 5:**  $(G_i, F_i)$  esnek kümeleri oluştur.

**Adım 6:**  $f \in F_i$  olmak üzere  $\bigcap G_i(f)$  kümelerini hesapla.

**Adım 7:** Eğer kesişim kümesi boş küme ise parametrelerden etkilenen hayat dışı sigorta türlerini 1 ile parametrelerden etkilenmeyen hayat dışı sigorta türlerini 0 ile göster.

**Adım 8:** Her bir esnek küme için parametrelerden etkilenme durumuna göre değerlendirme tablosu oluştur.

**Adım 9:** Uygun hayat dışı sigorta türüne karar ver.

[19] numaralı çalışmada, verilen bir esnek kümenin tablo olarak gösterimine yer verilmiştir. Elde edilen tablo gösterimi ve belirlenen seçim yöntemine göre en uygun karar verme seçeneğine ulaşılması sağlanmıştır. Burada kullanılan yöntem benzer şekilde yukarıdaki algoritmayı da kullanarak bir örnek elde edebilmek için aşağıdaki kavramlar tanımlanmıştır:

##### **Hayat dışı sigortalar:**

$NL_1$  : Yangın sigortası,

$NL_2$  : Araç sigortası,

$NL_3$  : Kaza sigortası,

$NL_4$  : Nakliye sigortası,

$NL_5$  : Tarımsal sigorta,

$NL_6$  : Makine sigortaları.

##### **Hayat dışı sigortaları etkileyen faktörler:**

$f_1$  : Gelir seviyesi,

$f_2$  : Eğitim seviyesi,

$f_3$  : Kentleşme,

$f_4$  : Aracın yaşı,

$f_5$  : Binanın yaşı,

$f_6$  : Popülasyon yoğunluğu,

$f_7$  : Meslek,

$f_8$  : İklim değişikliği.

$X'$  evrensel kümesi ve  $F$  parametre kümesi

$$X' = \{NL_i : 1 \leq i \leq 6\},$$

ve

$$F = \{f_j : 1 \leq j \leq 8\},$$

şeklinde tanımlıdır.  $(G, F)$  esnek kümesi

$$(G, F) = \{(f_j, Y_j) : 1 \leq j \leq 8, Y_j \in P(X')\},$$

olarak elde edilir. Bu esnek küme aşağıdaki şekilde örneklendirilebilir:

$$(G, F) = \left\{ (f_1, X'), (f_2, X'), (f_3, \{NL_1, NL_2, NL_4\}), (f_4, \{NL_2, NL_3, NL_4, NL_6\}), \right. \\ \left. (f_5, \{NL_1, NL_3\}), (f_6, \{NL_2, NL_3, NL_4\}), (f_7, \{NL_3\}), (f_8, \{NL_1, NL_5\}) \right\}.$$

$(G, F)$  esnek kümesi kullanılarak dört farklı parametre durumu altında seçilebilecek hayat dışı sigorta örnekleri aşağıdaki şekilde verilmiştir:

**Durum 1:**  $F_1 = \{f_1, f_2, f_6\} \subset F$  olsun.  $(G, F)$  esnek küme tanımından

$$(G_1, F_1) = \{(f_1, X'), (f_2, X'), (f_6, \{NL_2, NL_3, NL_4\})\},$$

esnek kümesi elde edilir. Buradan

$$X' \cap X' \cap \{NL_2, NL_3, NL_4\} = \{NL_2, NL_3, NL_4\},$$

kesişimi hesaplanır. Bu kesişime göre birinci durum kapsamında hayat dışı sigorta yaptırmak isteyen biri araç sigortası ( $NL_2$ ), kaza sigortası ( $NL_3$ ) ve nakliye sigortası ( $NL_4$ ) türlerinden birini ya da birden fazlasını yaptırabilir. Ayrıca bu tercih aşağıdaki değerlendirme tablosundan da kolaylıkla görülebilir.

Tablo 2. Birinci durum için değerlendirme tablosu.

	$NL_1$	$NL_2$	$NL_3$	$NL_4$	$NL_5$	$NL_6$
$f_1$	1	1	1	1	1	1
$f_2$	1	1	1	1	1	1
$f_6$	0	1	1	1	0	0

Tablo 2 de en fazla 1 değerine sahip sütunlar uygun hayat dışı sigortaları göstermektedir. Örneğin,  $NL_2$  sütunu araç sigortasının uygun bir hayat dışı sigorta olabileceğini yansıtır.

**Durum 2:**  $F_2 = \{f_3, f_4, f_6\} \subset F$  olsun.  $(G, F)$  esnek küme tanımından

$$(G_2, F_2) = \left\{ \left( f_3, \{NL_1, NL_2, NL_4\} \right), \left( f_4, \{NL_2, NL_3, NL_4, NL_6\} \right), \left( f_6, \{NL_2, NL_3, NL_4\} \right) \right\},$$

esnek kümesi elde edilir.

Buradan

$$\{NL_1, NL_2, NL_4\} \cap \{NL_2, NL_3, NL_4, NL_6\} \cap \{NL_2, NL_3, NL_4\} = \{NL_2, NL_4\},$$

kesişimi hesaplanır. Bu kesişime göre ikinci durum kapsamında hayat dışı sigorta yaptırmak isteyen biri araç sigortası ( $NL_2$ ) ve nakliye sigortası ( $NL_4$ ) türlerinden birini ya da birden fazlasını yaptırabilir. Ayrıca bu tercih aşağıdaki değerlendirme tablosundan da kolaylıkla görülebilir.

Tablo 3. İkinci durum için değerlendirme tablosu.

	$NL_1$	$NL_2$	$NL_3$	$NL_4$	$NL_5$	$NL_6$
$f_3$	1	1	0	1	0	0
$f_4$	0	1	1	1	0	1
$f_6$	0	1	1	1	0	0

Tablo 3 de en fazla 1 değerine sahip sütunlar uygun hayat dışı sigortaları göstermektedir. Örneğin,  $NL_4$  sütunu nakliye sigortasının uygun bir hayat dışı sigorta olabileceğini yansıtır.

**Durum 3:**  $F_3 = \{f_3, f_5, f_8\} \subset F$  olsun.  $(G, F)$  esnek küme tanımından

$$(G_3, F_3) = \left\{ \left( f_3, \{NL_1, NL_2, NL_4\} \right), \left( f_5, \{NL_1, NL_3\} \right), \left( f_8, \{NL_1, NL_5\} \right) \right\},$$

esnek kümesi elde edilir. Buradan

$$\{NL_1, NL_2, NL_4\} \cap \{NL_1, NL_3\} \cap \{NL_1, NL_5\} = \{NL_1\},$$

kesişimi hesaplanır. Bu kesişime göre üçüncü durum kapsamında hayat dışı sigorta yaptırmak isteyen biri yangın sigortası ( $NL_1$ ) yaptırabilir. Ayrıca bu tercih aşağıdaki değerlendirme tablosundan da kolaylıkla görülebilir.

Tablo 4. Üçüncü durum için değerlendirme tablosu.

	$NL_1$	$NL_2$	$NL_3$	$NL_4$	$NL_5$	$NL_6$
$f_3$	1	1	0	1	0	0
$f_5$	1	0	1	0	0	0
$f_8$	1	0	0	0	1	0



Tablo 4 de en fazla 1 değerine sahip sütunlar uygun hayat dışı sigortaları göstermektedir. Örneğin,  $NL_1$  sütunu yangın sigortasının uygun bir hayat dışı sigorta olabileceğini yansıtır.

**Durum 4:**  $F_4 = \{f_1, f_2, f_7, f_8\} \subset F$  olsun.  $(G, F)$  esnek küme tanımından

$$(G_4, F_4) = \{(f_1, X'), (f_2, X'), (f_7, \{NL_3\}), (f_8, \{NL_1, NL_5\})\},$$

esnek kümesi elde edilir.

Buradan

$$X' \cap X' \cap \{NL_3\} \cap \{NL_1, NL_5\} = \emptyset,$$

kesişimi hesaplanır. Bu kesişim değeri boş küme olduğundan hayat dışı sigorta yaptırmak isteyen biri için bir seçenek sunamadığından aşağıdaki değerlendirme tablosu dikkate alınır.

Tablo 5. Dördüncü durum için değerlendirme tablosu.

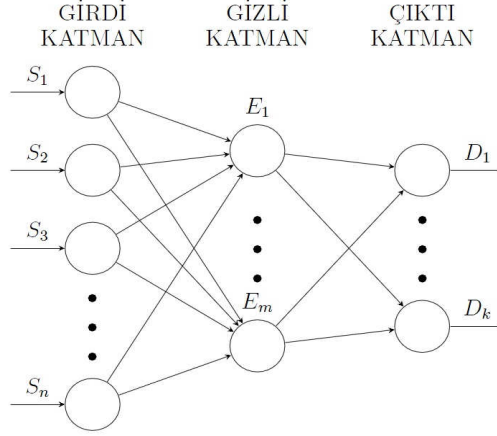
	$NL_1$	$NL_2$	$NL_3$	$NL_4$	$NL_5$	$NL_6$
$f_1$	1	1	1	1	1	1
$f_2$	1	1	1	1	1	1
$f_7$	0	0	1	0	0	0
$f_8$	1	0	0	0	1	0

Tablo 5 kullanıldığında yangın sigortası ( $NL_1$ ), kaza sigortası ( $NL_3$ ) ve tarımsal sigorta ( $NL_5$ ) çeşitlerinden birinin ya da birden fazlasının yapılabilmesi uygun görülür.

## 5. Yapay sinir ağları kullanılarak sigorta seçimi için yeni bir yaklaşım

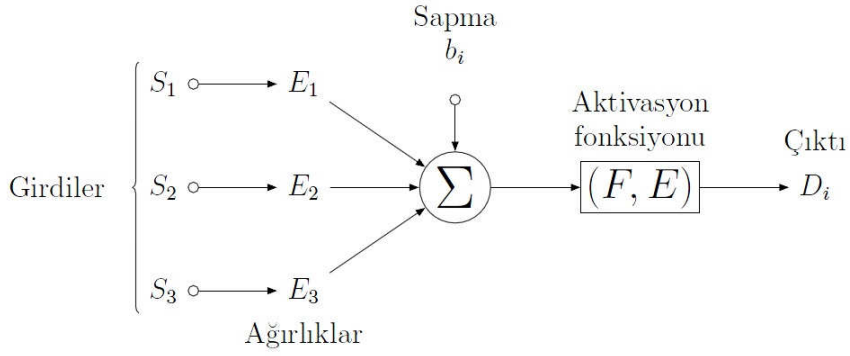
Bu bölümde uygun olan sigorta seçimine karar vermeye yardımcı olacak bir yapay sinir ağı modeli önerilmiştir.

Evrensel kümede yer alan hayat sigortası ya da hayat dışı sigorta çeşitleri  $S_1, S_2, \dots, S_n$  karar verme probleminin çözümünde kullanılacak girdi işlem elemanlarını temsil eder ve bu elemanlar girdi katmanı üzerinde yer alır. Sigortanın seçimini etkileyen faktörler  $E_1, E_2, \dots, E_m$  gizli işlem elemanlarını temsil eder ve gizli katman üzerinde yer alırlar. Buradan uygun olan sigorta türleri  $D_1, D_2, \dots, D_k$  çıktı işlem elemanlarını gösterir. Bu çıktı elemanları çıktı katmanında bulunur. Bu durum Şekil 3 te görülmektedir.



Şekil 3. Sigorta seçimi için önerilen bir yapay sinir ağı modeli.

Diğer taraftan her bir esnek küme ve bulanık esnek küme birer fonksiyon olduğundan bu kümeler yapay sinir ağı için bir aktivasyon fonksiyonu olarak kullanılabilir. Sigorta seçimini etkileyen faktörler de sinir ağının ağırlığı olarak düşünülebilir. Bu aktivasyon fonksiyonu ve ağırlıklar yardımıyla uygun olan sigorta türü çıktı katmanında yer alır.



Şekil 4. Sigorta seçimi için önerilen aktivasyon fonksiyonu modeli.

Şekil 4 de verilen sigorta türü girdi sayısı ve sigorta seçimini etkileyen faktör sayısı herhangi bir  $n$  sayısına genişletilebilir.

## 6. Sonuçlar

Bu çalışmada hayat sigortası ve hayat dışı sigorta seçimi için iki farklı model verilmiştir. Bu modeller esnek küme ve bulanık esnek küme mantığı yardımı ile oluşturulmuştur. Seçilen sigorta türlerinin genel şartları dikkate alınarak bu modellerin örneklendirmeleri yapılmıştır. Sigorta şirketlerinin gerçek hayat verileri kullanılarak bu modellerin daha kesin sonuç vermesi öngörülmektedir. Ayrıca uygun bir bilgisayar programı ve yapay sinir ağı modeli kullanılarak bu karar verme probleminin çözümü daha da hızlandırılabilir.

## Kaynaklar

- [1] Molodtsov, D., Soft set theory – first results, **Computers & Mathematics with Applications**, 37, 19-31, (1999).

- [2] Maji, P.K., Biswas, R. ve Roy, A.R., Fuzzy soft sets, **The Journal of Fuzzy Mathematics**, 9, 589-602, (2001).
- [3] Yüksel, Ş., Dizman, T., Yıldızdan, G. ve Sert, Ü., Application of soft sets to diagnose the prostate cancer risk, **Journal of Inequalities and Applications**, doi:10.1186/1029-242X-2013-229, (2013).
- [4] Kalaichelvi, Dr.A. ve Malini, P.H., Application of fuzzy soft sets to investment decision making problem, **International Journal of Mathematical Sciences and Applications**, 1(3), 1583-1586, (2011).
- [5] Özgür, N.Y. ve Taş, N., A note on application of fuzzy soft sets to investment decision making problem, **Journal of New Theory**, 7, 1-10, (2015).
- [6] Taş, N., Özgür, N.Y. ve Demir, P., An application of soft set and fuzzy soft set theories to stock management, **Süleyman Demirel University Journal of Natural and Applied Sciences**, 21(3), 791-796, (2017).
- [7] Çağman, N., Enginoğlu, S. ve Çıtak, F., Fuzzy soft set theory and its applications, **Iranian Journal of Fuzzy Systems**, 8(3), 137-147, (2011).
- [8] Çağman, N., Enginoğlu, S., Soft matrix theory and its decision making, **Computers & Mathematics with Applications**, 59(10), 3308-3314, (2010).
- [9] Feng, F., Jun, Y. B., Liu, X. ve Li, L., An adjustable approach to fuzzy soft set based decision making, **Journal of Computational and Applied Mathematics**, 234(1), 10-20, (2010).
- [10] Sakarya, Ş. ve Aytakin, S., İMKB'de işlem gören mevduat bankalarının performansları ile hisse senedi getirileri arasındaki ilişkinin ölçülmesi: PROMETHEE: çok kriterli karar verme yöntemiyle bir uygulama, **Uluslararası Alanya İşletme Fakültesi Dergisi**, 5(2), 99-109, (2013).
- [11] Roy, A.R., Maji, P.K., A fuzzy soft set theoretic approach to decision making problems, **Journal of Computational and Applied Mathematics**, 203(2), 412-418, (2007).
- [12] Kunreuther, H. ve Pauly, M., Insurance decision-making and market behavior., **Foundations and Trends® in Microeconomics**, 1(2), 63-127, (2006).
- [13] Yücenur, G.N. ve Demirel, N.Ç., Group decision making process for insurance company selection problem with extended VIKOR method under fuzzy environment, **Expert Systems with Applications**, 39(3), 3702-3707, (2012).
- [14] Diler, A.İ., İMKB Ulusal – 100 endeksinin yönünün yapay sinir ağları hata geriye yayma yöntemi ile tahmin edilmesi, **İMKB Dergisi**, 7, 25-26, (2003).
- [15] Akcan, A. ve Kartal, C., İMKB sigorta endeksini oluşturan şirketlerin hisse senedi fiyatlarının yapay sinir ağları ile tahmini, **Muhasebe ve Finansman Dergisi**, (2011).
- [16] Maji, P.K., Biswas, R. ve Roy, A.R., Soft set theory, **Computers & Mathematics with Applications**, 45, 555-562, (2003).
- [17] Zadeh, L. A., Fuzzy sets, **Information and Control**, 8, 338-353, (1965).
- [18] Chaudhuri, A., De, Dr.K. ve Chatterjee, Dr.D., Solution of the decision making problems using fuzzy soft relations, **International Journal of Information Technology**, 15(1), (2009).
- [19] Maji, P.K., Roy, A.R. ve Biswas, R., An application of soft sets in a decision making problem, **Computers & Mathematics with Applications**, 44(8-9), 1077-1083, (2002).
- [20] Matlab R2015a and Curve Fitting Toolbox (Version 8.5), The Mathworks, Inc., Natick, Massachusetts, United States (2015).

# Bigadiç (Balıkesir, Türkiye) civarında gözlenen höylandit/klinoptilolit zeolit oluşumlarının teknolojik özelliklerinin incelenmesi

Öykü BİLGİN\*, Sadiye KANTARCI

Şırnak Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Maden Mühendisliği Bölümü, Şırnak

Geliş Tarihi (Received Date): 12.12.2017

Kabul Tarihi (Accepted Date): 14.03.2018

## Özet

Bigadiç (Balıkesir) ve civarında gözlenen klinoptilolit / höylandit oluşumları endüstride en yaygın olarak kullanılan ve yüksek ticari öneme sahip olan bir zeolit türüdür. Türkiye'de en önemli zeolit yataklanmaları Balıkesir-Bigadiç bölgesinde yer almaktadır. Bu yatakla, zeolit açısından yüksek rezerv potansiyeline sahiptir. Bazı zeolit türleri yapısal özelliği nedeniyle çevre kirliliği kontrolü, enerji sektörü, madencilik ve metalurji, tarım ve hayvancılık, kâğıt endüstrisi, kedi kumu, seramik endüstrisi, inşaat sektörü, sağlık sektörü, deterjan sektörü, meyve ve sebzelerin depolanması ve buzlanmanın önlenmesi gibi pek çok sektörde kullanılmaktadır. Bu çalışmada, Balıkesir-Bigadiç yöresinde gözlenen zeolit oluşumlarından üç farklı numune üzerinde mineralojik ve morfolojik tanımlama (XRD, ince kesit ve SEM) testleri, fiziksel ve kimyasal özelliklerinin belirlenmesine yönelik (kimyasal analiz, yağ emme, beyazlık ve ağartma yeteneği) testler ile numunelerin karakterizasyonları belirlenmiştir. Ayrıca kedi kumu ve seramik ön teknolojik testleri yapılarak sektörde hammadde olarak kullanılabilirliği araştırılmıştır.

**Anahtar kelimeler:** Zeolite, höylandit, klinoptilolit, teknolojik test, Balıkesir-Bigadiç.

## Investigation of technological properties of observed höylandit / clinoptilolite zeolite formation near Bigadiç (Balıkesir, Turkey)

### Abstract

The clinoptilolite / heulandite occurrences observed in Bigadiç(Balıkesir) and its surroundings is the most commonly used in industry due to the its high commercial

\* Öykü BİLGİN, ykbilgin@yahoo.com.tr, <https://orcid.org/0000-0002-1276-5751>

Sadiye KANTARCI, sadiyekantarci26@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0002-1024-0812>

*importance. The most significant zeolite deposits in Turkey are also found in the Balıkesir-Bigadiç region. These deposits have high reserve potential in terms of zeolite. Some zeolite species have been used in many sectors such as environmental pollution control, energy sector, mining and metallurgy, agriculture and livestock, paper industry, cat sand, ceramic industry, construction sector, health sector, detergent sector, storage of fruits and vegetables and prevention of ice. In this study, mineralogical and morphological characterization (XRD, thin section and SEM) tests, characterization tests of physical and chemical properties (chemical analysis, fat absorption, whiteness and bleaching ability) are determined on three different zeolite samples belonging to Balıkesir-Bigadiç region . In addition, preliminary technological tests of cat sand and ceramics have been carried out to investigate its usability as a raw material in the sector.*

**Keywords:** *Zeolite, heulandite, clinoptilolite, technological test, Balıkesir-Bigadiç.*

## 1. Giriş

Türkiye’de zeolitleşmeye ana malzeme olabilecek kaya grupları çok geniş alanlarda özellikle Batı Anadolu ve İç Anadolu Bölge'sinde mostra vermektedirler. Bununla birlikte, belirli bir sahada zeolit potansiyelinin ortaya konulması arazi çalışmalarının yanısıra ayrıntılı laboratuvar çalışmalarını gerektirmektedir. Çoğunlukla zeolit içeren ayrılmış kayada homojen zeolit varlığı bulunmamaktadır ve aynı kayacın az zeolitli, zeolitli, yüksek zeolitli zonlarını birbirinden ayırt etmek kapsamlı ve oldukça maliyetli çalışma gerektirmektedir. Bundan dolayı, rezerv tespit çalışmalarını yapmak oldukça güçtür. Buna rağmen, ülkemizde zeolit açısından iyi çalışılmış yanal ve dikey ölçekte tüm varyasyonları bilinen patlamalı volkanizma ürünü piroklastik kayalar dikkate alınsa dahi ülkemizin zeolit zengini ve bir rezerv sorunundan bahsedilemeyeceği ortaya çıkmaktadır. Ayrıca, yüksek rezerve sahip olan zeolitli piroklastik kayaların içerisindeki zeolit oranının kalitesi de oldukça yüksektir [1].

Türkiye'de mostra veren zeolit oluşumları ana kayalarının oluşum ve yaş özellikleri açısından üç grup altında incelenmektedir.

- 1) Üst Kretase yaşlı denizaltı volkaniklerle ilişkili olan zeolit oluşumları; Bilecik - Söğüt, Şile, Göynük - Mudurnu Bölgelerindeki oluşumlar ana kaya yaygın olarak andezitlerden oluşmaktadır. Bu oluşumlar; genellikle homojen bir zeolitleşme gösterirler ve zeolit mineralleri çoğunlukla mordenit ve klinoptilolit' tir. Kayaç içerisindeki zeolit oranı orta seviyededir ve kristallerde kristalinite azdır.
- 2) Eosen-oligosen yaşlı denizel-karasal geçişli volkaniklerle ilişkili zeolit oluşumları; Karamürsel-Yalova-Çınarcık arası ve Gelibolu- Keşan-Uzunköprü arası oluşumlardır. Ana kaya çoğunlukla dasit ve andezitlerden oluşmaktadır. Dikey yönde zeolitleşme görülmektedir. Zeolit mineralleri olarak çoğunlukla klinoptilolit, analsim ve mordenit yer almaktadır. Klinoptilolit dışındaki minerallerde kristalinite daha yüksektir.
- 3) Miyosen-Pliyosen yaşlı karasal volkanikler ile ilgili zeolit oluşumları; diğer bölge oluşumlarına bakıldığında ana kaya çoğunlukla riyolit, riyodasit ve dasitlerden oluşmaktadır. Pek çok oluşum için zeolitleşme yanal değişimler göstermektedir. Fakat Bazı oluşumlar ise yanal ve düşey değişimli olarak gözlenmektedir. Zeolit mineralleri genellikle klinoptilolit, eriyonit, şabazit, fillipsit, mordenit ve analsim' dir. Klinoptilolit

mineralleri genellikle potasyum ve kalsiyumca zengin, fakat sodyumca fakirdirler. Klinoptilolit-Höylendit zeolit grubunda ısıl kararlılıkları değişkenlik göstermektedir [1].

Balıkesir - Bigadiç, Manisa - Gördes, İzmir - Urla, Kütahya - Şaphane ve Kapadokya gibi bölgelerde zeolit yatakları zengindir (Şekil-1). Bu yataklarda çoğunlukla klinoptilolit, şabazit, mordenit, erionit ve analsim minerallerinden oluşan zeolit yataklanmaları bulunmaktadır (Tablo 1) [2]. Klinoptilolit, dünyada en çok aranan zeolit minerali olup, günümüzde Gördes (Manisa) ve Bigadiç (Balıkesir) bölgelerinde % 80 oranında zeolit madenciliği yapılmaktadır [1].

Tablo 1. Türkiye zeolit oluşumları ve türleri [1-2].

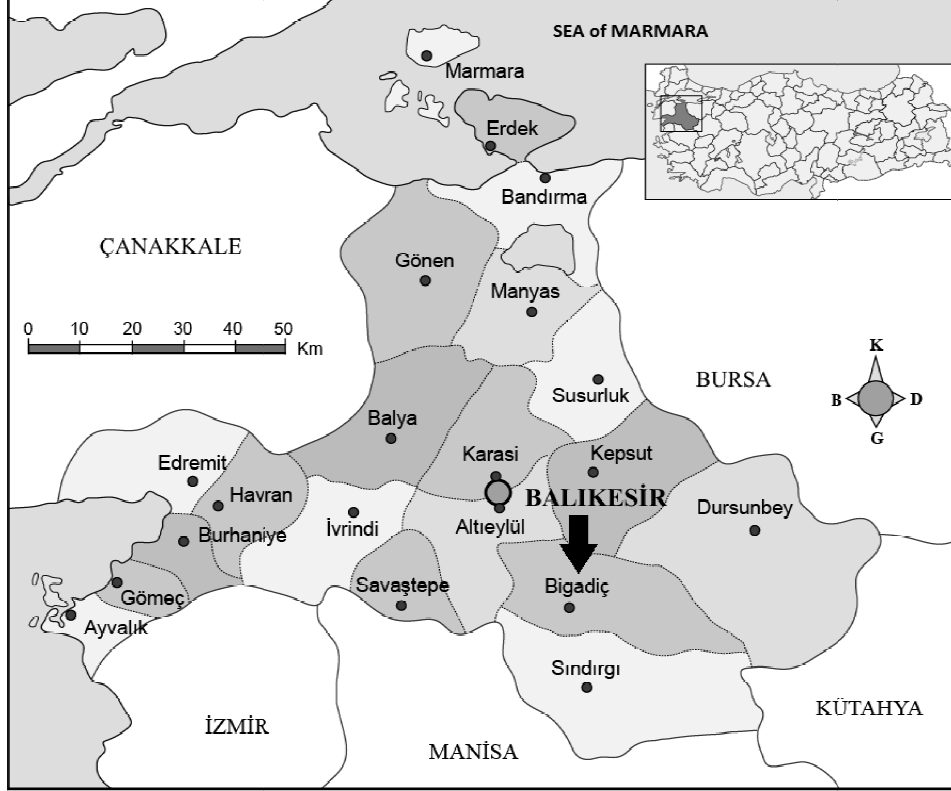
Bölge	Zeolit Türleri
Edirne - Uzunköprü güney ve batısı, Keşan kuzeyi ve güneybatısı	Klinoptilolit, mordenit, analsim
Çanakkale - Gelibolu kuzeybatısı	Klinoptilolit
İstanbul - Şile-Ağva arası	Mordenit
Yalova - Karamürsel-Yalova arası, Çınarcık güneyi	Klinoptilolit, mordenit
Bursa - Mustafakemalpaşa	Klinoptilolit
Balıkesir - Sultançayırı, Bigadiç	Klinoptilolit, analsim, höylendit
Manisa - Gördes	Klinoptilolit
İzmir - Foça, Çeşme, Urla	Klinoptilolit, analsim
Afyon - Sandıklı	Şabazit, fillipsit
Kütahya - Şaphane, Gediz, Emet	Klinoptilolit, analsim
Eskişehir - Kırka	Klinoptilolit, fillipsit
Bilecik - Söğüt yolu	Klinoptilolit
Kocaeli. Bilecik - Bahçecik, Gölpazarı	Analsim
Bolu - Göynük. Göynük-Mudurnu arası	Klinoptilolit, analsim, mordenit
Ankara - Polatlı, Mülk, Oğlakçı, Nallıhan, Çayırhan, Beypazarı	Klinoptilolit, analsim, vairakit, şabazit
Kalecik, Hasayaz, Çandır- Şabanözü	
Çorum - Uğurludağ	Klinoptilolit
Sivas - Yıldızeli	Klinoptilolit, mordenit
Nevşehir - Ürgüp	Klinoptilolit, analsim, şabazit. erionit, mordenit

Ülkemizin en önemli zeolit yataklanmaları Balıkesir-Bigadiç bölgesinde yer almakta olup yaklaşık 500 milyon ton rezerv tahmin edilmektedir. Diğer bölgelerde ise ayrıntılı çalışma yapılmamış olup, ülkemiz genelinde toplam rezervin artacağı düşünülmektedir [3].

Zeolit potansiyeli Balıkesir-Bigadiç havzasında iki ana gruba sınıflandırılmaktadır. Alt jeolojik formasyonlardaki zeolit içeriği %30 civarında olup, höylendit ve klinoptilolit mineralleri ihtiva etmektedir. Üst jeolojik formasyonlardaki zeolit ise %82 oranında olup, klinoptilolit mineralidir. Üst jeolojik formasyonlar açık işletme madencilik yöntemine uygundur. Aynı zamanda, üst jeolojik formasyonlardaki zeolitin negatif iyon içeriğinin atık su arıtımı için oldukça uygun olduğu tespit edilmiştir. Bununla birlikte toksik gazların emilimini sağladığından hayvancılık sektöründe de kullanıma uygun olduğu belirlenmiştir [4].

Balıkesir-Bigadiç ilçesinin kuzeyi üst-kretase yaşlı ofiyolitik melanj litolojilerine ait kayalar ile Neojen yaşlı volkanik ve volkano sedimenter havza kayalarından oluşmaktadır. Bu formasyonlardan ofiyolitik melanj kayaları ve Alt Miyosen yaşlı volkanikler, Orta Miyosen-Alt Pliyosen yaşlı sedimanter istifin tabanını

oluşturmaktadır. Kuvaterner yaşlı bazalt ve alüvyonlar ise en üstte yer almaktadır. Baysal ve diğerleri tarafından yapılan çalışmada; genel olarak 10 litosferik birime ayrılmış olan kayalar; taban volkaniti, taban volkanoklastiti, taban kireçtaşı, alt tuf, alt boratlı birim, üst tuf, üst boratlı birim, pliyokuvartemer, çökel, kuvaterner bazalt olarak ayrılmıştır [4,5].



Şekil 1. Balıkesir - Bigadiç bölgesi haritası.

Balıkesir - Bigadiç bölgesinde Tablo-1.'de görüldüğü üzere Klinoptilolit, analsim ve höylendit türü zeolit mineralleri bulunmaktadır. Ayrıca Köktürk v.d. tarafından yapılan çalışmada, Bigadiç zeolit oluşumları incelendiğinde zeolit minerali olarak % 75'in üzerinde klinoptilolit-höylendit'in varlığını ortaya konulmuştur [6].

Doğal klinoptilolit yüksek absorpsiyon kapasitesi, kation değişimi, kataliz ve dehidrasyon kapasiteleri ile en çok tercih edilen zeolit mineral türüdür [7].

Klinoptilolit ile höylendit arasındaki fark, silisze klinoptilolit silis içeriğince daha zengin ve ısıya karşı daha dayanıklı olmasından kaynaklanmaktadır. Örnek verilecek olursa; höylendit, 230°C'de faz değişimine uğramakta ve 350°C'de ise tamamen amorflaşmaktadır. Klinoptilolit kristal yapısı 700°C sıcaklığa kadar dahi bozulmamaktadır.

Zeolit minerallerinin endüstride kullanılabilirliğine uygunluğu genellikle yapısında gözenek boşluklarının fazla olması, yüksek sıcaklığa dayanıklılığı ve kimyasal olarak nötr bir yapıya sahip olmasına bağlıdır [7].

Bu çalışmada, Balıkesir-Bigadiç yöresi zeolit yataklarından alınan örneklerin fiziksel ve kimyasal özellikleri incelenerek hammadde olarak kullanım amaçlarına göre uygunlukları araştırılmıştır.

## 2. Materyal ve yöntem

Balıkesir-Bigadiç yöresi zeolit yataklarından alınan üç farklı zeolit örneği sahadan alınarak mineralojik (ince kesit ile mikroskopik inceleme, XRD ve SEM görüntüleme), fiziksel (beyazlık ölçüm, ağartma yeteneği, porozite, yağ emme kapasitesi, gerçek yoğunluk testleri) ve kimyasal analize tabi tutulmuştur. Ayrıca zeolit numunelerinin seramik sektöründe ve kedi kumu olarak kullanılabilirliği incelenmiştir. Analizler MTA (Maden Tetkik ve Arama) laboratuvarında ASTM standartlarına uygun olarak yapılmıştır.

### *Mineralojik ve Morfolojik Tanımlama:*

Toz haline getirilmiş kayaç ve mineral örnekleri Cu X-ışın tüplü Philips PW 3710/1830 XRD analiz cihazı ile 2-70° arasında gerçekleştirilen XRD çekimi yapılarak difraktogramların çizilmesi, standartlara uygun bir şekilde ince kesitleri hazırlanmış olan örneklerin polarizan mikroskopta fotoğraf çekimi yapılarak mineralojik tanımlamaları ve yüksek vakum koşulları altında numune yüzeyinden sinyal görüntüleri (SEM) alınarak zeolit numunelerinin mineralojik ve morfolojik özellikleri belirlenmiştir. XRD analizlerinde ASTM No:41-1478, ASTM No:33-1161 ve ASTM No:5-585 standartlarına göre tanımlamaları yapılmıştır.

### *Fiziksel ve Kimyasal Tanımlama:*

- Kimyasal analiz testlerinde SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CaO, MgO, Na<sub>2</sub>O, K<sub>2</sub>O, TiO<sub>2</sub>, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, MnO ve Kızdırma kaybı ölçümleri.
- Yağ emme deneyi TS-2583 EN ISO 787-5/Aralık 1997 “Pigmentler ve dolgu maddeleri için genel deney metotları – Bölüm 5:Yağ absorblama değerinin tayini” standardına göre,
- Beyazlık analiz testi, Minolta Chroma Meter CR300 cihazı kullanılarak,
- Ağartma Yeteneği tayini iki aşamada değerlendirilmiş olup, Orijinal Numunenin Ağartma Yeteneği Tayini ve Aktifleştirilmiş Numunenin Ağartma Yeteneğinin Tayini analizleri yapılmıştır. Orijinal Numunenin Ağartma Yeteneği Tayininde Numune 55 ± 5 °C sıcaklıkta sabit kütleye gelinceye kadar kurutulduktan sonra 200 mesh (74mikron) elek altına geçecek şekilde öğütülür. 1 g numune tüpe konularak üzerine 20 ml fuel oil – benzol karışımı ilave edilerek 10 dk çalkalanır. 24 saat sonra kalorimetreden % T (geçirgenlik) değeri okunur ve tonsil denkliği belirlenir. Aktifleştirilmiş Numunenin Ağartma Yeteneğinin Tayininde ise kurutma ve öğütme işlemlerini takiben 100 ml saf su uygun behere konularak üzerine 20 g numune ilave edilir. Bir bagetle iyice karıştırılır ve 12.5 ml %98 ‘lik derişik H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> dikkatli bir şekilde ilave edilir. Bir hot plate (ısıtıcı plaka) üzerinde 1.5 saat kaynama noktasında bekletilir. Kaynama süresi sonrası numune. deneyin başlangıcından itibaren 24 saat sonrasına kadar bekletilmeye bırakılır. Daha sonra numune. vakum altında. süzüntüde asit kalmayınca kadar süzülür ve kurumaya bırakılır. Kurumuş kek halindeki numune tekrar öğütülüp orijinal numuneye uygulanan ağartma işlemi tekrarlanır.

### *Kullanım Sektörüne Uygunluğunun Araştırılması:*

Numunelerin Seramik Ön Teknolojik ve Kedi Kumu Olarak İncelemeleri yapılmıştır.

- Numunelerin Seramik hammaddesi olarak uygunluğunun araştırılmasında, Asitte reaksiyon. Suda dağılma, Elle plastiklik, 1150°C, 1300°C ve 1430°C’lerdeki pişme rengi ve pişme durumuna göre; pişme testleri (konik şekillendirici ile yapılır.)



yapılarak optik mikroskopik analiz yöntemleri ile mineralojik bileşimleri tanımlanma (XRD) ve kimyasal analiz birlikte incelenmiştir.

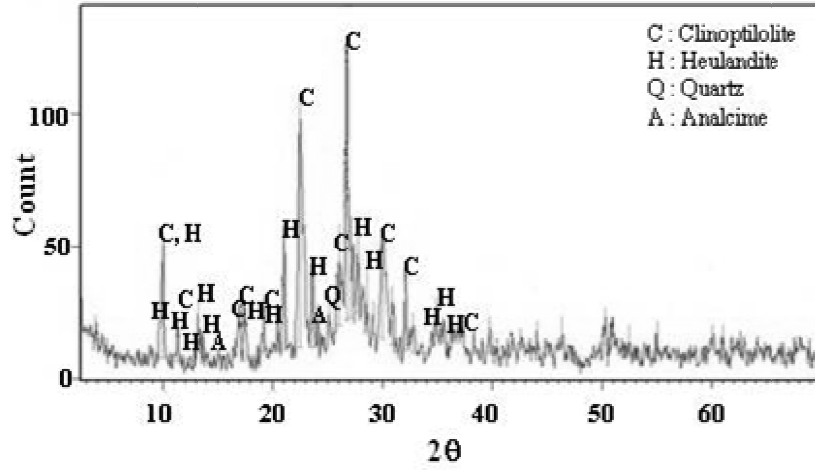
- Numunelerin Kedi kumu olarak uygunluğunun araştırılmasında testler TS-12131/Şubat 1997 “Sepiyolit-Kedi kumu üretiminde kullanılan” standardına göre yapılarak incelenmiştir.

### 3. Bulgular ve tartışma

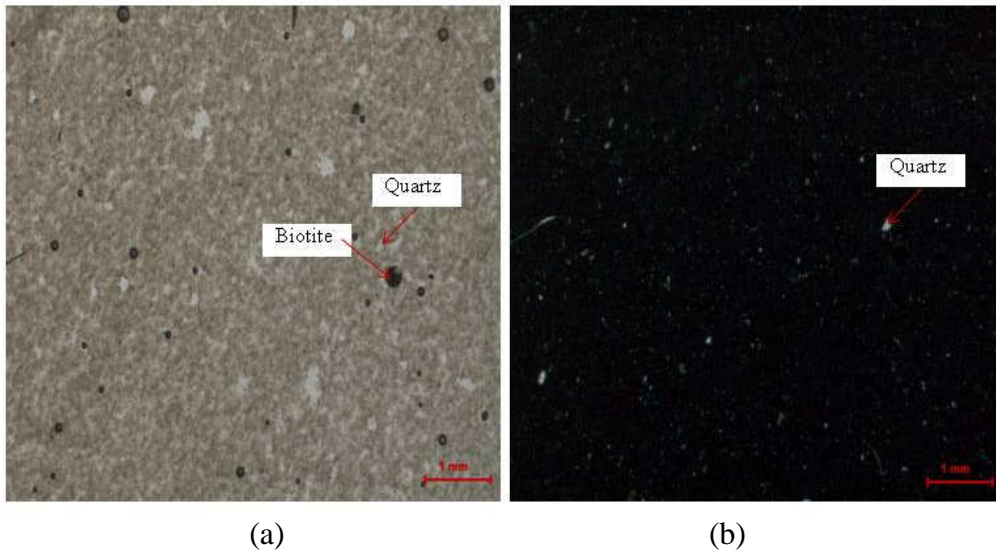
#### 3.1. Mineralojik ve morfolojik tanımlama

Numunelerin mineralojik tanımlamaları için yapılan XRD ve ince kesit analizinde;

- Z-1 numunesinde zeolit grubu mineral (höyländit-clinoptiolite, çok az analsim), feldspat grubu mineral, çok az mika grubu mineral, çok az karışık tabakalı kil grubu mineral, çok az amfibol grubu mineral, çok az kuvars, çok az kaolen grubu kil minerali, çok az kalsit, çok az klorit grubu mineral, amorf malzeme (Şekil 2 ve Şekil 3),

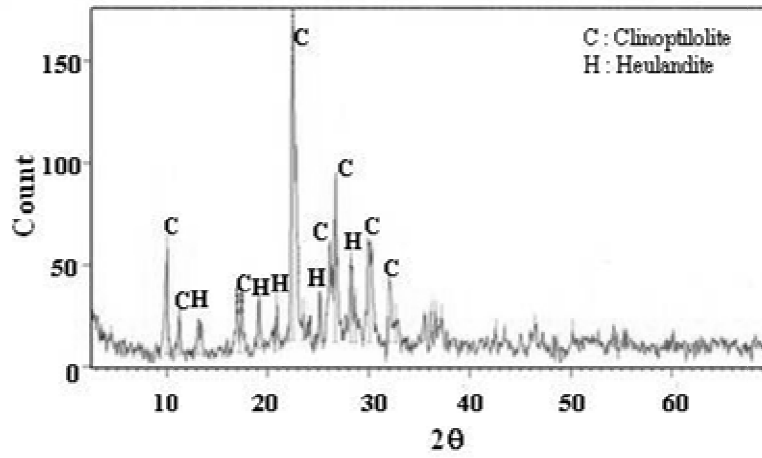


Şekil 2. Z-1 numunesi X-Ray difraktometre paterni.

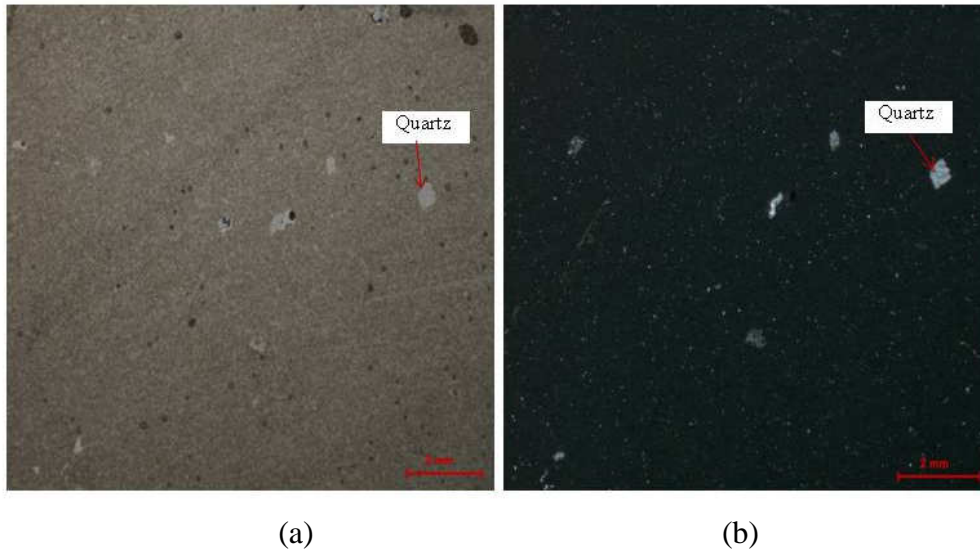


Şekil 3. Z-1 numunesine ait ince kesit görüntüsü a) Tek nikol b) Çift nikol.

- Z-2 numunesinde zeolit grubu mineral (höylandit-clinoptiolite), feldspat grubu mineral, çok az mika grubu mineral, çok az amfibol grubu mineral, çok az kuvars, amorf malzeme (Şekil 4 ve Şekil 5),

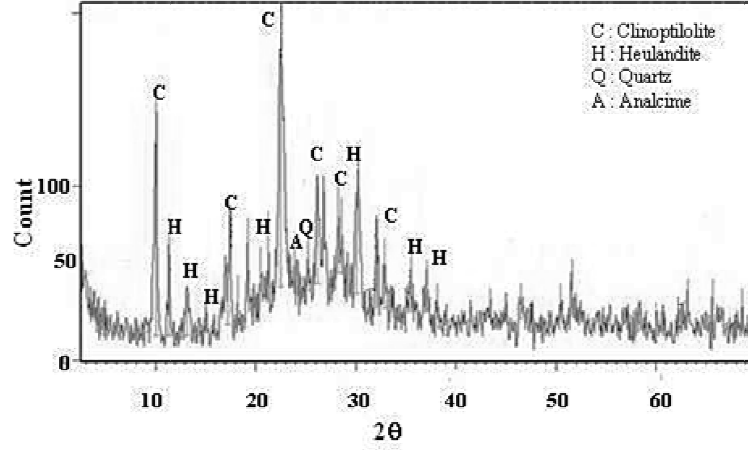


Şekil 4. Z-2 numunesi X-Ray difraktometre paterni.

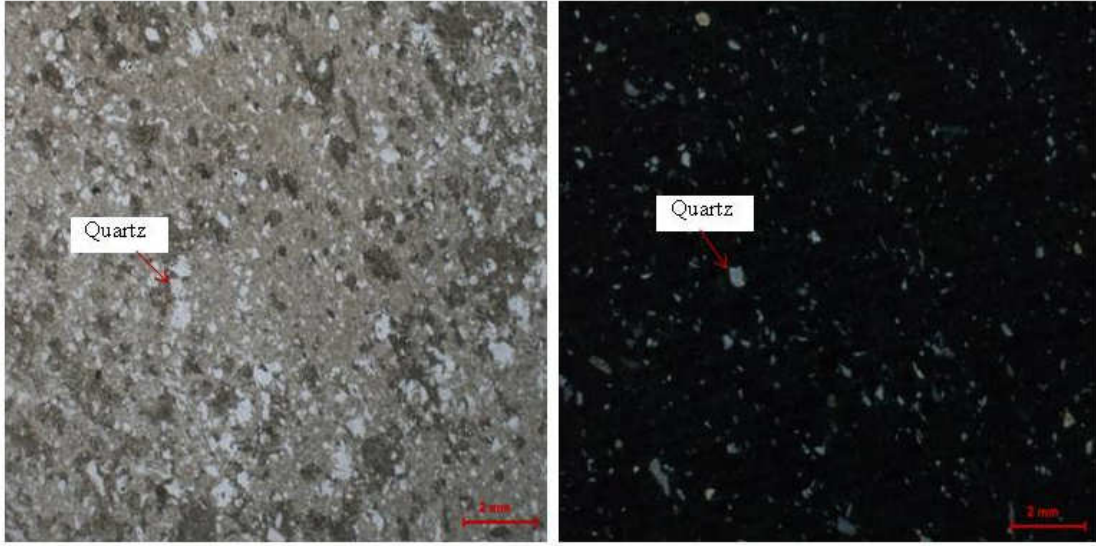


Şekil 5. Z-2 numunesine ait ince kesit görüntüsü a) Tek nikol b) Çift nikol

- Z-3 numunesinde ise zeolit grubu mineral (höylandit-clinoptiolite, çok az analsim), feldspat grubu mineral, çok az mika grubu mineral, çok az smektit grubu minerali, çok az amfibol mineral, çok az kuvars, çok az kalsit, çok az opal.jips?, amorf malzeme tespit edilmiştir (Şekil 6 ve Şekil 7).



Şekil 6. Z-3 numunesi X-Ray difraktometre paterni.

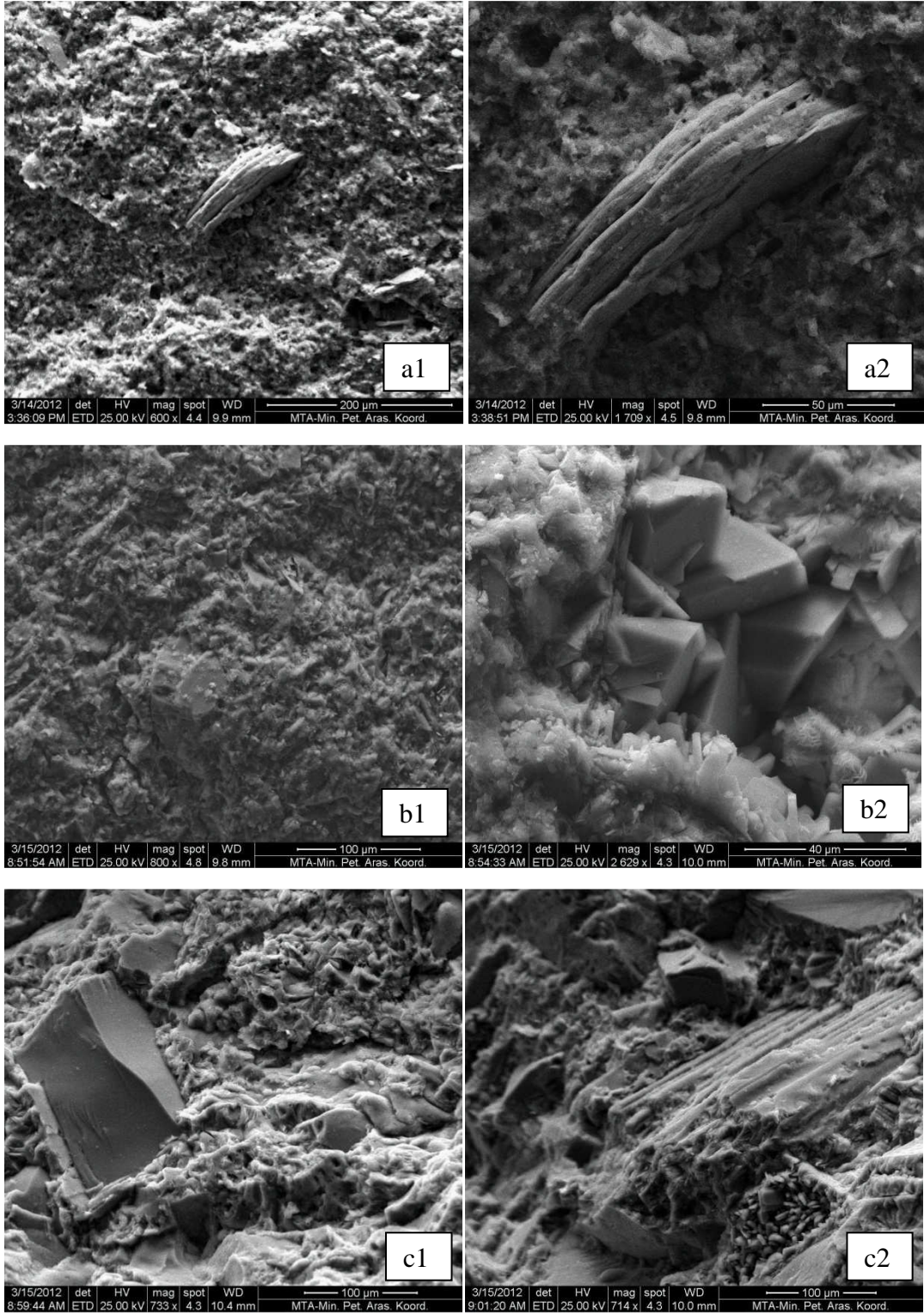


(a)

(b)

Şekil 7. Z-3 numunesine ait ince kesit görüntüsü a) Tek nikol b) Çift nikol.

Zeolit numunelerinin morfolojik özelliklerinin belirlenmesi için yapılan elektronmikroskop (SEM) görüntüleri Şekil 8' de verilmiştir. Klinoptilolit genel olarak yığınlar halinde kristal bir yapı ve az miktarda amorf yapı ile birlikte heterojen bir yapı gösterdiği belirlenmiştir. Şekil 8' de gösterilen SEM görüntülerinde Z-1 ve Z-3 numunelerinde zeolit minerallerinin yapraksı formda olduğu gözlenirken, Z-2 numunesinde ise kübik yapı tanelere rastlanmaktadır.



Şekil 8. Zeolit minerallerinin SEM görüntüleri a1-a2) Z-1 b1-b2) Z-2 c1-c2)Z-3.

### 3.2. Fiziksel ve kimyasal tanımlama

Zeolit numunelerinin standartlara uygun bir şekilde yapılmış olan fiziksel özellikleri Tablo 2'de verilmiştir.

Z-1, Z-2 ve Z-3 numunelerinin yağ emme değerleri sırasıyla 45 ml/100g, 49 ml/100g ve 55 ml/100g olup Z-3 numunesinin diğer numunelere göre gözenekli yapısının fazla olması nedeniyle yağ emme değerinin daha fazla olduğu görülmektedir (Tablo 2).

Tablo 2' den görüleceği üzere Z-1, Z-2 ve Z-3 numunelerinin yüzde beyazlık analizi sonucunda; numuneler sırasıyla % 77,55, % 71,17 ve % 77,58 beyazlığa sahiptir. L\*,a\*, b\* sonuçlarına bakıldığında; b\* değerlerinde görüleceği üzere sarı ve mavi renk aralığında oluşan renklemenin numunenin içerisindeki safsızlıklardan kaynaklandığı düşünülmektedir. Z-3 numunesinin diğer numunelere nazaran daha beyaz olduğu tespit edilmiştir.

Tablo 2. Numunelerin fiziksel özellikleri.

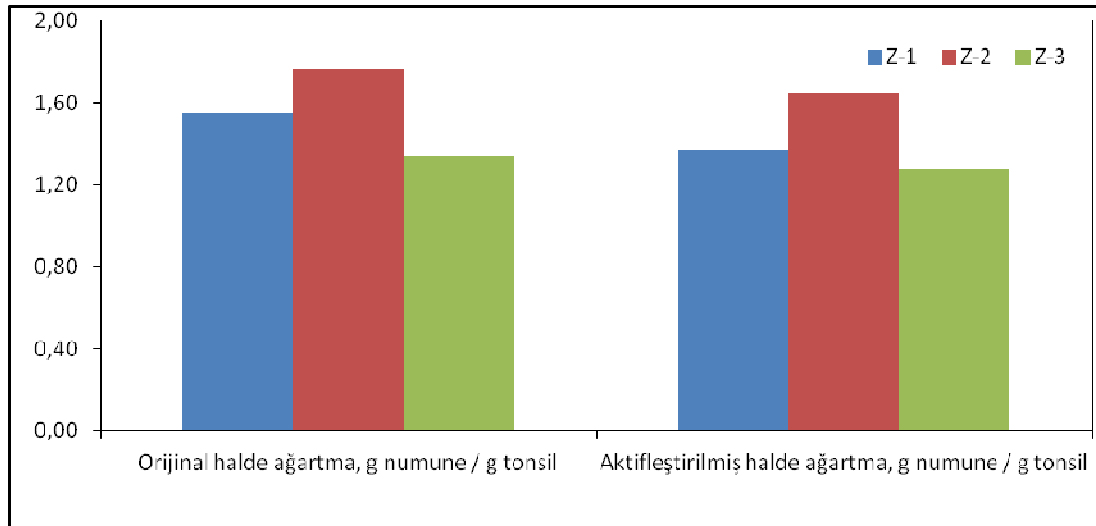
Numune İşareti	Z-1	Z-2	Z-3
Yağ Emme Değerleri (ml/100g)	45	49	55
% Beyazlık	77,55	71,17	77,58
L	90,57	87,56	90,58
a	-0,73	-2,37	-1,52
b	5,68	9,35	8,09
Orijinal halde ağartma. g numune / g tonsil	1,55	1,77	1,34
Aktifleştirilmiş halde ağartma. g numune / g tonsil	1,37	1,65	1,28

L\*: beyaz renk değeri

a\*: 0'dan +100'e kırmızı; 0'dan -100'e yeşil renk değerini

b\*: 0'dan +100'e sarı; 0'dan -100'e mavi renk değeri

Z-1, Z-2 ve Z-3 numunelerinin orijinal halde ve aktif halde ağartma yetenekleri değerlendirildiğinde sırasıyla Z-2 > Z-1 > Z-3 olduğu görülmektedir (Tablo 2, Şekil 9).



Şekil 9. Orijinal halde ağartma ve aktifleştirilmiş halde ağartmayı gösteren diyagram.

Zeolit numunelerinin kimyasal analizleri sonuçları Tablo 3.'de verilmiştir. Z-1, Z-2 ve Z-3 numunelerin SiO<sub>2</sub> içeriği sırasıyla % 70,9, % 69,3 ve % 71,4; Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> içeriği sırasıyla % 11,7, % 10,5 ve % 10,9 ve Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> içeriği sırasıyla % 1,1, % 2,1 ve % 1,1 arasında değişmektedir.

Tablo 3. Numunelerin kimyasal analiz sonuçları.

Numune	Analiz / Test Sonuçları (%)		
	Z-1	Z-2	Z-3
Na <sub>2</sub> O	0.2	0.1	0.5
MgO	1.1	1.4	0.9
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	11.7	10.5	10.9
SiO <sub>2</sub>	70.9	69.3	71.4
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	<0.1	<0.1	<0.1
K <sub>2</sub> O	4.4	2.3	4
CaO	2.6	3.3	2.6
TiO <sub>2</sub>	0.1	0.1	0.1
MnO	<0.1	<0.1	<0.1
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.1	2.1	1.1
A.Za. (1050°C)	7.45	9.45	8.35

### 3.3. Kullanım sektörüne uygunluğunun araştırılması

#### Seramik Ön Teknolojik İncelemeleri

Pişme durumu ve renkleri göz önüne alınarak yapılan incelemeye göre; Z-3 teknoloji numaralı numunenin pişme rengi 1150°C' de krem ve 1300°C' de yeşilimsi açık kahverengi olduğundan numunenin seramik sanayi açısından yardımcı mineral olarak kullanımında sorun teşkil etmez. Ancak 1300 °C de pişme sonucunda numunenin pişme küçülmesi fazladır. Genel olarak seramiklerde pişme küçülmesi değerlerinin düşük olması ve pişme renginin beyaza yakın olması istenmektedir. Bununla birlikte pişme küçülmesi değerleri göz önünde bulundurularak, kullanılması öngörülen sektörlerde uygun sıcaklıklarda farklı reçetelerde numunenin yardımcı mineral olarak kullanımı, üretim alanında denenebilir. Z-2 teknoloji numaralı numune için de rengi göz önünde bulundurulmak kaydıyla yukarıda bahsedilen yorumların aynen geçerli olduğu söylenebilir. Z-1 teknoloji numaralı numunelerin ise seramik sanayinde kullanıma uygun olduğu düşünülmektedir. Tablo 4'te numunelerin seramik ön teknolojik inceleme sonuçları verilmektedir.

Tablo 4 Numunelerin seramik ön teknolojik incelemeleri.

Numune İşareti	Z-1	Z-2	Z-3
<b>Orijinal Rengi ve Durumu</b>	Yeşilimsi krem irili ufaklı parçalar halinde	Benekli yeşilimsi krem irili ufaklı parçalar halinde	Yeşilimsi krem irili ufaklı parçalar halinde
<b>Suda Dağılma</b>	Var (Az)	Var (Az)	Var
<b>Elle Plastiklik</b>	Plastik	Az plastik	Az plastik
<b>Seyreltik asitle reaksiyon</b>	Yok	Yok	Yok
<b>Pişme 1150 santigrat derece</b>	Erime başlangıcı, koyu kahverengi	Sinter, açık koyulu pembemsi kahverengi	Pişme, krem rengi
<b>Pişme 1300 santigrat derece</b>	Erime, yeşilimsi açık kahverengi	Erime, yeşilimsi açık kahverengi	Erime, yeşilimsi grimsi açık kahverengi

*Kedi Kumu Olarak İncelemeleri*

Kedi kumu olarak kullanılacak ürünün standartlarında genel olarak; ürünün beyazlığı, su emme değerinin yüksek olması ve düşük birim hacim ağırlığa sahip olması istenir. Bunların dışında, mineralojik analizlerle asbest, zeolit ve kristobalit oranlarının Dünya Sağlık Teşkilatı ve ülke normlarına uygun ve altında olması istenir. Özellikle ABD'ye yapılacak tüm maden ihracatlarında bu değer % 0,5 gibi düşük değerde olması istenmektedir [8].

Kedi kumu olarak kullanılabilir numunelerin incelenmesinde ön şart, çamurlaşmanın belirlenmesidir [9]. Z-1, Z-2 ve Z-3 numuneleri için çamurlaşma ve yumuşama testleri neticesinde çamurlaşma olmadığı belirlenmiştir. Bu duruma istinaden su emme testi yapılmıştır. Kedi kumu ürün standartlarında absorpsiyon özelliğinin %75 - 100 arasında olması istenilmektedir [8,9]. Bu duruma istinaden Z-1, Z-2 ve Z-3 numunelerinin su emme değerlerinin düşük olması sebebiyle numunelerin absorblama yeteneği daha yüksek malzemelerle belli oranlarda karıştırılarak kullanılabilirliği düşünülmektedir. Tablo-5'te numunelerin kedi kumu olarak inceleme sonuçları verilmiştir.

Tablo 5. Numunelerin kedi kumu olarak incelemeleri.

Numune İşareti	Z-1	Z-2	Z-3
Su emme (absorpsiyon) kapasitesi, %	40	45	44
Çamurlaşma (Mudding Down) ve yumuşama özelliği	Çamurlaşma ve yumuşama yok	Çamurlaşma ve yumuşama yok	Çamurlaşma ve yumuşama yok

**4. Sonuçlar**

Bu çalışmaya konu olan Balıkesir-Bigadiç yöresinden alınan Z-1, Z-2 ve Z-3 numuneleri üzerinde mineralojik ve morfolojik tanımlama, fiziksel ve kimyasal özelliklerinin belirlenmesine yönelik testler yapılmıştır. Mineralojik ve morfolojik tanımlama testleri için yapılan XRD, ince kesit ve SEM analizleri neticesinde genel olarak zeolit numunelerinde höylendit ve clinoptiolite türü zeolit mineralleri gözlenmiş olup bu minerallerin yığınlar halinde kristal bir yapı ve az miktarda amorf yapı ile birlikte heterojen bir yapı gösterdiği tespit edilmiştir. Fiziksel ve kimyasal özellikleri incelendiğinde numunelerin gözenekli bir yapıya sahip olmasından dolayı yağ emme kapasitelerinin, beyazlık oranlarının ve SiO<sub>2</sub> içeriklerinin yüksek olduğu tespit edilmiştir. Kullanım sektörüne uygunluğunun araştırılması için yapılan seramik öne teknoloji incelemelerinde, seramik sanayi sektöründe yardımcı mineral olarak kullanımının Z-3 ve Z-2 numuneleri için uygun olduğu; fakat Z-1 numunesinin ise uygun olmadığı belirlenmiştir. Kedi kumu olarak kullanılabilirliğinin incelenmesi neticesinde ise Z-1, Z-2 ve Z-3 numunelerinin su emme kabiliyetinin düşük olması sebebiyle numunelerin absorblama yeteneği daha yüksek malzemelerle belli oranlarda karıştırılarak kullanılabilirliği düşünülmektedir.

## Kaynaklar

- [1] Esenli, F., Türkiye’de doğal zeolit rezervleri, madenciliği, üretim ve pazarlama durumu, **Tübitak Ulusal Doğal Zeolitler Sempozyumu**, TÜBİTAK-MAM, 24 Haziran 2002, Gebze, Kocaeli,1-10, (2002).
- [2] Soyulu, M. ve Gökkuş, Ö., Türkiye'deki doğal zeolitler ve iyon değişimi uygulamaları, **Ömer Halisdemir Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi**, 6(1), 11-20, (2017).
- [3] Baran, E., Tekli ve ikili sistemde zeolit yüzeyine malachite green ve rhodamine B'nin adsorpsiyonunun araştırılması, Yüksek Lisans Tezi, Kilis 7 Aralık Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kilis, (2012).
- [4] GMKA, 2011. Balıkesir ili maden potansiyeline bir bakış, Güney Marmara Kalkınma Ajansı, <https://www.gmka.gov.tr/dokumanlar/yayinlar/GMKA-Balikesir-MadenPotansiyeline-Bir-Bakis.pdf>, (08.12.2017).
- [5] Baysal. O. ve diğer., Bigadiç Borat Havzası jeolojisi ve ekonomik potansiyelinin tespit edilmesi projesi. Hacettepe Üniversitesi Yer Bilimleri Uygulama ve Araştırma Merkezi, Proje Kodu YUVAM/84/3, Ankara, (1985).
- [6] Köktürk, U., Zeolit madenciliği ve çevre sağlığına etkileri, **Endüstriyel Hammaddeler Sempozyumu**, 21-22 Nisan, DEU Üniversitesi, İzmir, (1995).
- [7] <http://www.gordeszeolite.com/zeolit-klinoptilolit>, (08.12.2017).
- [8] DPT, Endüstriyel hammaddeler alt komisyonu genel endüstri mineralleri-II (Mika-Zeolit-Lületaşı) çalışma grubu raporu, **Sekizinci Beş Yıllık Kalkınma Planı**, Ankara, (2001).
- [9] Sabah, E. ve Çelik, M.S., Sepiyolit: özellikleri ve kullanım alanları, **3.Endüstriyel Hammaddeler Sempozyumu**, 14-15 Ekim, İzmir, Türkiye, (1999).



# Yarı katı şekillendirilmiş AlSi12 alüminyum alaşımında Ag ilavesinin mikroyapıya etkisinin incelenmesi

Adnan TÜRKER<sup>1,\*</sup>, Nurşen SAKLAKOĞLU<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Milli Savunma Üniversitesi Kara Astsb.MYO Makina Böl., Çayırhisar, Balıkesir

<sup>2</sup>Celal Bayar Üniversitesi Makina Müh. Böl., Muradiye Kampüsü, Manisa

Geliş Tarihi (Recived Date): 06.09.2017

Kabul Tarihi (Accepted Date): 07.02.2018

## Özet

*Bu çalışmanın temel amacı yarı katı halde şekillendirilmiş AlSi12 alaşımına eser miktarda Ag elementi ilavesinin malzemenin mikroyapısına ve mekanik özelliklerine etkilerini ortaya koymaktır. Yarı katı halde şekillendirmenin intermetalik morfolojisi, Si oluşumu ve küresel  $\alpha$ -Al morfolojileri üzerinde önemli bir etkiye sahip olduğu sonucuna varılmıştır. Intermetalikler yarı katı halde şekillendirme esnasında kırılmaktadır. Ayrık Si partikülleri hem yarı katı hem de tiksö şekillendirmede gözlenmiştir ve mekanik özelliklere önemli katkısı olmuştur.*

**Anahtar kelimeler:** AlSi alaşımları, intermetalik fazlar, mekanik özellikler, Ag ilavesi, yarı katı şekillendirme.

## Investigation of microstructure effect of Ag addition in Thixo forming AlSi12 aluminum alloy

### Abstract

*The main objective of this study is to reveal the effect of the Thixo process on the microstructure and mechanical properties of the AlSi12 alloy with trace amounts of silver. It is concluded that Thixo has an important effect on the morphology of intermetallics and Si formation, as well as globular  $\alpha$ -Al morphology. The intermetallics have been fractured during thixo. It is believed that the fine distribution of the intermetallics is one mechanism for the improved mechanical properties of Thixo*

\* Adnan TÜRKER, adnanturker2002@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0003-3959-761X>  
Nurşen SAKLAKOĞLU, nsaklakoglu@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0002-6651-7542>

*alloys. The discrete Si particles have been observed during both isothermal heating and Thixo and have an important effect on mechanical properties.*

**Keywords:** *AlSi alloys, intermetallic phases, mechanical properties, Ag addition, thixo forming.*

## 1. Giriş

Yarı katı halde şekillendirme (Semisolid forming-SSF) metallerin solidüs ve likidüs sıcaklıkları arasında şekillendirilmesi yöntemidir [1,2]. Bu yöntem döküm ve dövme proseslerinin avantajlarını bir araya toplamasıyla bilinmektedir [3,4]. Yarı katı halden katılaşma, tamamen sıvıdan katılaşmaya göre düşük çekme, şeklin net oluşması, prosesin hızlı olması gibi avantajlara sahiptir [5]. Yarı katı halde şekillendirme intermetalik fazların morfolojisini, birincil fazların şekillerini ve boyutlarını etkileyebilmektedir. Bu, poroziteyi ve diğer döküm hatalarını düşürebilmektedir. Böylece alaşımın mekanik özellikleri geliştirilebilmektedir [6]. Tikso şekillendirme (thixofforming), tikso dövme (thixoforging), tikso döküm (thixocasting) gibi farklı uygulamaları bulunan bu yöntemde ortak nokta parçanın bu yöntemle şekillendirilebilmesi için küresel tane yapısına sahip olması gerekliliğidir. Küresel tane yapısı dendritik yapıya göre akışkanlığa daha az direnç göstermektedir. Eğimli soğutma plakasından döküm yöntemi yarı katı halde şekillendirilecek numuneyi üretmek için kullanılan çok basit bir yöntemdir. Soğutulan eğimli bir plaka boyunca döküm yapıldığında, dendritik yapının dejenere olduğu, yarı katı aralığa ısıtılma esnasında tanelerin küreselleştiği ve böylece yarı katı şekillendirmeye uygun hale geldiği bilinmektedir [7,8].

Malzeme özellikleri eğimli plakadan döküm parametreleri (soğutma gücü, eğim açısı vs), yarı katı aralık için sıcaklık ve bekleme süresi ile şekillendirme kuvveti gibi pek çok faktöre bağlıdır. Bunların dışında şekillendirme süresince malzemede oluşan intermetalik fazların şekli ve dağılımı da önemli etkiye sahiptir [9].

3000 serisi alüminyum alaşımları yaygın olarak inşaat, mühendislik uygulamaları, ulaşım, havacılık ve otomotiv sektöründe kullanılmaktadır. Son yıllarda, düşük yoğunluk ve makul sertliklere ulaşmak amacı ile matriks yapıya eser miktarda (mikro alaşım) Sn, In, Cd ve Ag ilavesi araştırmaları yapılmaktadır [10]. Alaşımın kompozisyonuna ve katılaşma koşullarına bağlı olarak katılaşma esnasında geniş aralıkta intermetalik fazlar oluşabilmektedir. Literatürde intermetalik partikül karakterizasyonu yanı sıra alaşım kimyasal kompozisyonunun optimizasyonuna yönelik de bir çok çalışma bulunmaktadır “[11-15]. Ancak çok az çalışmada intermetaliklerin yarı katı şekillendirme esnasındaki davranışı araştırılmıştır. S.G.Shabestari ve M.Ghanbari Al-8Si-3Cu-4Fe-2Mn alaşımında yarı katı şekillendirme esnasında Fe-esaslı intermetaliklerin ortalama çaplarının azaldığı ve daha iyi bir dağılım meydana geldiğini ve bunun sonucunda mekanik özelliklerin iyileştiğini vurgulamaktadırlar [16]. S.G. Irizalp ve N. Saklakoglu A380 alüminyum alaşımında  $\alpha$ -Al<sub>15</sub>Si<sub>2</sub>(Fe,Mn)<sub>3</sub> intermetalik partikülünün döküm prosesinde çin-yazısı formunda oluştuğunu tikso şekillendirmede ise polihedral morfolojiye dönüştüğünü göstermiştir [17]. E.M. Elgallad ve ark. Al- % 2.0 Cu- % 1.0 Si- % 0.4 Mg alaşımına Sr, TiB<sub>2</sub>, Zr, Ag, Fe, Mn, Sn ve Bi ilavesinin döküm ve ısıtılma işlemdeki etkilerini araştırmıştır [18]. Daha önceki çalışmalarımızda alüminyum alaşımına Sn, In, Cd ve Ag elementlerin eser miktarlarda

ilavesinin yaşlanma prosesinde önemli etkilere sebep olduğunu bunlardan mekanik özelliklerde en önemli iyileşmenin Ag elementi ilavesinde sağlandığı gözlenmiştir [19].

Bu çalışmada eser miktarda Ag ilavesinin AlSi12 alüminyum alaşımının tikso şekillendirilebilirliğine, tane yapısına, intermetalik morfolojisine ve mekanik özelliklere etkileri araştırılmıştır.

## 2. Deneysel çalışmalar

### 2.1. Malzeme

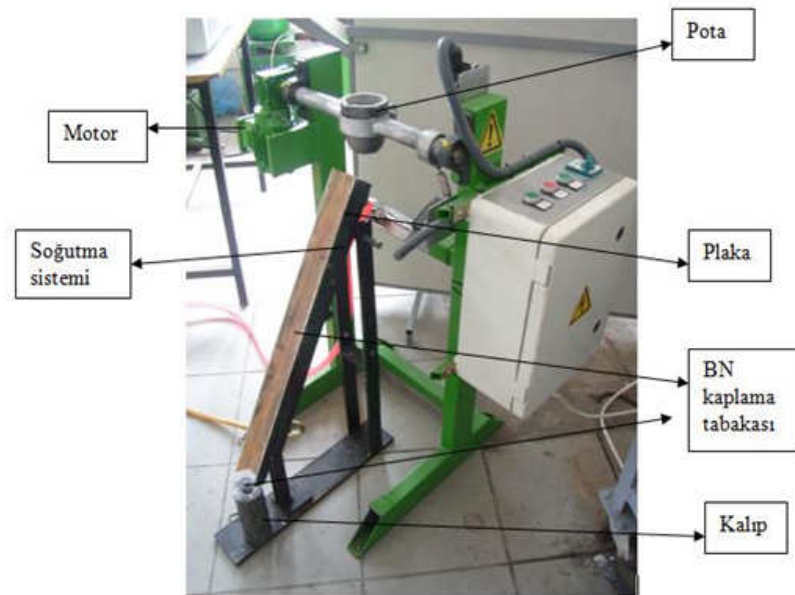
Bu çalışmada kullanılan alaşımın kimyasal kompozisyonu Tablo 1 de gösterilmiştir.

Tablo 1. AlSi12 alaşımının kimyasal kompozisyonu (Kütlece %).

Al	Si	Mg	Fe	Ti	Mn	Sb	Ni	Zn
87.73	11.70	0.16	0.15	0.10	0.05	0.02	0.01	0.07

### 2.2. Numune hazırlama

Alüminyum alaşımı elektrik direnç fırınında ergitilmiştir. Dökümden önce flux ilave edilmiştir. Gaz ve istenmeyen artık maddeler uzaklaştırılmış, daha sonra 270.242 g AlSi12 alaşımına 0.540 g Ag ilave edilmiştir. Alaşımın kompozisyonunun tamamen homojen olabilmesi için 750 °C sıcaklıkta 10 dakika bekletilmiştir. Eğimli soğutma plakasından döküm düzeneği için numuneye açılan 3 mm çapında ve 3 mm derinliğinde bir deliğe yerleştirilen dijital bir göstereye bağlı olan prob (K tipi termokopul) yardımı ile sıcaklık kontrolü sağlanmıştır. Eğimli soğutma plakasından döküm parametreleri Şekil 1’de gösterilmiştir. Kalıp 200 °C’de ön ısıtmada tutulmaktadır. Ergiyiğin ısı 650 °C’ye soğutulmuş sonra eğimli soğutma plakasına dökülerek buradan kalıba akmıştır (Şekil 1).



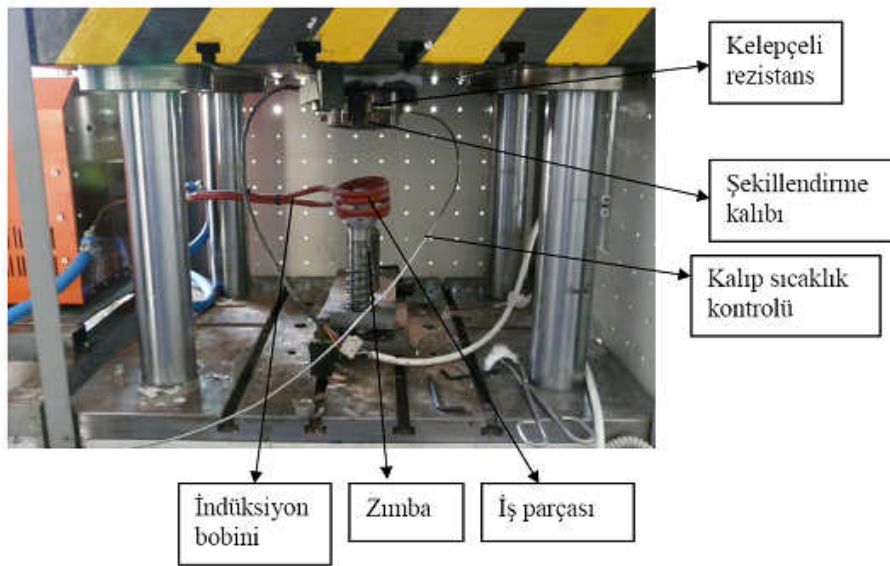
Şekil 1. Çalışmada kullanılan eğimli soğutma plaka düzeneği.

Eğimli soğutma plakasından döküm için kullanılan parametreler Tablo 2’de gösterilmiştir.

Tablo 2. Eğimli soğutma plakası deney düzeneği parametreleri.

Plaka malzemesi	1.2344
Plaka kaplama malzemesi	Bor nitrür (BN)
Plaka eğim açısı	60°
Plaka döküm uzunluğu	350 mm.
Döküm sıcaklığı	650 °C

Yarı katı halde şekillendirme aparatları ve deneysel koşulları Şekil 2 ve Tablo 3’de gösterilmiştir.



Şekil 2. Çalışmada kullanılan yarı katı şekillendirme düzeneği.

Tablo 3. Yarı katı şekillendirme ünitesinin özellikleri.

Şekillendirme ünitesinin boyutları	57 x 72 x 195 mm
Maksimum yük	20 ton-kuvvet
Maksimum hız	250 mm/s
Strok	400 mm

Bu çalışmada iki farklı uygulama yapılmıştır:

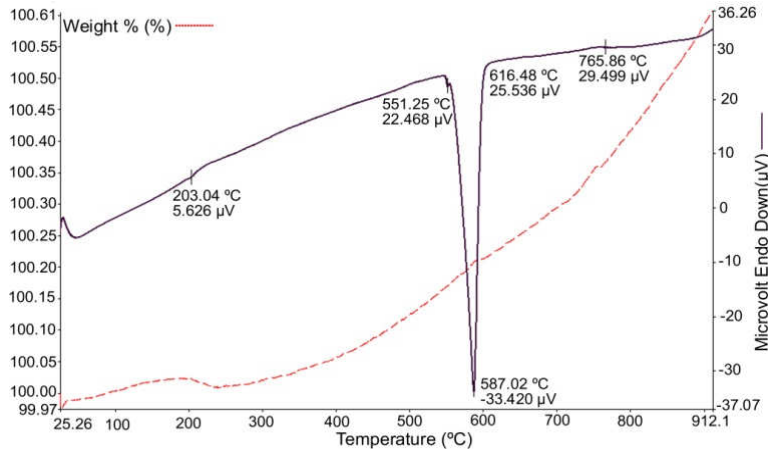
(i) Yarı katı aralığa ısıtma ve bu haldeki mikroyapıyı incelemek üzere hızlı soğutma (gösterimi ‘YARI-KATI’),

(ii) Yarı katı aralığa ısıtma, basınç uygulayarak numunenin şekillendirilmesi sonra yarı katı şekillendirilebilirliğinin araştırılması için yavaşça soğutma (gösterimi ‘TİKSO FORMİNG’).

Hem YARI-KATI hem TİKSO FORMİNG numuneler üretildikten sonra metalografik ve mekanik özellikleri araştırılmıştır. Numunelerin yüzeyleri zımparalama, parlatma prosedürleri kullanılarak ve keller çözeltisi ile dağlanarak hazırlanmıştır. (50 ml H<sub>2</sub>O içine % 0,5 HF). Alaşımın mikroyapısının araştırılması NIKON 300 optik mikroskobu

kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Numunelerin morfolojisi HITACHI S-3400 taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile belirlenmiştir. İntermetaliklerin kimyasal kompozisyonu SEM ve Thermo Noran programı ile bağlantılı EDS ile belirlenmiştir. Mikrosertlik testleri Metkon metallography MH-6 mikrosertlik ölçüm cihazı ile 40X büyütmede, 25 gr yük, 5 saniye (dwell dell) uygulanarak yapılmıştır. Mikrosertlik deneyi silisyum hegzagonalları şekillendirilmiş numunelerde gözüktüğü için şekillendirilmiş ve %0,2 Ag ilaveli şekillendirilmiş numunelerde yapılmıştır. 8 mm yükseklikte, 15 mm çapta numuneler hazırlanmış ve bunlar üzerinde sertlik ölçümleri yapılmıştır. ImageJ 1.44 programı kullanılarak tane ve küresellik ölçümü yapılmıştır.

Optimum yarı-katı sıcaklığın tahmini için diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC) değerleri kullanılmıştır. Likidüs ve solidüs sıcaklıklarının 551 °C ve 616 °C aralığında olduğu DSC ile tespit edilmiştir (Şekil 3). Hem DSC sonuçları ve hem deneysel tecrübelerimiz AlSi12 alaşımı için en iyi yarı katı sıcaklığın 572 °C olduğunu göstermiştir. Eğimli soğutma plakasından döküm yapmak üzere döküm sıcaklık aralığı, deneysel tecrübelerimizi de kullanarak 645 °C – 655 °C arasında seçilmiştir.



Şekil 3. Ergiyikten soğumaya kadar ki aşamada kaydedilen AlSi12 alaşımının DSC eğrisi.

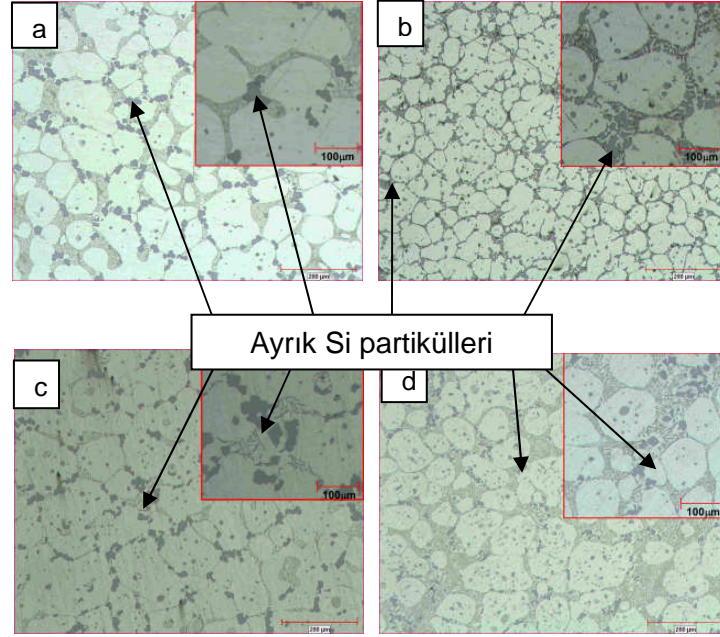
### 3. Sonuçlar ve tartışma

#### 3.1. Mikro yapı ve tane analizi

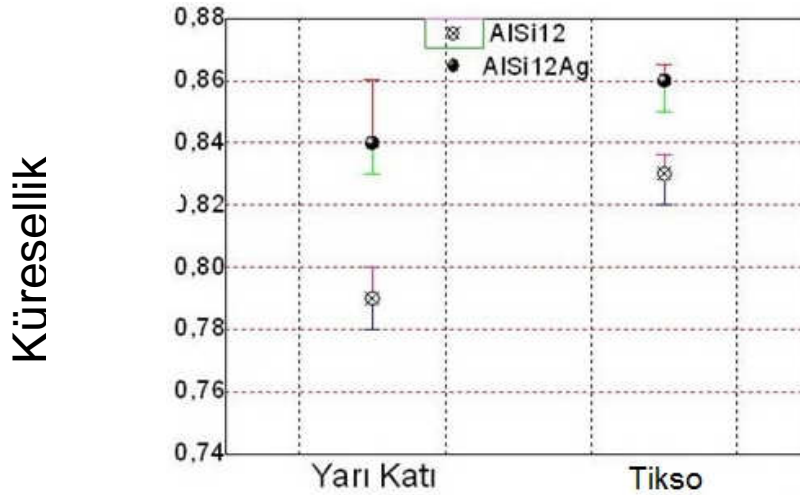
Şekil 4(a), (b) (c) ve (d) YARI-KATI ve TIKSO FORMİNG numunelerin mikroyapısını göstermektedir. Şekil 4(a) da yarı-katı numunenin içyapısında ötektik fazla çevrelenmiş tipik küresel yapı görülmektedir. Ag ilavesi sonucu tane boyutu incelmıştır (Şekil 4 b). Yarı katı şekillendirme ile numune yavaşça soğuduğu için tane boyutları artmıştır. Yarı katı halde şekillendirilmiş numunelerin (TIKSO FORMİNG) mikro yapıları Şekil 4(c) ve Şekil 4(d) de gösterilmiştir. Dikkat çekici sonuçlardan biri; ‘ayrık Si partikülleri’ diye adlandırılan Si ötektiklerinin yarı katı şekillendirmeden sonra daha ince bir formda oluşmasıdır. AlSi12 alaşımına Ag ilavesinin ayrık silisyum partiküllerinin boyutunu küçülttüğü ve sayısını artırdığı Şekil 4’ten anlaşılmaktadır. Yarı katı halde şekillendirme ayrık silisyum partiküllerinin incelmeye ve karışıp dağılmasına sebep olmuştur. Basınç uygulaması süresince, ergiyen ötektik bölge hareket ederken, ergimeyen ve ergiyik içinde askıda kalmış ayrık silisyum partikülleri toplanma eğilimindedirler

[5,20]. Yarı katı halde şekillendirme ayırık Si partiküllerini homojen bir şekilde dağıtmıştır (Şekil 4(c) ve (d)).

Bunun yanında, yarı katı halde şekillendirme esnasında uygulanan basınç ile tanelerin çarpıldığı ve sıvı fazın tanelerin arasında dolaşmasından dolayı  $\alpha$ -Al (~5%)'un küreselliğinin arttığı Şekil 5'te görülmektedir [21]. Ag ilavesi küreselliği artırmaktadır. Tanelerin küreselliği yarı katı halde şekillendirmeyi etkilemektedir. Küresellik ne kadar yüksek ise yarı katı şekillendirmenin başarısı o kadar artacaktır . [22,23,24,25].



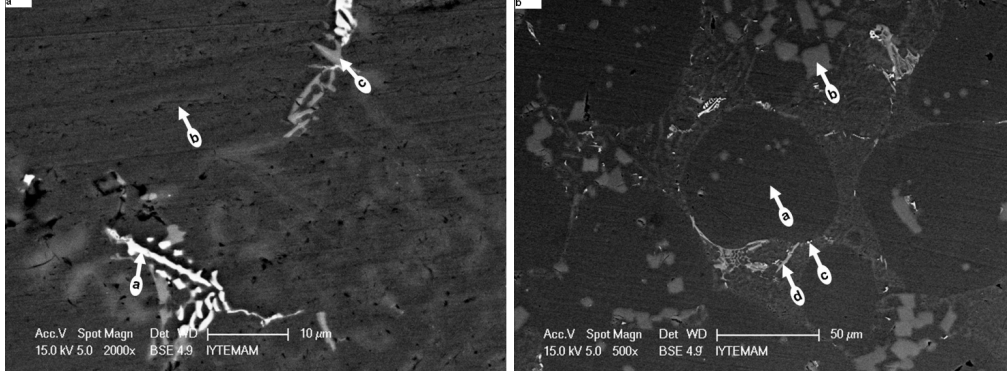
Şekil 4. Mikroyapılar : (a) AlSi12 alaşımının YARI-KATI numunesi , (b) AlSi12 alaşımının Ag ilaveli YARI-KATI numunesi, (c) AlSi12 alaşımının yarı katı şekillendirilmiş (TIKSO FORMİNG) numunesi, (d) AlSi12 alaşımının Ag ilaveli yarı katı şekillendirilmiş (TIKSO FORMİNG) numunesi.



Şekil 5. AlSi12 ve AlSi12Ag'ün YARI-KATI ve TIKSO FORMİNG durumdaki küresellik değerleri.

### 3.2. İntermetalik ve sertlik analizi

Şekil 6 ve Tablo 4,  $\alpha$ -Al matrisi, ayrı Si partikülleri ve bazı intermetaliklerin morfolojilerini ve EDS analizlerini göstermektedir. Buna göre, AlSi12 alaşımı içinde Fe-ce ve Si-ca zengin intermetaliklerin oluştuğu görülmektedir. Çalışmalarımızda bu intermetaliklerin  $\alpha$ -Al(FeMn)Si &  $\beta$ -Al5FeSi olduğu gözlenmiştir [26].

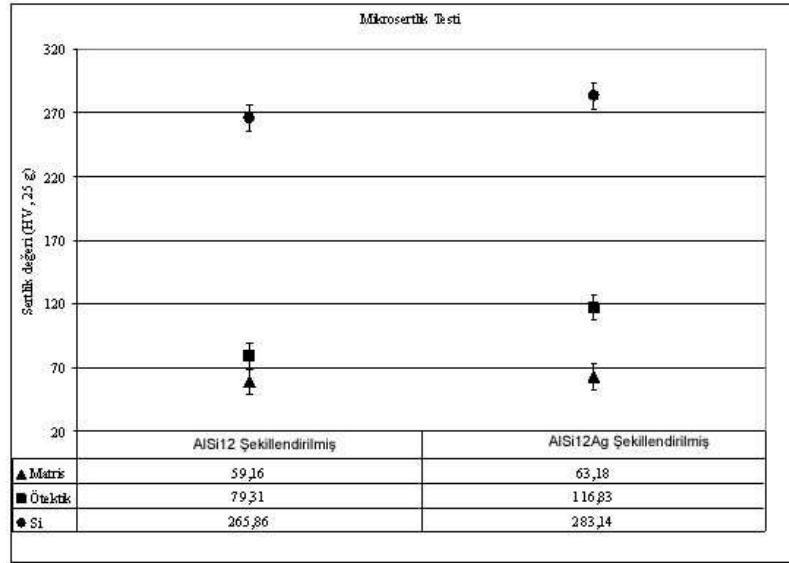


Şekil 6. (a) Yarı katı şekillendirilmiş AlSi12 içindeki intermetalikler, (b) Yarı katı şekillendirilmiş AlSi12Ag içindeki intermetalikler.

Tablo 4. Yarı katı halde şekillendirilmiş (TİKSO FORMİNG) AlSi12 ve AlSi12Ag'nin EDS sonuçları.

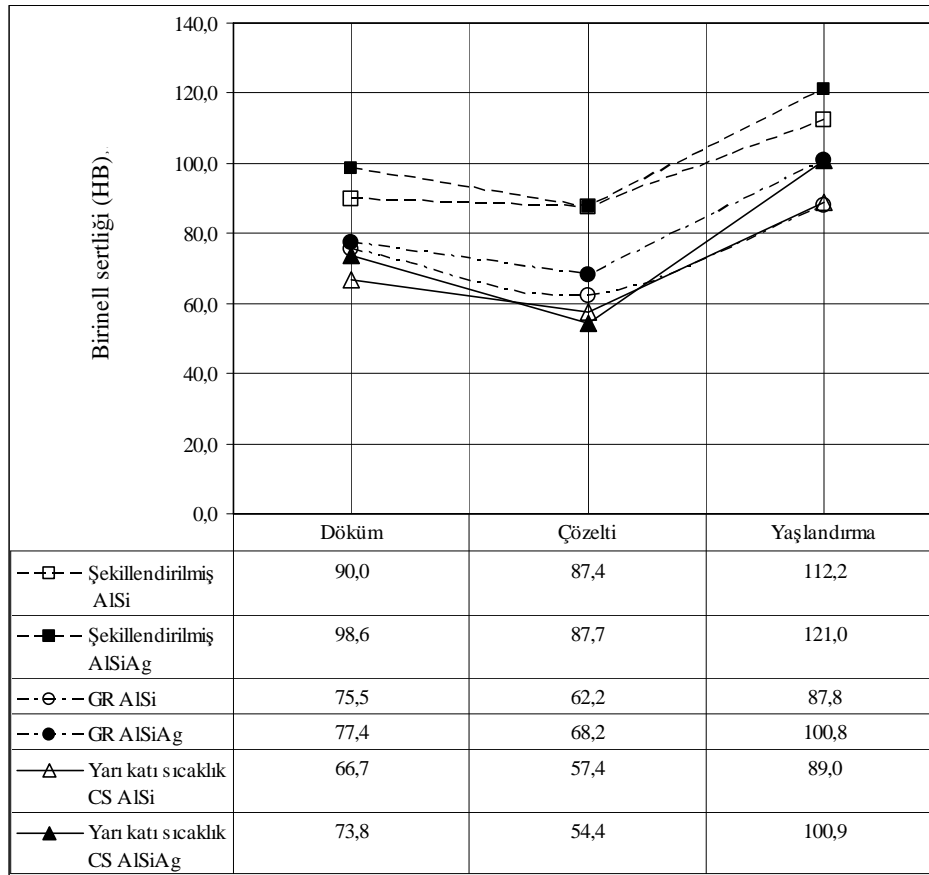
	Test yeri	Si	Fe	Mg	Mn	Ag	Al
AlSi12	a	-	-	1.17	-	-	98.83
	b	7.41	22.79	-	6.35	-	63.46
	c	19.31	8.42	10.46	-	-	
AlSi12Ag	a	1.63	-	-	-	7.23	91.14
	b	98.40	-	-	-	-	1.60
	c	10.53	12.65	1.87	4.23	3.88	66.84
	d	20.97	8.68	10.24	1.73	2.66	55.73

Yarı katı şekillendirmiş AlSi12 ve AlSi12Ag'nin mikrosertlik sonuçları Ag ilavesinin sertliği artırdığını ve ayrı Si partiküllerinin sertliğinin matris yapıdan 5 kat daha fazla olduğunu göstermiştir (Şekil 7). Yarı katı şekillendirmiş alaşım içindeki sert silikon partiküller intermetalikler gibi davranmaktadır [20].



Şekil 7. Yarı katı şekillendirmiş (TİKSO FORMİNG) AISi12 ve AISi12Ag (TİKSO FORMİNG) alaşımında görülen çeşitli fazların sertlik değerleri.

Genel sertliği önemli derecede artırmaktadır. Yarı katı halde şekillendirme prosesi sertlik üzerinde Ag ilavesinden daha iyi bir etkiye sahiptir (Şekil 8).



Şekil 8. Yarı katı şekillendirmiş (TİKSO FORMİNG), Graviti (GR) dökümü yapılmış ve Yarı katı sıcaklıkta bekletilip (CS) soğutulmuş AISi12 ve AISi12Ag alaşımlarının sertlik değerleri.



### 3.3. Sonuçlar

Çalışmanın sonuçları aşağıda özetlenmiştir:

- Hem yarı-katı aralığa ısıtılmış hem de yarı-katı aralıkta şekillendirilmiş numunelerde ayırık Si partikülleri oluşumu gözlenmiştir.
- AlSi12 alaşımına Ag ilavesi ile ayırık Si partikülleri artmış ve küçülmüştür.
- Yarı katı şekillendirme ayırık Si partiküllerinin incelmesine sebep olmuştur.
- Yarı katı şekillendirmeden sonra ayırık Si partikülleri toplanmaya meyillenmiş ve vizkozite düşmüştür.
- Hem yarı katı şekillendirme hem Ag ilavesi küreselliği daha çok artırmıştır.
- İntermetalikler kırılmaya ve küçülmeye maruz kalmıştır.
- Yarı katı şekillendirilmiş alaşımlarda intermetaliklerin iyi dağılımı alaşımın mekanik özelliklerine olumlu katkı sağlayacaktır.
- Yarı katı halde şekillendirme prosesi sertlik üzerinde Ag ilavesinden daha iyi bir etkiye sahiptir.
- Ayırık Si partikülleri matriksten yaklaşık 5 kat daha fazla sertliğe sahiptir.

### Kaynaklar

- [1] Bolouri, A. ve Kang, C.G., Characteristics of thixoformed A356 aluminum thin plates with microchannels, **Materials Characterization**, 82, 86–96, (2013).
- [2] Bolouri, A., Bae J.W. ve Kang C.G., Tensile properties and microstructural characteristics of indirect rheoformed A356 aluminum alloy. **Materials Science and Engineering A**, 562(1), 1-8, (2013).
- [3] Chung G.K., Chul K. J. ve Amir B., Semisolid forming of thin plates with microscale features , **Procedia Engineering**, 81, 63-73, (2014).
- [4] Kim, W.Y., Kang, C.G. ve Kim, B.M., The effect of the solid fraction on rheological behavior of wrought aluminium alloys in incremental compression experiments with a closed die, **Materials Science and Engineering A**, 44, 1-10, (2007).
- [5] Hekmat-Ardakan, A. ve Ajersch, F., Effect of isothermal ageing on the semi-solid microstructure of rheoprocessed and partially remelted of A390 alloy with 10% Mg addition, **Materials Characterization**, 61, 778–85, (2010).
- [6] Flemings, M.C., Behavior of metal alloys in the semi-solid state, **Metal. Trans. A**, 22A, 952-981, (1991).
- [7] Wang, J.J., Phillion, A.B. ve Lu, G.M., Development of a visco-plastic constitutive modeling for thixoforming of AA6061 in semi-solid state, **Journal of Alloys and Compounds**, 609, 290-295, (2014).
- [8] Zhang, L., Liu, Y.B., Cao, Z.Y., Zhang, Y.F. ve Zhang, Q.Q., Effects of isothermal process parameters on the microstructure of semisolid AZ91D alloy produced by SIMA, **Journal of Materials Processing Technology**, 209, 792-797, (2009).
- [9] Wang, S.C., Zhou, N., QI W.J. ve Zheng, K.H., Microstructure and mechanical properties of A356 aluminum alloy wheels prepared by thixo-forging combined with a low superheat casting process, **Trans. Nonferrous Met. Soc.**, 24, 2214-2219, (2014).
- [10] Banerjee, S., Robi, P.S., Srinivasan, A. ve Lakavath, P.K., Effect of trace additions of Sn on microstructure and mechanical properties of Al–Cu–Mg alloys. **Materials & Design**, 31(8), 4007-4015, (2010).

- [11] Mrówka-Nowotnik, G., Sieniawski, J. ve Wierzbińska, M.. Analysis of intermetallic particles in AlSi1MgMn aluminium alloys, **Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering** 20, 155-158, (2007).
- [12] Mrówka-Nowotnik, G., Sieniawski, J. ve Wierzbińska, M.. Intermetallic phase particles in 6082 aluminium alloy, **Archives of Materials Science and Engineering** 282, 69-76, (2007).
- [13] Wierzbińska, M. ve Mrówka-Nowotnik, G., Identification of phase composition of AlSi5Cu2Mg aluminium alloy in T6 condition, **Archives of Materials Science and Engineering**, 30(2), 85-88, (2008).
- [14] Zajac, B., Bengtsson, Ch. ve Jönsson,, Influence of cooling after homogenization and reheating to extrusion on extrudability and final properties of AA 6063 and AA 6082 alloys, **Materials Science Forum**, 396-402, 675-680 (2002).
- [15] Zhen, L. ve Kang, S.B., DSC analyses of the precipitation behavior of two Al-Mg-Si alloys naturally aged for different times. **Materials Letters**. 37, 349-353, (1998).
- [16] Shabestari, S.G. ve Ghanbari, M., Effect of plastic deformation and semisolid forming on iron–manganese rich intermetallics in Al–8Si–3Cu–4Fe–2Mn alloy. **Journal of Alloys and Compounds**, 508(2), 315-319, (2010).
- [17] Irizalp, S.G., Saklakoğlu, N., Effect of Fe-rich intermetallics on the microstructure and mechanical properties of thixoformed A380 aluminum alloy. **Engineering Science and Technology, an International Journal**, 17(2), 58-62, (2014).
- [18] Elgallad, E.M., Samuel, A.M., Samuel, F.H. ve Doty, H.W., Effects of additives on the microstructures and tensile properties of new Al-Cu based alloy intended for automotive castings. **AFS Transactions , American Foundry Society, Schaumburg IL USA**, 10-42, (2010).
- [19] Türker, A., ETİAL 171 Alaşımının yarı katı halde şekillendirilebilirliğine eser miktarda Ag ilavesinin etkisinin incelenmesi, **Celal Bayar Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Makine Mühendisliği**, Doktora Tezi, (2011).
- [20] Ittipon, D., Semi-solid processing of hypereutectic aluminum-silicon alloys, **Massachusetts Institute of Technology**, Mater Sci Eng, MIT, (1996).
- [21] Saklakoglu, N. ve Turker, A., Characterization of thixoformed AlSi12 alloy with the addition of trace amounts of silver, World Academy of Science, **Engineering and Technology International Journal of Aerospace and Mechanical Engineering**, 10(7), (2016).
- [22] Legoretta, E.C., Atkinson H.V. ve Jones H., Cooling slope casting to obtain thixotropic feedstock, **Proceedings of the 5th Decennial International Conference on Solidification Processing**, 23-25 July, Sheffield, UK. (2007).
- [23] Birol, Y., A357 thixoforming feedstock produced by cooling slope casting, **Journal of Materials Processing Technology**, 186, 94–101, (2007).
- [24] Haga, T. ve Kapranos, P., Simple rheocasting processes, **Journal of Materials Processing Technology**, 130–131, 594–598, (2002).
- [25] Haga, T. ve Suzuki, S., Casting of aluminium alloy ingots for thixoforming using a cooling slope, **Journal of Materials Processing Technology**, 118, 169–172, (2001).
- [26] Türker, A. ve Saklakoglu, N., The influence of Ag content on the microstructure and intermetallic phases of AlSi12 alloy, **International Journal of Cast Metals Research**, 129-133, (2013).

# Farklı puzolanların tekli, ikili ve üçlü çimentolu sistemleri içeren harç karışımlarının dayanımı ve geçirgenlik performansı açısından kıyaslanması

Ali MARDANI-AGHABAGLOU\*, Süleyman ÖZEN, Sultan Husein BAYQRA,  
Hassane Amidou OUEDRAOGO

Uludağ Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, İnşaat Mühendisliği Bölümü, Nilüfer-Bursa, Türkiye

Geliş Tarihi (Received Date): 05.10.2017  
Kabul Tarihi (Accepted Date): 02.04.2018

## Özet

*Bu çalışmada silis dumanı ve metakaolin kullanımının tekli, ikili ve üçlü çimentolu sistemleri içeren harç karışımlarının dayanımına, geçirgenlik özelliğine ve ultra ses geçiş hızına etkisi kıyaslamalı olarak incelenmiştir. Bu amaçla mineral katkı içermeyen kontrol karışımına ilaveten farklı oranlarda silis dumanı ve metakaolin çimento ile yer değiştirerek 3 seri karışım daha yapılmıştır. 1. ve 2. seride çimentonun %7,5'u ile ağırlıkça metakaolin ve silis dumanı yer değiştirmiştir. 3. seride ise çimentonun %7,5'u kadar hem metakaolin hem de silis dumanı kullanılarak toplamda %15 mineral katkı içeren karışım hazırlanmıştır. Tüm karışımlarda su/çimento oranı, kum/bağlayıcı oranı ve yayılma değeri sabit tutulmuştur. İstenilen yayılma değerini sağlamak için farklı oranlarda tek tip su azaltıcı katkı kullanılmıştır. Karışımların zamana bağlı yayılma değerleri, basınç ve eğilme dayanımları, su emme kapasiteleri ve ultra ses geçiş hızları belirlenmiştir. Deney sonuçlarına göre mineral katkı türünden bağımsız olarak mineral katkı kullanımı ile karışımların zamana bağlı yayılma, dayanım, geçirgenlik ve ultra ses geçiş hızı değerleri olumlu etkilenmiştir. Bu etki zamanla daha belirgin hale gelmiştir. İkili çimentolu sisteme sahip metakaolin içeren karışım erken yaşlarda diğer karışımlara göre daha iyi performans göstermiştir. Ancak 28 günden sonra hem metakaolin hem de silis dumanı içeren üçlü çimentolu sisteme sahip karışım en başarılı sonucu göstermiştir.*

**Anahtar Kelimeler:** Metakaolin, silis dumanı, harç karışımları, geçirgenlik özellikleri, ultrases geçiş hızı.

\* Ali MARDANI-AGHABAGLOU, alimardani@uludag.edu.tr, <https://orcid.org/0000-0003-0326-5015>  
Süleyman ÖZEN, sozen@uludag.edu.tr, <https://orcid.org/0000-0001-5522-427X>  
Sultan Husein BAYQRA, sultanhuseinbayqra@yahoo.com, <https://orcid.org/0000-0001-6889-2584>  
Hassane Amidou OUEDRAOGO, hassanoued@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0002-0378-3093>

## Comparison of different pozzolans from strength and permeability performance of mortar mixtures containing plain, binary and ternary cementitious systems view point

### Abstract

*In this study, the effect of silica fume and metakaolin on the strength, transport properties and ultrasonic pulse velocity of the mortar mixtures containing plain, binary and ternary cementitious systems were investigated comparatively. For this purpose, in addition to the control mixture containing no mineral admixture, three series of mixtures were produced by replacing silica fume and metakaolin with cement in different ratios. In the first and second series mixture, metakaolin and silica fume were used as 7.5wt% of the cement, respectively. In the third series, a mixture containing 15% of mineral admixture was prepared by replacing both silica fume and metakaolin with 7.5wt% of cement. In the all of mixture, the water/cement ratio, sand/binder ratio and flow values were kept constant. Water reducing admixture was used in different ratio for providing the desired flow values. The time-dependent flow value, compressive and flexural strengths, water absorption capacity and ultrasonic pulse velocity of the mixtures were determined. According to the test results, irrespective of utilization of mineral admixture, the time-dependent flow value, strength, permeability and ultrasonic pulse velocity of the mixtures were positively affected by using admixture. This effect was more pronounced by elapsing time. In the early ages, the metakaolin-bearing mixture with binary cementitious system showed better performance compare to the other mixtures. However, after 28 days, the mixture containing both metakaolin and silica fume with ternary cementitious system showed the most successful results.*

**Keywords:** Metakaolin, silica fume, mortar mixture, transport properties, ultrasonic pulse velocity.

### 1. Giriş

Bilindiği gibi puzolanlar doğal ve yapay olmak üzere iki farklı tipe ayrılır [1]. Doğal puzolanlar volkanik camlar ve tras gibi volkanik kökenli puzolanlar ve ısıl işlem görmüş killer ve şeyller olmak üzere iki gruba ayrılır [2]. Yapay puzolanlara silis dumanı, yüksek fırın cürufu, pirinç kabuğu, metakaolin ve uçucu kül gibi mineraller örnek verilebilir [3,4].

Silis dumanı, silis metal ve ferrosilis alaşım üretiminde yan ürün olarak açığa çıkmaktadır. %80-85 oranında amorf durumunda  $\text{SiO}_2$  içermektedir. Bu bağlamda yüksek derecelerde puzolanik özellik göstermekte, çimento ve beton üretiminde kullanımı uygundur [5-8]. Metakaolin ise yüksek sıcaklıklarda ( $650-850^\circ\text{C}$  arasında) saf ve rafine edilmiş kaolinit kilin kalsinasyonu sonucu üretilen bir üründür. İnce yapılıdır ve porselen üretiminde yaygın olarak kullanılmaktadır. Metakaolin de silis dumanında olduğu gibi amorf yapıda silis içermektedir [9]. Puzolanlar çimento hidrasyon reaksiyonları esnasında açığa çıkan  $\text{CaOH}_2$  ile hızlı bir şekilde reaksiyona girerek bağlayıcı özelliğe sahip C-S-H jellerini oluşturup mikro yapının gelişmesini sağlamaktadır [10]. Bazı araştırmacılara göre karışımlarda çimentonun metakaolin ile

yer değiştirmesi hem betonun basınç dayanımını hem de durabilite performansını artırmaktadır [11,12]. Özellikle hidrasyonun erken zamanlarında betonun basınç dayanımını 28 günden önce kontrol karışımına göre daha yüksek oranda artırmaktadır [13]. Bu durum metakaolinin inceliğinden kaynaklanmaktadır. Çimento ve puzolan malzemeler inceliğine bağlı olarak büyük ölçüde su ile reaksiyona girmektedir. Malzemelerdeki inceliğin artmasıyla yüzey alanı artmasına bağlı olarak reaksiyon kinetikleride artmaktadır. Puzolanik reaksiyon sonucu oluşan ürünler hamurun daha yoğun olmasını sağlayarak çimento parçacıkları arasındaki boşlukları azaltmaktadır. Böylece erken yaş dayanımlarında gelişmeler meydana gelmektedir [2,14]. Mineral katkıların karışımlarda çimento yerine kullanılmasıyla karışımların maliyeti de azalmaktadır. Ayrıca taze betonda işlenebilirliğe olumlu olarak etkilerken terlemeyi engelleyerek fayda sağlamaktadır [15]. Konu ile ilgili bazı araştırmalar aşağıda özetlenmiştir.

Benzer bir çalışmada, çimento yerine ağırlıkça %10 silis dumanı ve metakaolin kullanımının harç karışımların taze hal, hidrasyon ısısı ve dayanımına etkisi Kadri ve arkadaşları [16] tarafından incelenmiştir. Mineral katkı kullanımı ile harç karışımların hedef yayılma değerini sağlamak için su azaltıcı katkı gereksinimi arttığı ve karışımların hidrasyon ısısının yükseldiği yazarlar tarafından bildirilmiştir.

Başka bir araştırmada Mardani-Aghabaglou ve arkadaşları [9] çimento yerine %10 oranında silis dumanı, %10 oranında metakaolin ve %30 oranında uçucu kül kullanımının harç karışımlarının mekanik ve durabilite özelliklerine etkisini incelemişlerdir. Ayrıca bazı harç karışımlarda mikro-yapı incelemeleri gerçekteşmiştir. Mekanik özelliği ve durabilite performansı açısından yüksekten düşüğe doğru sırasıyla silis dumanı, metakaolin, uçucu kül içeren karışımlar ve kontrol karışımı olmuştur. Silis dumanı ve metakaolin içeren karışımlarda top tipi etrenjit gözlemlenirken uçucu kül ve kontrol karışımında hem top tipi hem de iğnemsiz etrenjit oluşumunun tespit edildiği yazarlar tarafından iddia edilmiştir.

Cüruf, silis dumanı ve metakaolin kullanımının beton karışımlarının boşluk yapısı ve agrega-hamur ara yüzeyi (ITZ) üzerindeki etkisi Duan ve arkadaşları [17] tarafından incelenmiştir. Deney sonuçlarına göre beton karışımlarında mineral katkı kullanımıyla daha dolu bir yapı sağlanmış böylece agrega-hamur ara yüzeyi güçlenmesiyle daha yoğun bir mikro yapı morfolojisi tespit edilmiştir. Bu bağlamda metakaolin içeren karışım en başarılı karışım olmuştur.

Jiang ve arkadaşları [18] %0-14 aralığında 4 farklı oranda çimento yerine metakaolin kullanımının çelik lif içeren ve içermeyen harç karışımların mekanik özellikleri, boşluk yapısı ve hidrasyon ısısına etkisini araştırmışlardır. Deney sonuçlarına göre mineral katkı içermeyen kontrol karışımına kıyasla metakaolin kullanımıyla harç karışımların eğilme dayanımı azalırken %10 oranında metakaolin içeren karışımın basınç dayanımı artmıştır. Karışımlarda hacimce %2 çelik lif kullanımı ile harç karışımlarının basınç ve eğilme dayanımlarında ciddi mertebelerde artışlar olduğu gözlemlenmiştir. Civa porozimetresi deneylerinde ise metakaolin içeren karışımların porozitesi daha az çıkmıştır.

%25, %30 ve %35 olarak yüksek oranda yüksek fırın cürufu, silis dumanı ve metakaolinin çimentolu sistemlerde bağlayıcı olarak kullanımının karışımların 365 gün boyunca boşluk yapısı ve mekanik özelliklerine etkisi Kuzielová ve arkadaşları [19]

tarafından incelenmiştir. Mineral katkı kullanımıyla kapiler boşluklarda önemli mertebelerde azalmalar ve jel boşluklarında ise artışlar gözlemlenmiştir. Ancak toplam porozite azaldığı için karışımların dayanımlarında artış gözlemlendiği yazarlar tarafından beyan edilmiştir.

Bu çalışmada çimento yerine farklı oranlarda silis dumanı ve metakaolin kullanımının tekli, ikili ve üçlü çimentolu sistemleri içeren harç karışımlarının basınç, eğilme dayanımları, ultra ses geçiş hızı ve geçirgenlik özelliklerine etkisi incelenmiştir. Bu amaçla mineral katkı içermeyen kontrol karışımına ilaveten 3 seri karışım daha üretilmiştir. 1. ve 2. seride sırasıyla çimento ağırlığına %7,5 oranında metakaolin ve silis dumanı kullanılmıştır. 3. seride ise çimento ağırlığının %7,5' i kadar hem silis dumanı hem de metakaolin kullanılarak toplamda %15 oranında mineral katkı kullanılmıştır.

## 2. Materyal metot

### 2.1. Malzemeler

Bu çalışmada TS EN 197-1 [20] standardına uygun özgül ağırlığı 3,15 olan CEM I 42,5R tipi portland çimentosu kullanılmıştır. Ayrıca bağlayıcı malzeme olarak metakaolin ve silis dumanı farklı oranlarda çimento ile ikame edilerek tekli, ikili ve üçlü çimentolu sistemleri içeren harç karışımlar üretilmiştir. Üretici firma tarafından belirlenen çimentonun, silis dumanının ve metakaolinin fiziksel ve kimyasal özellikleri Tablo 1'de verilmiştir.

Tablo 1. Çimento, silis dumanı ve metakaolinin fiziksel ve kimyasal özellikleri.

BİLEŞEN	BİRİM	ÇİMENTO	SİLİS DUMANI	METAKAOLİN
SiO <sub>2</sub>	%	18,86	76,70	56,10
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	%	5,71	2,22	40,23
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	%	3,09	0,84	0,85
CaO	%	62,70	0,55	0,19
MgO	%	1,16	12,37	0,16
SO <sub>3</sub>	%	2,39	0,20	
Na <sub>2</sub> O	%	0,29	1,79	0,24
K <sub>2</sub> O	%	0,92	1,55	0,51
Cl	%	0,01	0,03	
Serbest CaO	%	1,26	-	-
Kızdırma Kaybı	%	3,20	2,30	1,10
Aktivite 7 Gün	%	-	96,08	98,03
Aktivite 28 Gün	%	-	102,73	104,5
Aktivite 90 Gün	%	-	103,70	110,21
Özgül Ağırlık		3,15	2,41	2,52
Özgül Yüzey	cm <sup>2</sup> /g	3530	35200	146000
45 mµ Bakiye	-		63,20	
1-günlük Basınç dayanımı	MPa	14,7	-	-
2-günlük Basınç dayanımı	MPa	26,80	-	-
7-günlük Basınç dayanımı	MPa	49,80	-	-
28-günlük Basınç dayanımı	MPa	58,5	-	-

Tüm harç karışımlarında agrega olarak TS EN 196-1 [21] standardına uygun Tablo 2’de tane büyüklüğü dağılımı verilen CEN standart kumu kullanılmıştır. Kumun özgül ağırlığı ve su emme kapasitesi TS EN 1097-6 standardına uygun olarak sırasıyla 2,72 ve kütlece %0,7 olarak belirlenmiştir.

Tablo 2. Standart kumun tane büyüklüğü dağılımı.

Kare Göz Açıklığı (mm)	Kalan (%)	Yığılımlı Elekte Kalan (%)
2,00	0	0
1,60	4,32	7 ± 5
1,00	33,98	33 ± 5
0,50	67,11	67 ± 5
0,16	86,85	87 ± 5
0,08	99,83	99 ± 5

## 2.2. Karışım hazırlanması

Tüm harç karışımlarında su/bağlayıcı oranı, kum/bağlayıcı oranı ve yayılma miktarı sırasıyla 0,485, 2,75 ve 270±10 mm olarak sabit tutulmuştur. Hedeflenen yayılma değerini sağlamak için üretici firma tarafından özellikleri temin edilen ve Tablo 3’te gösterilen tek tip polikarboksilat-eter esaslı yüksek oranda su azaltıcı katkı kullanılmıştır. Çalışmada 4 farklı harç karışımı hazırlanmıştır. ASTM C109 [23] standardına uygun olarak hazırlanan mineral katkı içermeyen kontrol karışımına (K) ilaveten değişik oranlarda çimento yerine mineral katkı kullanılarak 3 farklı mineral katkılı harç karışı üretilmiştir. KM ile isimlendirilen karışımında çimento ağırlığının %7,5’i kadar metakaolin çimento ile ikame edilmiştir. KS olarak isimlendirilen karışımında aynı oranda silis dumanı çimento ile ikame edilmiştir. KMS ile isimlendirilen karışımında ise çimento ağırlığının %7,5 oranında metakaolin ve %7,5 oranında silis dumanı çimento ile ikame edilerek toplamda ağırlıkça %15 oranında mineral katkı kullanılmıştır. Harç karışımlarının üretiminde kullanılan malzeme oranı ve ASTM C1437 [24] standardına göre belirlenen söz konusu karışımların yayılma değerleri Tablo 4’te verilmiştir.

Tablo 3. Su azaltıcı katkının özellikleri.

Tip	Yoğunluk (g/cm <sup>3</sup> )	Katı Madde Miktarı (%)	pH Değeri	Klorür İçeriği (%)	Alkali İçeriği (Na <sub>2</sub> O) (%)
Polikarboksilat esaslı yüksek oranda su azaltıcı katkı	1,097	36,35	3,82	<0,1	<10

Tablo 4. Harç karışımlarının üretiminde kullanılan malzeme kütle oranları.

	<b>K</b>	<b>KM</b>	<b>KS</b>	<b>KMS</b>
Çimento, g	1	0,925	0,925	0,85
Metakaolin, g	-	0,075	-	0,075
Silis Dumani, g	-	-	0,075	0,075
Su, g	0,485	0,485	0,485	0,485
Standart kum, g	2,75	2,75	2,75	2,75
Su azaltıcı katkı, g	0,005	0,006	0,0067	0,006
Yayılma, mm	270	270	280	275

Tablo 4'ten de anlaşıldığı gibi mineral katkı kullanılması ile hedef  $270\pm 10$  mm yayılmayı sağlayabilmek için katkı gereksinimi artmıştır. Bu etki %7,5 silis dumani içeren karışımda daha belirgin olmuştur. Söz konusu karışımda  $270\pm 10$  mm hedef yayılmayı sağlamak için kontrol karışımına kıyasla %34 daha fazla su azaltıcı katkı kullanılmıştır.

### 2.3. Deney yöntemleri

Mineral katkı kullanımının harç karışımların zamana bağlı yayılma değişimine etkisini incelemek amacı ile ASTM C1437 [24] standardına göre gerçekleşen yayılma ölçümü 60 dakika boyunca her 20 dakikada bir tekrarlanmıştır. Üretilen harç karışımlarının ASTM C109 [23] standardına uygun olacak şekilde 50 mm küp numuneler üzerinde 3, 7, 28 ve 90 günlük basınç dayanımları, ASTM C597 [25] standardına göre 7 ve 28 günlük ultra ses geçiş hızı değerleri ve ASTM C642 [26] standardı dikkate alınarak 7, 28 ve 90 günlük su emme değerleri belirlenmiştir. Ayrıca karışımların 7 ve 28 günlük orta nokta yüklemeli eğilme dayanımı TS EN 196-1 [21] standardına göre  $40\times 40\times 160$  mm' lik prizmatik numuneler üzerinden elde edilmiştir.

## 3. Deney sonuçları ve değerlendirme

### 3.1. Zamana bağlı yayılma

Kontrol ve farklı mineral katkı içeren karışımların zamana bağlı yayılma değerleri ve bağlı yayılma oranları sırasıyla, Tablo 5 ve Şekil 1'de verilmiştir. Beklenildiği gibi harç karışımlarının yayılma değerleri zamanla azalmıştır. Ancak söz konusu azalmanın mineral katkı içeren karışımlarında kontrol karışımına kıyasla daha az olduğu tespit edilmiştir. İlk 20 dakikada KM, KS ve kontrol karışımı benzer davranış göstermiştir. 60 dakika sonunda ise kontrol karışımı %23 oranında yayılma kaybı gösterirken KM, KS ve KMS karışımları sırasıyla %12, %9 ve %8 oranlarında yayılma kaybı davranışı göstermiştir. Yayılma değerini koruması bakımından en iyi performansı KMS karışımı sağlamış ve söz konusu karışım kontrol karışımına göre yaklaşık %8 oranında daha az yayılma kaybı sergilenmiştir.

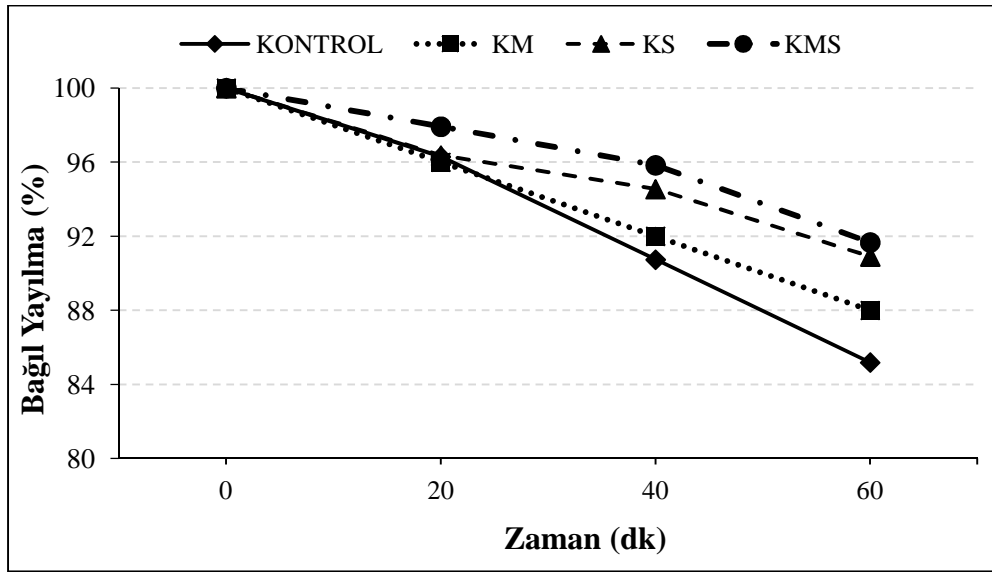
Bilindiği gibi karışımların kıvam koruma yeteneği kullanılan malzemelerin özelliğinden ve ortam koşullarından doğrudan etkilenmektedir [1]. Bu çalışmada çimento değişik oranlarda mineral katkılar ile ikame edilmiştir. Böyle bir durumda 2 etki mekanizması söz konusu olmaktadır. Birinci etki çimento yerine çimentoya kıyasla dökümden hemen sonra 60 dakika kadar kısa bir zaman diliminde daha düşük hidrasyon hızına sahip mineral katkı kullanılması ile karışımın hidrasyon hızının azalmasına ve buna bağlı



olarak da karışımın kıvam koruma yeteneğinin artmasına sebep olmasıdır. İkinci etki ise çimentoya kıyasla aşırı derecede daha ince olan mineral katkı kullanılarak toplam yüzey alanı arttığına karışımın su ihtiyacının artmasına böylece karışımların kıvam koruma yeteneğinin azalmasına sebep olmasıdır. Kontrol ve mineral katkılı karışımlar kıyaslandığında mineral katkılı karışımların kıvam koruma açısından daha başarılı olması bu durumda birinci etkinin daha baskın olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Mineral katkılı karışımlar kendi aralarında kıyaslandığında en yüksek inceliğe sahip metakaolin içeren MK karışımında ikinci etkinin baskın olduğu anlaşılmıştır. Üçlü çimentolu sistemi içeren toplamda %15 oranında mineral katkı içeren KMS karışımının kıvam koruma özelliği açısından en başarılı karışım olması diğer katkılı karışımlara kıyasla fazla miktarda mineral katkı içerdiğinden birinci etkinin baskın olduğu ön plana çıkmıştır.

Tablo 5. Harç karışımlarının zamana bağlı yayılma değerleri.

Zamana Bağlı Yayılma (cm)				
Katkı/Zaman	0 dk	20 dk	40 dk	60 dk
KONTROL	27	26	24,5	23
KM	25	24	23	22
KS	27,5	26,5	26	25
KMS	24	23,5	23	22



Şekil 1. Harç karışımlarının zamana bağlı yayılma değişimi.

### 3.2. Basınç ve eğilme dayanımı

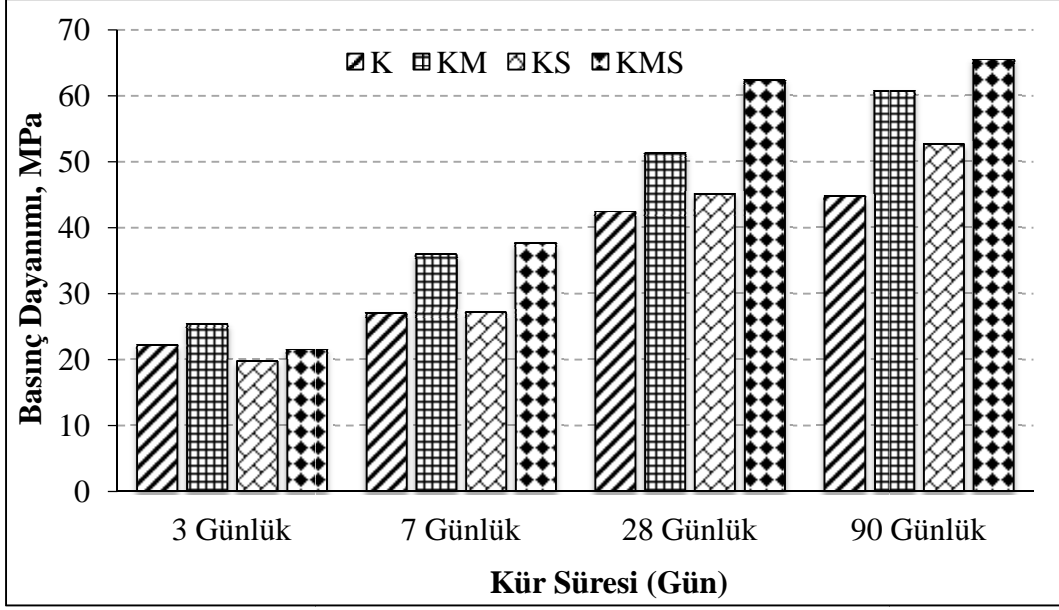
Harç karışımların basınç ve eğilme dayanımı sonuçları sırasıyla Şekil 2 ve 3'de verilmiştir. Her değer 3 ölçümün ortalaması olarak elde edilmiştir. %7,5 metakaolin içeren KM karışımı başlangıçtan itibaren kontrol karışımına göre daha yüksek basınç dayanımı göstermiştir. Özellikle 3 günden sonraki ölçümlerde KM karışımının basınç dayanımı kontrol karışımına kıyasla yaklaşık %30 daha yüksek olmuştur. %7,5 silis

dumanı içeren KS karışımının 3 günlük dayanımı kontrol karışımına kıyasla daha düşük çıkmıştır. 7 günlük basınç dayanımı sonuçlarına bakıldığında KS ve kontrol karışımı basınç dayanımı açısından hemen hemen aynı davranış göstermiştir. KS karışımının 28 ve 90 günlük basınç dayanımı kontrol karışımına kıyasla, sırasıyla %6 ve %22 daha yüksek olmuştur.

Sonuçlardan da görüldüğü gibi basınç dayanımı açısından KM karışımı 28 güne kadar KS karışımına daha üstün performans sergilemiştir. Ancak 90 günlük basınç dayanımı incelendiğinde KM ve KS karışımı hemen hemen aynı dayanımı göstermiştir. Bilindiği gibi mineral katkı içeren karışımların 90 günlük basınç dayanımının kontrol karışımına göre yüksek çıkması katkılı karışımlarda puzolanik reaksiyon sonucu bağlayıcı özelliği olmayan CH'ların ( $\text{CaOH}_2$ ) çimentolu sistemlerde bağlayıcılığı sağlayan C-S-H'a dönüşmesi böylece beton numunelerinin boşluk miktarının azalmasından kaynaklanmaktadır [1].

Bilindiği gibi kullanılan mineral katkının inceliği ve içerdiği amorf yapıdaki  $\text{SiO}_2$  miktarı puzolanik aktiviteyi etkileyen mineral katkı kaynaklı parametrelerdir [1]. Puzolanın inceliği erken yaş aktivite indeksini, içerdiği reaktif  $\text{SiO}_2$  miktarı ise daha ileri yaşlardaki puzolanik aktivite indeksi değerlerini etkilemektedir. Tablo 1'de görüldüğü gibi kullanılan metakaolinin inceliği çok yüksek değer olduğundan başlangıçtan itibaren kontrol karışımına göre dayanımları artmıştır. Bu bağlamda silis dumanının etkisi metakaoline göre daha düşük olmuştur.

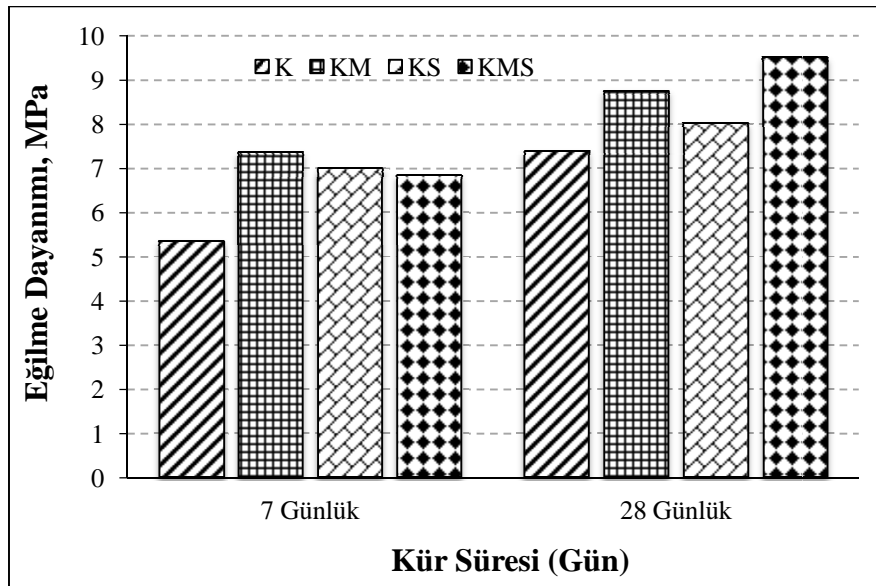
%7,5 oranında hem metakaolin hem de silis dumanı içeren KMS karışımının 3 günlük dayanım açısından kontrol karışımı ile benzer davranış göstermiştir. Ancak KS karışımından daha yüksek ve KM karışımından daha düşük 3 günlük basınç dayanımına sahip olduğu Şekil 1'den de anlaşılmaktadır. 3 günden sonraki yaşlarda KMS karışımı en yüksek basınç dayanımı vermiştir. %7,5 metakaolin ve %7,5 silis dumanı içeren KMS karışımının 3 günlük basınç dayanımının %7,5 KM karışımına göre daha düşük çıkmasının nedeni silis dumanının 3 günlük dayanımlar üzerinde yansıttığı olumsuz etkiden kaynaklanmaktadır. Ancak KMS karışımından toplamda %15 oranında mineral katkı kullanıldığı için puzolanik reaksiyon sonucu CH'ların C-S-H'lara dönüşmesi nedeni ile ileri yaşlarda en yüksek basınç dayanımı göstermiştir. KMS karışımının 90 günlük basınç dayanımı kontrol, KM ve KS karışımına kıyasla sırasıyla %40, %19 ve %20 mertebesinde daha yüksek çıkmıştır. Başka bir deyişle üçlü çimentolu sistem basınç dayanımı açısından en başarılı olmuştur.



Şekil 2. Harç karışımların basınç dayanımları.

Harç karışımların eğilme dayanımları mineral katkı kullanımıyla olumlu yönde etkilenmiştir. Mineral katkılı karışımların 7 günlük eğilme dayanımları hemen hemen aynı olmuştur. Kontrol karışımına kıyasla KM, KS ve KMS karışımlarının 7 günlük eğilme dayanımları sırasıyla %38, %31 ve %28 daha fazla olmuştur.

28 günlük eğilme dayanımları incelendiğinde ise KMS karışımı diğer karışımlara göre en yüksek eğilme dayanımı göstermiştir. Basınç dayanımında da belirtildiği üzere metakaolinin inceliğinin fazla olması ve silis dumanı ile beraber kullanılması karışımlardaki boşluğun daha az olmasını sağladığı düşünülmektedir. Bu durumun dayanımları olumlu etkilediği belirlenmiştir. Basınç dayanımı sonuçlarında da olduğu gibi toplamda %15 oranında mineral katkı içeren KMS karışımının diğer karışımlara kıyasla en yüksek eğilme dayanımına sahip olduğu Şekil 3'den anlaşılmaktadır.

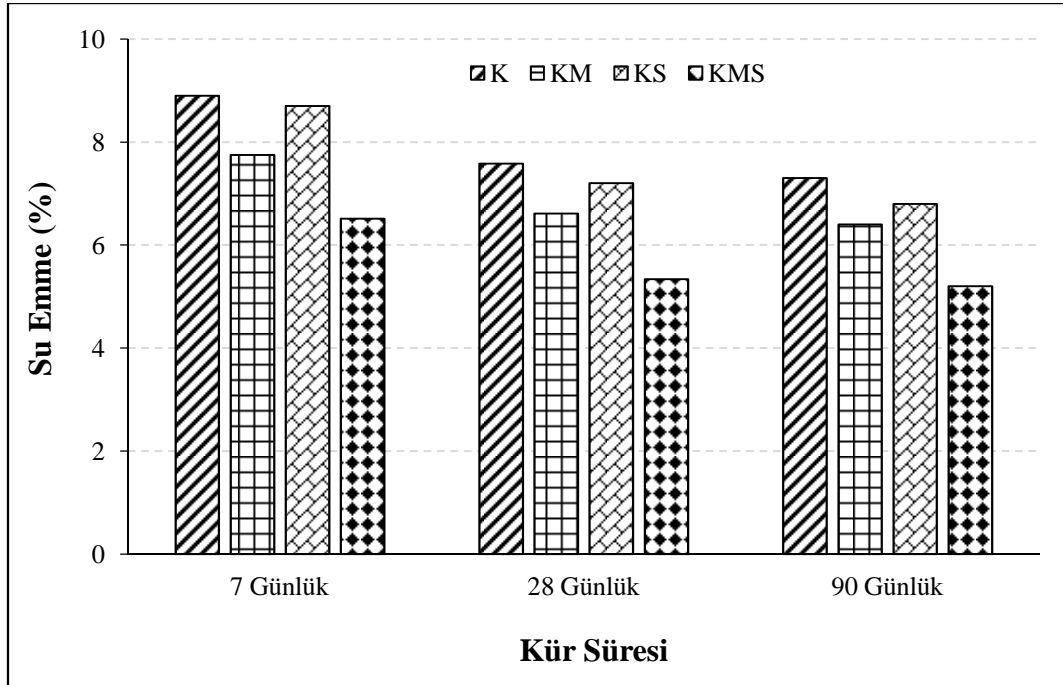


Şekil 3. Harç karışımların eğilme dayanımları.

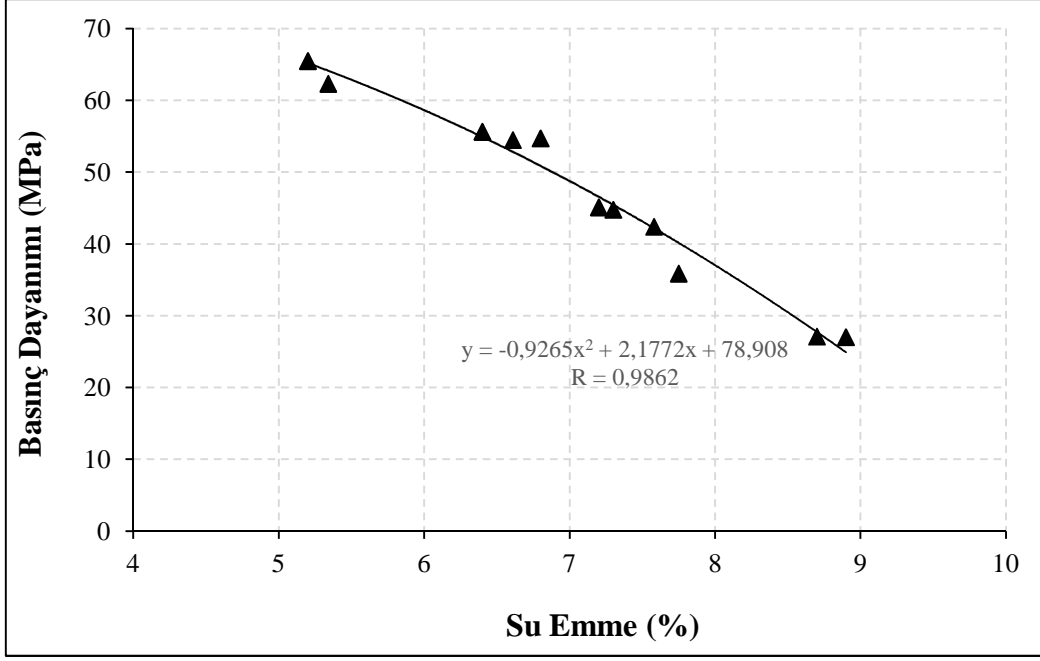
### 3.3. Su emme kapasitesi

Harç karışımlarının 7, 28 ve 90 günlük su emme oranları Şekil 4’te gösterilmiştir. Her değer üç ölçümün ortalaması olarak verilmiştir. Mineral katkı kullanımından bağımsız olarak, harç karışımlarının su emme değerinde azalma meydana gelmiştir. Bilindiği gibi bu olay zaman içerisinde gerçekleşen bağlayıcı malzemelerin hidrasyonu ile açıklanabilir.

Mineral katkı kullanımı ile başlangıçtan itibaren harç karışımlarının su emmesi azalmıştır. Bu olay mineral katkıların fiziko-kimyasal etkisi ile iki farklı açıdan açıklanabilir. Kimyasal olarak daha önceden vurgulandığı gibi puzolanik reaksiyon sonucu (CH’ların C-S-H’lara dönüşmesi) matriste mevcut boşluklar azalarak suyun karışıma girmesi zorlaşır. Böylece karışımın geçirgenlik özelliği olumlu etkilenir. Fiziksel olarak da mineral katkı çimentoya göre daha yüksek inceliğe sahip olduğu için çimento yerine kullanıldığı zaman fiziksel olarak boşlukları kapatarak harç karışımının geçirgenliğini iyileştirir. Basınç dayanım başlığı altında da anlatıldığı gibi kullanılan metakaolinin reaktivitesi ve inceliği silis dumanına kıyasla daha fazla olduğundan KM karışımı geçirgenlik açısından KS karışımına kıyasla daha yüksek performans göstermiştir. Bu iki fiziksel ve kimyasal özelliğinin daha baskın olduğu KMS karışımının (daha fazla miktarda mineral katkı içerdiğinden) su emmesi diğer karışımlara kıyasla en düşük olmuştur. Başka bir deyişle üçlü çimentolu sistemi içeren harç karışımı geçirgenlik özelliği açısından en yüksek performansı göstermiştir. Harç karışımlarının basınç dayanımı ve su emme oranı arasındaki ilişki Şekil 5’te verilmiştir. Şekilden de anlaşıldığı gibi harç karışımlarının basınç dayanımı ve su emmesi arasında kuvvetli bir polinomsal ilişki mevcuttur.



Şekil 4. Harç karışımların su emme oranları.



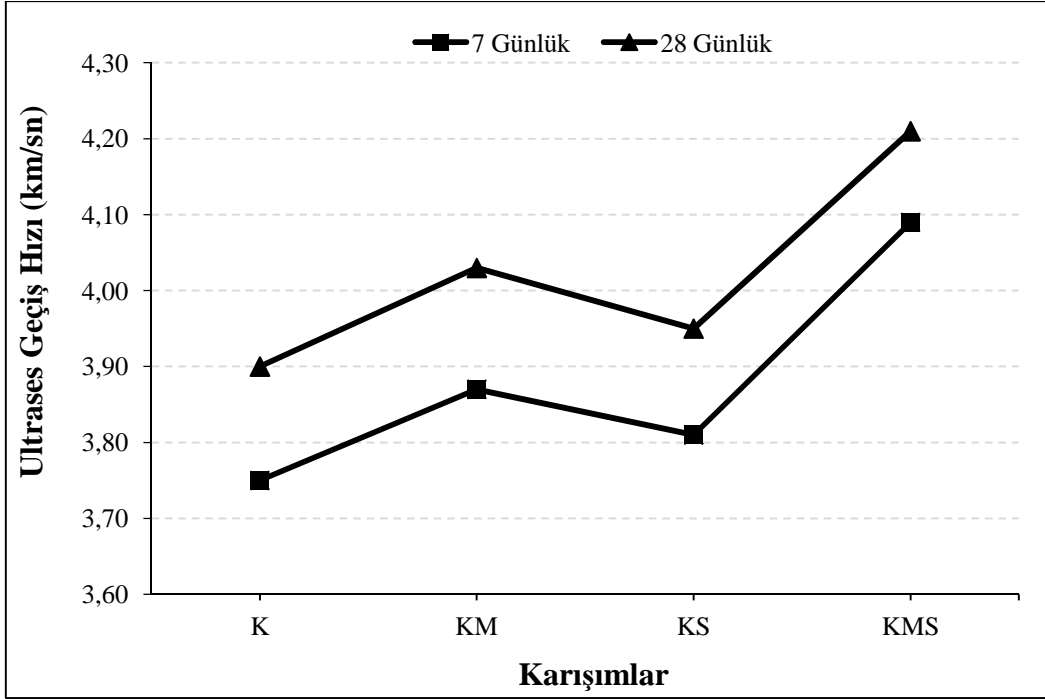
Şekil 5. Harç karışımlarının basınç dayanımı ve su emme kapasitesi arasındaki ilişki.

### 3.4. Ultra ses geçiş hızları

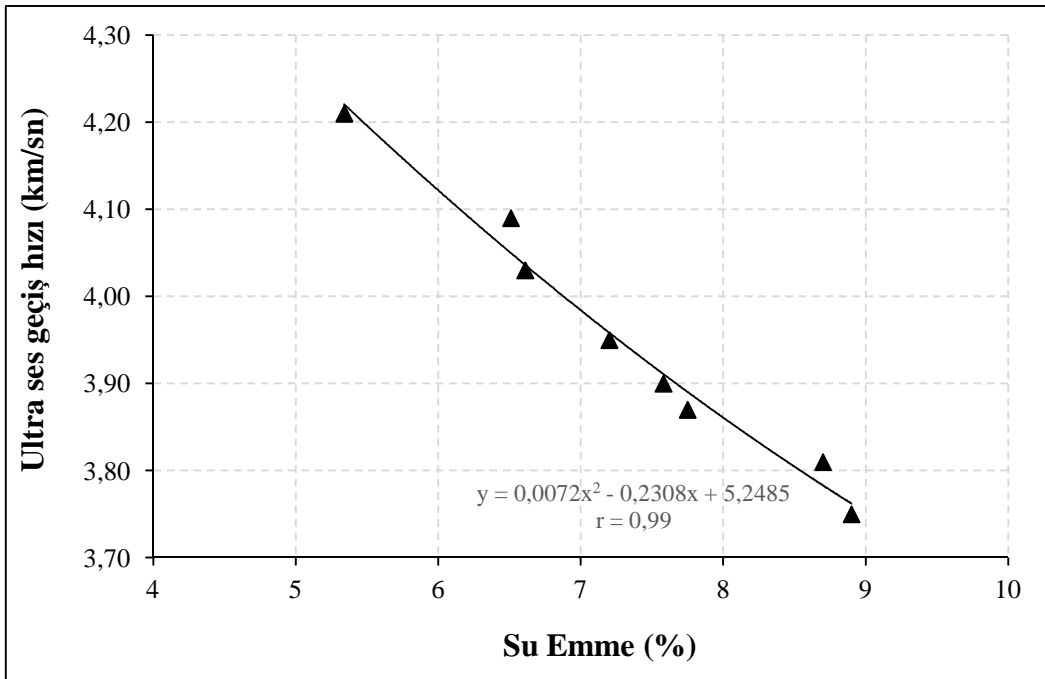
Harç karışımlarının 7 ve 28 günlük ultra ses geçiş hızları Şekil 6'da verilmiştir. Karışımlarda mineral katkının çimento ile ikame edilmesiyle ultra ses geçiş hızlarında artış meydana gelmiştir. Bilindiği gibi karışım oranları, malzeme özellikleri, boşluk yapıları ve agrega-hamur ara yüzeyi özellikleri harç karışımların ultra ses geçiş hızlarını önemli mertebelerde etkilenmektedir [1]. Puzolanik malzemeler inceliğine ve puzolanik aktivitesine bağlı olarak hamurda ve ara yüzeyde boşluk yapısının azalmasını sağlamaktadır [9].

Mineral katkı kullanımından bağımsız olarak karışımların ultra ses geçiş hızı değerleri zamanla artış göstermiştir. Mineral katkı türünden bağımsız olarak mineral katkı kullanımı ile harç karışımlarının ultra ses geçiş hızı mineral katkı içermeyen kontrol karışımına kıyasla artış göstermiştir. Benzer sonuçlar Ali Mardani-Aghabaglou ve arkadaşları [9] tarafından da beyan edilmiştir. Yazarlar söz konusu bu olumlu etkinin mineral katkının fiziko-kimyasal etkisinden kaynaklandığını açıklamıştır. Daha önceden de vurgulandığı gibi mineral katkının aşırı ince olduğu durumlarda fiziksel olarak çimentolu sistemin matrisinde var olan boşlukları kapatarak geçirgenliği azaltır. Ayrıca kimyasal etki olarak da puzolanik reaksiyon sonucu daha dolu bir yapı oluşumuna sebep olur. Bu iki olumlu etki sonuç karışımın geçirgenliğini azalmaktadır. Daha dolu yapıya sahip karışımın ultra ses geçiş hızı da daha yüksek olmaktadır. Diğer özelliklerde de olduğu gibi hem silis dumanı hem de metakaolin içeren üçlü çimentolu sisteme sahip harç karışımı ultra ses geçiş hızı açısından en yüksek değere sahip olmuştur.

Harç karışımlarının ultra ses geçiş hızı ve su emme oranı arasındaki ilişki Şekil 7'de verilmiştir. Şekilden de anlaşıldığı gibi harç karışımlarının ultra ses geçiş hızı ve su emmesi arasında kuvvetli bir polinomsal ilişki mevcuttur.



Şekil 6. Harç karışımlarının ultra ses geçiş hızları.



Şekil 7. Harç karışımlarının ultra ses geçiş hızı- su emme kapasitesi arasındaki ilişki.

#### 4. Sonuçlar

- Mineral katkı kullanımından bağımsız olarak harç karışımlarının zamanla yayılma değerlerinde azalmalar gözlemlenmiştir. Mineral katkı kullanımı ile karışımların 1 saatlik kıvam koruma yeteneği olumlu olarak etkilenmiştir. Bu bağlamda metakaolin aşırı derecede ince olduğundan diğer mineral katkılı karışımlara göre en

zayıf performansı göstermiştir. Hem silis hem de metakaolin içeren üçlü çimentolu sisteme sahip harç karışımı 1 saatlik kıvam koruma açısından en başarılı karışım olarak tespit edilmiştir.

- Mineral katkı tipinden bağımsız olarak mineral katkı kullanımı ile harç karışımlarının dayanımları artmıştır. Söz konusu olumlu etki ileri yaşlarda bariz şekilde ortaya çıkmıştır. Metakaolin içeren ikili çimento sistemine sahip harç karışımının dayanımı erken yaşlarda diğer karışımlara kıyasla en yüksek değer olmuştur. Bunun nedeni kullanılan metakaolinin aşırı derecede ince olduğundan ve yüksek dayanım aktivite indeks değerine sahip olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Hem metakaolin hem silis dumanı içeren üçlü çimentolu sisteme sahip harç karışımı 28 günden sonra en yüksek dayanım göstermiştir.
- Harç karışımlarının su emme kapasitesi ve ultra ses geçiş hızı sonuçları mineral katkı kullanımı ile olumlu etkilenmiştir. Bu olumlu etki zamanla daha bariz şekilde ortaya çıkmıştır. Diğer özelliklerde de olduğu gibi hem metakaolin hem de silis dumanı içeren üçlü çimentolu sisteme sahip harç karışımı en başarılı karışım olarak tespit edilmiştir.

### Teşekkür

Yazarlar kimyasal katkı temini için Polisan Kimya A.Ş'ye, çimento ve silis dumanı temini için Bursa Beton A.Ş' ye ve Metakaolin temini için KAOLIN Endüstriyel Mineraller San. ve Tic. A.Ş' ye teşekkür ederler.

### Kaynaklar

- [1] Mehta, P.K., ve Monteiro, P.J.M., **Concrete: microstructure, properties, and materials**, (3th ed.), NJ: McGraw- Hill., (2006).
- [2] Mindess, S., Young, J.F., ve Darwin, D., **Concrete**, second ed., Prentice-Hall, Upper Saddle River, NJ., (2003).
- [3] Baradan, B., Türkel, S., Yazıcı, H., Ün H., Yiğiter, H., Felekoğlu, B., Tosun Felekoğlu, K., Aydın, S., Yardımcı, M. Y., Topal, A., Öztürk, A.U., **Beton**, Dokuz Eylül Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Yayınları No: 334, İzmir, (2012).
- [4] Erdoğan, T.Y., **Beton**. ODTÜ yayınları, Ankara, (2003).
- [5] Malhotra, V.M., Ramachandran, V.S., Feldman, R.F., and Aitcin, P.C., **Condensed silica fume in concrete**, Boca Raton, FL: CRC Press, (1987).
- [6] Swamy, R.N., **Cement replacement materials**, Vol. 3, London: Surrey University Press., (1986).
- [7] Inan Sezer, G., Compressive strength and sulfate resistance of limestone and/or silica fume mortars, **Construction and Building Materials**, 26(1), 613–618, (2012).
- [8] Giner, V.T., Ivorra, S., Baeza, F.J., Zornoza, E., ve Ferrer, B., Silica fume admixture effect on the dynamic properties of concrete, **Construction and Building Materials**, 25(8), 3272-3277, (2011).
- [9] Mardani-Aghabaglou, A., Sezer, G. İ., ve Ramyar, K., Comparison of fly ash, silica fume and metakaolin from mechanical properties and durability

- performance of mortar mixtures view point, **Construction and Building Materials**, 70, 17-25, (2014).
- [10] Wild, S., Khatib, J.M., ve Jones, A., Relative strength, pozzolanic activity and cement hydration in superplasticised metakaolin concrete, **Cement and Concrete Research**, 26, 10, 1537-1544, (1996).
- [11] Shekarchi, M., Bonakdar, A., Bakhshi, M., Mirdamadi, A., ve Mobasher, B., Transport properties in metakaolin blended concrete, **Construction and Building Materials**, 24(11), 2217-2223, (2010).
- [12] Poon, C.S., Kou, S.C., ve Lam, L., Compressive strength, chloride diffusivity and pore structure of high performance metakaolin and silica fume concrete, **Construction and Building Materials**, 20(10), 858-865, (2006).
- [13] Curcio, F., DeAngelis, B.A., ve Pagliolico, S., Metakaolin as a pozzolanic microfiller for high-performance mortars, **Cement and Concrete Research**, 28(6), 803-809, (1998).
- [14] Maekawa, K., Chaube, R., ve Kishi, T., **Modeling of concrete performance: hydration, microstructure formation and mass transport**, Taylor & Francis Group, London, (1999).
- [15] Mehta, P.K., ve Aitcin, P.C., Principles underlying production of high-performance concrete, **Cement, Concrete and Aggregates**, 12(2), 70-78, (1990).
- [16] Kadri, E.H., Kenai, S., Ezziane, K., Siddique, R., ve De Schutter, G., Influence of metakaolin and silica fume on the heat of hydration and compressive strength development of mortar, **Applied Clay Science**, 53(4), 704-708, (2011).
- [17] Duan, P., Shui, Z., Chen, W., ve Shen, C., Effects of metakaolin, silica fume and slag on pore structure, interfacial transition zone and compressive strength of concrete, **Construction and Building Materials**, 44, 1-6, (2013).
- [18] Jiang, G., Rong, Z., ve Sun, W., Effects of metakaolin on mechanical properties, pore structure and hydration heat of mortars at 0.17 w/b ratio, **Construction and Building Materials**, 93, 564-572, (2015).
- [19] Kuzielová, E., Žemlička, M., Bartoničková, E., ve Palou, M.T., The correlation between porosity and mechanical properties of multicomponent systems consisting of Portland cement–slag–silica fume–metakaolin, **Construction and Building Materials**, 135, 306-314, (2017).
- [20] TS EN 197-1, Çimento - Bölüm 1: Genel çimentolar - Bileşim, özellikler ve uygunluk kriterleri, **Türk Standartları**, Ankara, (2012).
- [21] TS EN 196-1, Çimento deney metotları - Bölüm 1: Dayanım tayini, **Türk Standartları**, Ankara, (2016).
- [22] TS EN 1097-6, Agregaların mekanik ve fiziksel özellikleri için deneyler - Bölüm 6: Tane yoğunluğunun ve su emme oranının tayini, **Türk Standartları**, Ankara, (2015).
- [23] ASTM C109, Standard Test Method for Compressive Strength of Hydraulic Cement Mortars, **ASTM International**, West Conshohocken, PA, USA, (2016).
- [24] ASTM C1437, Standard Test Method for Flow of Hydraulic Cement Mortar, **ASTM International**, West Conshohocken, PA, USA, (2015).
- [25] ASTM C597, Standard Test Method for Pulse Velocity Through Concrete, **ASTM International**, West Conshohocken, PA, USA, (2016).
- [26] ASTM C642, Standard Test Method for Density, Absorption, and Voids in Hardened Concrete, **ASTM International**, West Conshohocken, PA, USA, (2013).



# Manisa’da partikül madde (PM<sub>10</sub>) kirliliğinin değerlendirilmesi

**Bariş YILMAZ\***

*Manisa Celal Bayar Üniversitesi, Manisa Teknik Bilimler Meslek Yüksekokulu, İnşaat Bölümü, Manisa*

*Geliş Tarihi (Received Date): 22.03.2018  
Kabul Tarihi (Accepted Date): 29.06.2018*

## **Özet**

Hava kirliliği, birçok dünya ülkesinde olduğu gibi ülkemizde de insan sağlığı etkileyen ve ekosistemi bozan başlıca sorunlardandır. Hava kirliliğinin çevre ve insan sağlığı üzerindeki zararlı etkilerini önlemek amacıyla 2008 yılında yürürlüğe giren “Hava Kalitesi Değerlendirme ve Yönetimi Yönetmeliği” ile 2014 yılından itibaren kademeli azalan sınır değerler tanımlanmış ve PM<sub>10</sub> kirliliği için 2019 yılı başında Avrupa Birliği (AB) Hava Kalitesi standartlarına ulaşılabilmesi hedeflenmiştir. Her ne kadar hava kalitesini artırma çalışmaları devam etse de, 2017 yılına ait hava kirliliği ulusal raporlarında Manisa en yüksek hava kirliliğinin yaşandığı iller listesinde ilk sıralarda yer almaktadır. Bu çalışmada, Manisa da 2009-2017 yılları arasında Aralık-Ocak aylarına ait PM<sub>10</sub> değişimleri AB limit değerleri ve ulusal yönetmelikle belirlenmiş yıllık sınır değerler eşliğinde değerlendirilmiştir. Ayrıca rüzgâr hızının PM<sub>10</sub> kirliliği değişimindeki etkileri incelenmiş ve ilgili regresyon denklemleri elde edilmiştir. Araştırma sonucunda, kentte  $V \geq 0,8$  m/s olan rüzgâr hızlarında PM<sub>10</sub> kirliliğinin önemli ölçüde azaldığı belirlenmiştir. Bununla birlikte, Manisa hava kalitesinde geçtiğimiz yıllar boyunca kayda değer bir iyileşme yaşanmadığı, yıllık PM<sub>10</sub> kirliliğinin halen AB sınır değerlerinin yaklaşık iki kat üzerinde olduğu ve kentte hava kirliliğinin tamamen meteorolojik parametreler özellikle rüzgâr hızının etkisi altında azaldığı sonucuna varılmıştır.

**Anahtar kelimeler:** Partikül madde, hava kirliliği, hava kalitesi, Manisa.

## Assessment of particulate matter (PM<sub>10</sub>) pollution in Manisa

### **Abstract**

Air pollution is a major problem affecting human health and disrupting the ecosystem in our country as it is in many countries of the world. In order to prevent the harmful effects of air pollution on the environment and human health, the “Air Quality Assessment and Management Regulation” which define the gradually decreasing target

\* Barış YILMAZ, baris.yilmaz@cbu.edu.tr, <http://orcid.org/0000-0001-9388-9272>

values starting from 2014 and until 2019 while reaching the European Union (EU) Air Quality standard for  $PM_{10}$  pollution was put into force in 2008. Although the continuing efforts to increase the air quality Manisa still has high ranking in the most polluted cities list given in national air pollution report 2017. In this study, the variations of  $PM_{10}$  monitored in December and January between 2009-2017 in Manisa were evaluated in accordance with EU limits as well as the gradually decreasing limits defined in national regulations. In addition, the effects of wind speed on  $PM_{10}$  variations were investigated, and the relevant regression equations were obtained. In the results of the study,  $PM_{10}$  pollution in the city decrease significantly at wind speed  $V \geq 0,8$  m/s. Furthermore, the study revealed that there is no significant improvement previously occurred in Manisa's air quality parameters since the annual  $PM_{10}$  is still two times greater than EU limits, and the air pollution is only decrease by the meteorological parameters especially the wind speed.

**Keywords:** Particulate matter, air pollution, air quality, Manisa.

## 1. Giriş

Günümüzün önemli çevre sorunlarından biri olan hava kirliliği, katı, sıvı ve gaz kirleticilerin insan sağlığına, ekosisteme ve vejetasyona zararlı olabilecek düzey ve sürede havada kalması olarak tanımlanmaktadır. Bu tanıma uyan kirlilik günümüzde özellikle bazı büyük kentlerimizde kış sezonu aylarında yaşanmakta ve canlı yaşamında önemli öğelerden biri olan havanın kalitesi bozulmaktadır. Zira bir insan günde yaklaşık 2,5 lt suya, 1,5 kg besine ve 10 – 20 m<sup>3</sup> temiz havaya gereksinim duyarken açlığa 60 gün, susuzluğa 6 gün, havasızlığa ise sadece 6 dakika dayanabilmektedir [1]. Bu nedenle, önemli yaşam öğesi olan havanın doğal birleşiminin bozulmaması ya da başka bir anlatımla kirletilmemesi gerekir.

Hava kirleticiler, son yıllarda 81 ilimizin değişik bölgelerinde bulunan Hava Kalitesi Gözlem İstasyonlarında (HKGİ) otomatik olarak ölçülmektedir. Bu istasyonların tamamında kükürdioksit (SO<sub>2</sub>) ve havada bir süre askıda kalabilen katı ve sıvı her türlü kirleticiyi içeren partikül maddelerin (PM<sub>10</sub>) ölçümleri yapılmaktadır. PM<sub>10</sub>, EN 12341 ile tanımlanan 10 µm aerodinamik çaplı geçirgen bir girişten %50 verimle geçen partiküler maddeyi ifade etmektedir [2].

Ülkemizde, bir yıllık sürede Ekim, Kasım, Aralık, Ocak, Şubat ve Mart aylarının en soğuk aylar olduğu bilinmektedir. Çevre mühendisliğince bu aylar ısınma mevsimi ayları olarak anılmaktadır. Isınma mevsiminde insanlar hava soğuk olduğu için ısınma amaçlı yakıt tüketmektedirler. Isınma amaçlı tüketilen bu yakıtlar ilgili aylarda havayı kirletmektedir. Bu çalışmada, Manisa kentinde son 9 yılın (2009-2017) Aralık ve Ocak aylarında ölçülen günlük PM<sub>10</sub> (µg/m<sup>3</sup>) kirlilik değerlerinin değişimi hava kirliliği ile yakından ilişkisi olan meteorolojik parametrelerden hava sıcaklığı (°C) ve rüzgâr hızının (m/s) Aralık ve Ocak aylarındaki değişimleri ile birlikte incelenmiştir.

Hava Kalitesi Değerlendirme ve Yönetimi Yönetmeliği (HKDY) ile kirleticilere ait limit değerler, uyarı eşikleri vb. ortaya konmuştur [2]. Avrupa Birliği (AB) tarafından belirlenen limit değerler ile, ülkemiz yönetmeliği limit değerleri karşılaştırması Tablo 1 de gösterilmiştir. HKDY ile hava kalitesini etkileyen PM<sub>10</sub> konsantrasyonunun her yıl kademeli olarak azaltılarak 2019 yılı başına kadar AB hava kalitesi sınır değerlerine

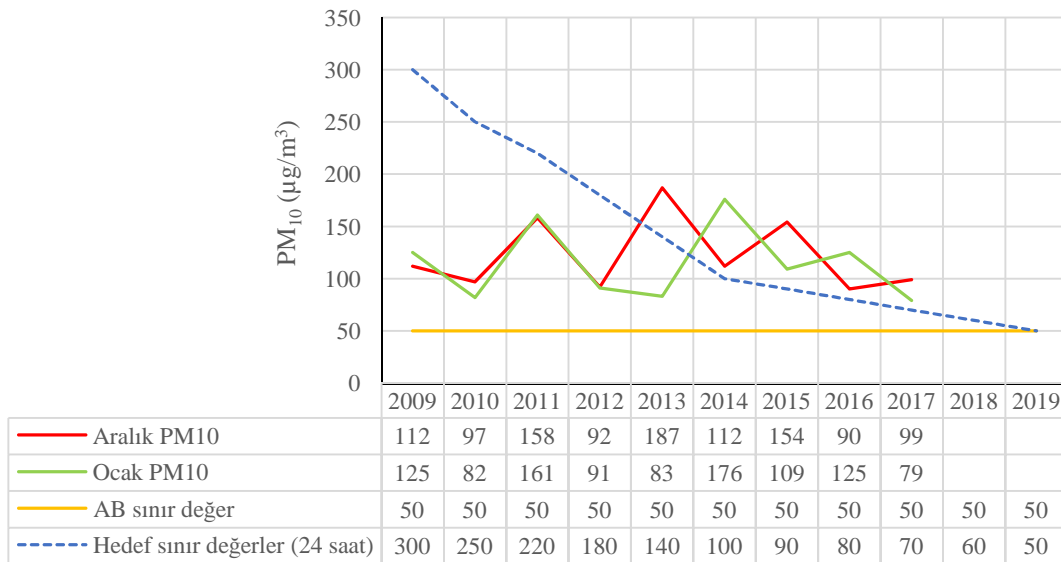
indirilmesi hedeflenmiştir [2]. Diğer taraftan, Dünya Sağlık Örgütü PM<sub>10</sub> değerinin 20 µg/m<sup>3</sup> olmasını istemektedir [3]. HKDY’de sağlığa çok büyük zararları olduğu bilinen PM<sub>2,5</sub> parametresine dair bir limit değer belirtilmemiştir [4,5].

## 2. Araştırma dönemleri PM<sub>10</sub> kirliliği

PM<sub>10</sub> kirlilik değerinin azaltılması insan sağlığının korunması, SO<sub>2</sub> nin azaltılması ekosistemin ve yine insan sağlığının korunması için büyük öneme sahiptir [6]. Bu azaltma işleminin gerçekleştirilmesi ise ısınma mevsiminde bulunan Aralık ve Ocak aylarında oldukça zordur. Ancak bu iki ayda başarıya ulaşılması halinde diğer aylarda da başarılı olunacağı söylenebilir. Bu çalışmada, 2009-2017 yılları arasında Manisa HKGİ de ölçülen Aralık ve Ocak aylarına ait 24 saatlik PM<sub>10</sub> değerleri kullanılmıştır [7]. Çalışma aylarına ait ortalama PM<sub>10</sub> değerlerinin (24 Saat) değişimi, hedeflenen sınır değerler ve AB sınır değerleri Şekil 1 de, 2009-2017 yılları ortalama PM<sub>10</sub> değişimi, hedeflenen değerler ve AB sınır değerleri ise Şekil 2 de gösterilmiştir.

Tablo 1. AB ve Türkiye PM<sub>10</sub> kirlilik sınır değerleri [5].

AB sınır değerleri				Türkiye sınır değerleri											Geçerlilik tarihi
Kirlenici	Süre	Sınır değer (µg/m <sup>3</sup> )	Aşma Sayısı (kez/yıl)	Yıllar ve PM <sub>10</sub> sınır değerleri (µg/ m <sup>3</sup> )											
				2009	2010	2011	2012	2013	2014	2015	2016	2017	2018	2019	
PM <sub>10</sub>	24 saat	50	35	300	250	220	180	140	100	90	80	70	60	50	01.01.2019
	Yıllık	40	-	150	132	114	96	78	60	56	52	48	44	40	

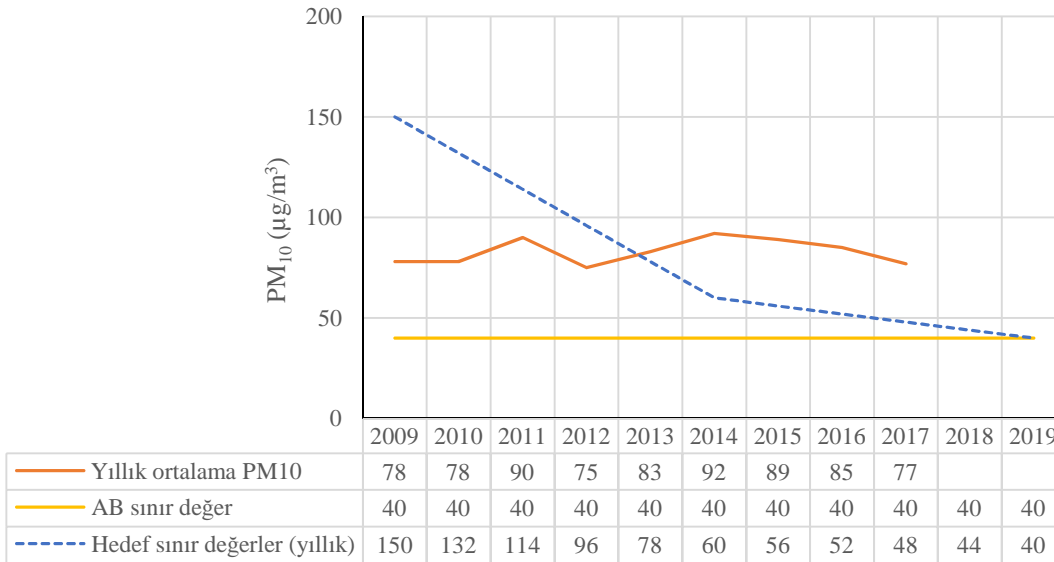


Şekil 1. Manisa’da aylık PM<sub>10</sub> kirliliği ve sınır değerler.

Şekil 1’in incelenmesinden anlaşılacağı gibi kentte en büyük PM<sub>10</sub> kirliliği 187 µg/m<sup>3</sup> ile 2013 Aralık ayında yaşanırken bunu 176 µg/m<sup>3</sup> ile 2014 Ocak ayı izlemiştir. Ocak 2017 ayı 79 µg/m<sup>3</sup> ile en az kirliliğin yaşandığı aydır. Genel olarak 2013 yılından itibaren PM<sub>10</sub> konsantrasyonlarında bir düşüş gözlenmektedir. Ancak bu düşüş 2017 yılı

dâhil olmak üzere halen planlanan hedeflerin üzerindedir. Diğer taraftan 2009-2012 yılları arasında Aralık ve Ocak aylarında gözlenmiş  $PM_{10}$  kirliliği hedeflerin altındadır. Bu yıllar için koyulan hedefler amacına ulaşmış gibi görünse de, 2017 yılı itibariyle yıllık hedefin yaklaşık % 30 üzerinde  $PM$  kirliliğinin bulunduğu söylenebilir. Ayrıca en az kirli araştırma ayı olarak bulunan Ocak 2017 de,  $PM_{10}$  kirliliği  $79 \mu\text{g}/\text{m}^3$  değeri ile Türkiye ortalaması olan  $55,2 \mu\text{g}/\text{m}^3$  değerinden [6] daha büyüktür.

Yıllık olarak  $PM_{10}$  değerleri incelendiğinde kirliliğin en yüksek olarak 2014 yılında  $92 \mu\text{g}/\text{m}^3$  ve en küçük olarak ta 2012 yılın da  $75 \mu\text{g}/\text{m}^3$  olarak ölçüldüğü görülmektedir. Ayrıca 2014 yılından itibaren 3 yıl ardı ardına bir önceki yıldan daha düşük değerler gözlenmiştir (Şekil 2). Ancak bu düşüş 3 yıl boyunca yaklaşık %16 lık bir azalmayı göstermektedir. 2019 hedeflerine ulaşılması için 2017 yılı değeri olan  $77 \mu\text{g}/\text{m}^3$  seviyesinden % 48 oranında daha düşüş gereklidir. Bu sebeple, kalan 2 yıl boyunca hava kalitesini arttırmak amacıyla alınan tedbirler arttırılmadıkça ya da mevcut tedbirlerin uygulaması daha sıkı hale getirilmedikçe 2019 yılı hedefine ulaşılmasının mümkün olmayacağı düşünülebilir.



Şekil 2. Manisa’da yıllık  $PM_{10}$  kirliliği ve sınır değerler.

### 3. $PM_{10}$ ile rüzgâr hızı ve sıcaklık ilişkisi

Bu çalışmada,  $PM_{10}$  kirliliğinin rüzgâr hızı ve sıcaklık ile değişimi de incelenmiştir. İnceleme ayları olarak araştırma dönemine ait en yüksek ve en düşük  $PM_{10}$  kirliliğinin görüldüğü Aralık 2013 ve Ocak 2017 ayları seçilmiştir. Tablo 2 de, 2013 Aralık ayı ile 2017 Ocak ayının günlük rüzgâr hızı (m/s) , hava sıcaklığı ( $^{\circ}\text{C}$ ) ve  $PM_{10}$  ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) değer çiftleri gösterilmiştir.  $PM_{10}$  ölçüm değeri olmayan veya gün içinde saatlik ölçüm yüzdesi %75 in altında kalan günler (günde 18 kereden az ölçüm alınmış günler) değerlendirme dışı bırakılmıştır.

Tablo 2 nin incelenmesinden de anlaşılacağı gibi, ilgili aylar arasında hava sıcaklığı yönünden büyük bir fark görülmez iken, rüzgâr hızı ve özellikle  $PM_{10}$  kirliliği birbirinden oldukça farklıdır. Nitekim 2013 Aralık ayı  $PM_{10}$  ortalaması  $187 \mu\text{g}/\text{m}^3$  olup 2017 Ocak ayı ortalama değeri olan  $79 \mu\text{g}/\text{m}^3$  ün iki katından daha büyüktür.

$t$  istatistiği; toplum ve örnek ortalamaları, eleman sayıları eşit yada eşit olmayan örnek grupları ortalamaları veya eşleştirilmiş örnek ortalamaları arasında istatistiksel anlamlı fark olup olmadığının araştırılması yanında toplum ortalaması güven aralıklarının hesaplanmasında da kullanılır. Eleman sayısı farklı iki örneğin ortalaması ile  $H_0: \mu_1=\mu_2$  sıfır hipotezinin  $H_1: \mu_1\neq\mu_2$  karşıt hipotezine göre test edilmesi istendiğinde, iki örneğin varyanslarının eşit olduğu kabulü ile  $t$  istatistiği denklem (1) ile ifade edilir. Hesaplanan  $t$  değeri seçilen  $\alpha$  anlamlılık düzeyinde  $t > t_\alpha$  ise  $H_0$  hipotezi red edilir,  $\mu_1\neq\mu_2$  olduğu sonucuna varılır [8, 9, 10].

Tablo 2. 2013 Aralık ve 2017 Ocak aylarına ait günlük ölçüm değerleri [7].

Günler	2013 Aralık günleri			2017 Ocak günleri		
	R.hızı (m/s)	Hava sıcaklığı (°C)	PM <sub>10</sub> (µg/m <sup>3</sup> )	R.Hızı (m/s)	Hava sıcaklığı (°C)	PM <sub>10</sub> (µg/m <sup>3</sup> )
1	0,7	9,3	140	0,8	-0,3	90
2	0,8	11,2	188	0,6	-1,1	152
3	2,8	10,5	59	0,6	0,4	124
4	2,7	6,7	55	0,6	3,1	171
5	1,6	6,3	117	1,6	10,1	61
6	0,7	3,4	201	3,7	12,4	*
7	1,2	4,1	179	1,8	0,8	*
8	0,9	1,7	122	1,9	-2,4	*
9	0,7	1,1	167	1,0	-3,0	*
10	0,7	1,8	*	1,1	0,2	*
11	1,3	2,3	*	1,4	3,7	68
12	0,6	2,9	*	2,3	9,6	45
13	1,1	1,4	*	0,7	2,5	94
14	0,8	2,6	136	0,8	3,9	96
15	0,6	1,6	178	1,1	10,3	56
16	0,8	2,5	201	0,9	8,6	60
17	2,3	7,2	78	0,9	7,8	71
18	1,3	5,2	125	0,7	7,8	90
19	0,8	3,3	214	1,1	11	90
20	0,6	2,7	267	1,6	7,2	59
21	0,5	3,0	316	1,8	5,7	50
22	0,6	2,4	283	1,6	4,1	69
23	0,6	1,9	249	1,1	3,6	97
24	0,6	1,7	389	0,8	4,3	96
25	0,7	5,6	392	1,7	6,5	48
26	0,6	4,3	240	2,3	3,9	46
27	0,9	7,2	216	2,2	1,1	47
28	1,1	10,8	142	1,9	1,4	56
29	0,8	9,5	164	0,9	1,2	73
30	1,1	7,4	134	1,7	4,1	73
31	1,9	9,0	87	2	3,9	58
$\bar{x}$	<b>1,04</b>	<b>4,86</b>	<b>187</b>	<b>1,39</b>	<b>4,27</b>	<b>79</b>
$S_x$	<b>0,61</b>	<b>3,19</b>	<b>88</b>	<b>0,69</b>	<b>4,06</b>	<b>32</b>
N	<b>31</b>	<b>31</b>	<b>27</b>	<b>31</b>	<b>31</b>	<b>26</b>

\*: Kayıp veri

$$t = \frac{\bar{x}_1 - \bar{x}_2}{\sqrt{\left[ \frac{(N_1-1)S_1^2 + (N_2-1)S_2^2}{N_1+N_2-2} \right] \left[ \frac{1}{N_1} + \frac{1}{N_2} \right]}} \quad (1)$$

$\bar{x}_1$  = Bir nolu örnek ortalaması

$\bar{x}_2$  = İki nolu örnek ortalaması

$N_1$  = Bir nolu örnek eleman sayısı

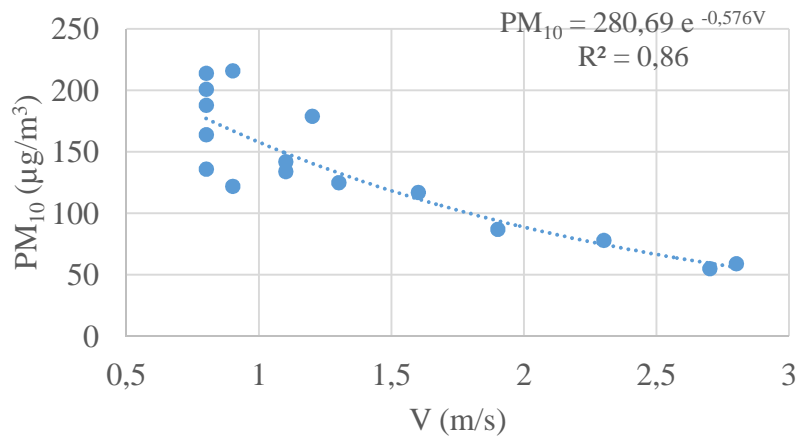
$N_2$  = İki nolu örnek eleman sayısı

$S_1^2$  = Bir nolu örnek varyansı

$S_2^2$  = İki nolu örnek varyansı

2013 Aralık ve 2017 Ocak aylarına ait rüzgâr hızı, sıcaklık ve  $PM_{10}$  ortalamaları arasında fark olup olmadığı  $t$  istatistiği ile kontrol edilmiş ve sırası ile  $t_{Rh} = 2,160$ ,  $t_S = 0,634$  ve  $t_{PM} = 5,883$  olarak hesaplanmıştır. Rüzgâr hızı ve sıcaklık  $t$  değeri  $\alpha = 0,05$  anlamlılık düzeyinde serbestlik derecesi  $s.d. = N_1+N_2-2 = 60$  için  $t$  tablo değeri ( $t_{(0,05/2;60)} = 2,000$ ) ile kıyaslandığında; rüzgâr hızı ortalamaları arasında % 95 önem seviyesinde anlamlı bir fark olduğu ancak sıcaklık ortalamaları farkının anlamlı olmadığı ( $p=0,529$ ) sonucuna varılmıştır. Diğer taraftan,  $PM_{10}$  ortalamaları  $t_{PM}$  değeri  $\alpha = 0,01$  anlamlılık düzeyinde serbestlik derecesi  $s.d. = N_1+N_2-2 = 51$  için  $t$  tablo değerinden ( $t_{(0,01/2;51)} = 2,680$ ) oldukça büyüktür. Bu sonuçlar ilgili aylar arasında hem  $PM_{10}$  ve hem de rüzgâr hızı ortalamalarının birbirlerinden sırasıyla % 99 ( $p=0,000$ ) ve % 95 ( $p=0,035$ ) önem seviyesinde farklı olduğunu, dolayısıyla rüzgâr hızının  $PM_{10}$  kirliliğinin azalmasında etkili olduğunu göstermektedir.

Diğer taraftan, özellikle rüzgâr hızının  $V \geq 2$  m/s olduğu günlerde  $PM_{10}$  kirlilik değerinin çok azaldığı görülmektedir. Rüzgâr hızının  $PM_{10}$  kirliliğini azaltmada önemli olup olmadığını; ayrıca hangi hızlardan itibaren bu etkinin önemli olduğunu belirlemek için Aralık 2013 ve Ocak 2017 aylarına ait günlük rüzgâr hızı –  $PM_{10}$  değer çiftleri  $V < 0,8$  m/s ve  $V \geq 0,8$  m/s olmak üzere iki gruba ayrılmıştır. 0,8 m/s değerinin seçilmesinde rüzgâr hızı ile  $PM_{10}$  değerleri ikilisi için hesaplanan korelasyon katsayısından yararlanılmıştır. Araştırma aylarına ait olmak üzere her iki hız grubu için rüzgâr hızı(m/s) ve  $PM_{10}$  ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) ilişkisini tanımlayan en uygun regresyon denklemleri hesaplanmıştır. Araştırma aylarında rüzgâr hızının  $V < 0,8$  m/s olduğu grupta iki değişken arasında anlamlı bir ilişki bulunmaz iken,  $V \geq 0,8$  m/s olduğu grup için % 99 güven düzeyinde anlamlı ancak ters yönlü bir ilişki bulunmuştur (Şekil 3). Başka bir anlatımla rüzgâr hızının  $V < 0,8$  m/s olduğu günlerde  $PM_{10}$  kirliliği kent atmosferinde arzu edilmeyen düzeylere ulaşır insan sağlığını tehdit etmektedir. Benzer sonuçlara farklı illeri konu alan diğer araştırmacılar tarafından da ulaşılmıştır [11, 12].



Şekil 3. Rüzgâr hızı-  $PM_{10}$  ilişkisi.

#### 4. PM<sub>10</sub> sınır değeri aşılın gün sayısı analizi

AB tarafından uygulanan bir diğer hava kalitesi ölçütü de bir yıl içerisinde limit değerin aşıldığı gün sayısıdır. HKDY de bu değer PM<sub>10</sub> kirliliği için 35 kez/yıl olarak yer almaktadır. Araştırma dönemini kapsayan yılların Aralık ve Ocak aylarında o yıla ait hedef değerlere göre PM<sub>10</sub> kirliliğinin aşıldığı gün sayıları Tablo 3 de verilmiştir.

Tablo 3. PM<sub>10</sub> kirliliği aşılın gün sayıları

Yıllar	2009	2010	2011	2012	2013	2014	2015	2016	2017
Aralık	0	0	12	3	17	12	22	9	12
Ocak	0	0	9	3	5	23	17	8	11

Çalışma verileri incelendiğinde sınır değerlerin aşılmasında rüzgâr hızı ve rüzgârlı gün sayısının etkili olduğu görülmektedir. Örneğin sınır değerinin 17 gün olarak aşıldığı Aralık 2013 ayında ortalama rüzgâr hızı 1,04 m/s hesaplanırken  $V > 2$  m/s ile esen rüzgârlı gün sayısı sadece 3 gün olmuştur. Buna karşın sınır değerin 5 gün aşıldığı 2013 Ocak ayında ortalama rüzgâr hızı 1,42 m/s hesaplanmış ve aynı ay içerisinde hızları 2,0 m/s ile 3,2 m/s arasında değişen rüzgârların görüldüğü gün sayısı ise 8 gün olarak belirlenmiştir. Aynı yıl içerisindeki her iki aya ait rüzgâr hızları arasında denklem (1) ile hesaplanan  $t$  değeri  $t = 2,263$  olarak hesaplanmış ve rüzgâr hızı ortalamaları farkı % 95 güven düzeyinde anlamlı bulunmuştur ( $p=0,027 < 0,050$ ). Diğer bir ifade ile ortalama rüzgâr hızı arttıkça PM<sub>10</sub> hedef sınır değerlerin altında kalan gün sayısı da azalmaktadır.

Manisa'da PM<sub>10</sub> kirliliğinin sınır değerleri aşan gün sayısı ile ülkemizin havası kirli diğer kentleri kıyaslandığında benzer durumlar görülmektedir. Örneğin PM<sub>10</sub> sınır değerlerinin aşıldığı gün sayısı Düzce'de 2013 Aralık ayında 17 gün ve Ocak 2014 ayında 21 gün; yine Ocak 2014 de Denizli merkez de 18 gündür [5]. AB sınır değeri olan 50 µg/m<sup>3</sup> değeri Samsun merkezde 1 yılda 210 gün aşılrken, Ankara Sincan da 2014 yılında 161, Ankara Dikmen'de 141 gün aşılmıştır. Başka bir anlatımla, Dikmen'de yaşayan insanlar 2014 yılında sadece 224 gün temiz hava solumuşlardır [5].

#### 5. Sonuçlar ve tartışma

Bu çalışmada, Manisa'da 2009-2017 yılları arasında Aralık ve Ocak ayları PM<sub>10</sub> kirliliğinin değişimleri incelenmiştir. 2008 yılında yürürlüğe giren HKDY ile 01.01.2019 tarihine kadar PM<sub>10</sub> değerlerinin kademeli olarak AB limit değeri olan 50 µg/m<sup>3</sup> değerine indirilmesi hedeflenmiş ise de, geçtiğimiz yıllar içerisinde kentteki PM<sub>10</sub> kirliliğinde ciddi bir azalma yaşanmamıştır. PM<sub>10</sub> kirliliği değerleri 2017 yılı itibariyle halen AB limit değerlerinin yaklaşık 2 katı üzerindedir ve kalan iki yıl içerisinde 2019 yılı için planlanan hava kalitesi değerlerine ulaşılması neredeyse imkânsızdır. Bu durumun sebebi olarak HKDY de 2009 ile 2013 yılları arasında hedeflenen sınır değerlerin o yıllar için gözlenen mevcut kirlilik değerlerinin çok üzerinde tutulması gösterilebilir. Zira 10 yıllık bir plan içerisinde ilk 5 yılında hava kalitesini artırma çabaları için bir sebep bırakılmamıştır. Manisa'da PM<sub>10</sub> kirliliği rüzgâr hızının etkisi altında azalmaktadır. Rüzgâr hızının  $V \geq 0,8$  m/s olduğu günlerde özellikle de hızın 2,0 m/s geçmesi halinde PM<sub>10</sub> kirliliği kent atmosferinden taşınmaktadır. Aralık ve Ocak aylarında rüzgâr hızı  $V < 0,8$  m/s olduğu günlerde sınır

değer aşılmakta ve aşılma gün sayısı 15'i geçmektedir. İyi bir hava kalitesi genel olarak temiz yakıt kullanımı, yenilenebilir enerji kaynaklarının kullanımının artırılması ve hava kalitesini iyileştirme planlarının ciddiyle uygulanması ile sağlanabilir. Ayrıca partikül maddenin rüzgârla taşınımını sağlayacak, hakim rüzgar yönünün ve rüzgar hızını etkileyebilecek unsurların çevresel etkilerinin de düşünüldüğü (yüksek katlı binalar gibi) şehir planlamalarının hava kirliliğini azaltacak ikincil önlemler olarak düşünülmesinde yarar görülmektedir.

## Kaynaklar

- [1] Varınca, K.B., Güneş, G., Ertürk, F., Hava kirleticilerinin insan sağlığı ve iklim değişikliği üzerine etkileri, **Bildiriler kitabı, Ulusal Hava Kalitesi Sempozyumu** (UHAKS 2008), 161–168, Konya, (2008).
- [2] Çevre ve Şehircilik Bakanlığı, Hava Kalitesinin Değerlendirme ve Yönetimi Yönetmeliği, Ankara, (2008).  
<http://www.mevzuat.gov.tr/Metin.Aspx?MevzuatKod=7.5.12188&MevzuatIliski=0&sourceXmlSearch=hava%20kalitesi>
- [3] World Health Organization (WHO), Air Quality Guidelines: Global Update 2005. Particulate matter, ozone, nitrogen dioxide and sulphur dioxide, World Health Organization, Regional Office for Europe, Copenhagen, (2006).
- [4] Çevre ve Şehircilik Bakanlığı, Hava Kalitesi Değerlendirme ve Yönetimi Genelgesi, Ankara, (2013).  
<http://webdosya.csb.gov.tr/db/cygm/eduardosya/GNG2013-37HavaKalitesiDegerl.pdf>
- [5] TMMOB Çevre Mühendisleri Odası, Hava kirliliği raporu, (2017).  
[https://www.tmmob.org.tr/sites/www.tmmob.org.tr/files/en\\_son\\_onarilan\\_hava\\_k.pdf](https://www.tmmob.org.tr/sites/www.tmmob.org.tr/files/en_son_onarilan_hava_k.pdf)
- [6] Tosun, E., Güllü, G., 2010-2016 yılları arasında Türkiye’de gözlenen kentsel hava kalitesinin insan sağlığı üzerindeki etkilerinin değerlendirilmesi, **Bildiriler kitabı, VII. Ulusal Hava Kirliliği Ve Kontrolü Sempozyumu**, 639–650, Antalya, (2017).
- [7] Çevre ve Şehircilik Bakanlığı, Hava Kalitesi İzleme Ağı, (2018).  
<http://www.havaizleme.gov.tr>
- [8] Chattopadhyay, S., Gupta, S. ve Saha, R.N., Spatial and Temporal Variation of Urban Air Quality: A GIS Approach, **Journal of Environmental Protection**, 1, 3, 264-277, (2010).
- [9] Yurtsever, N., **Deneysel istatistik metotlar**, TC Tarım Orman ve Köyişleri Bakanlığı, Köy Hizmetleri Genel Müdürlüğü Toprak ve Gübre Araştırma Enstitüsü Müdürlüğü Yayınları, Yayın No: 121, (1984).
- [10] Bayazıt, M., **Çok değişkenli istatistik analiz ve hidrolojide uygulamaları**, Su Vakfı, (2006).
- [11] Kara, G., Kentsel hava kirleticilerine meteorolojinin etkisi: konya örneği, **S.Ü. Müh.-Mim. Fak. Dergisi**, 27, 3, 73-86, (2012).
- [12] Yılmaz, A., The Effects of Climate Parametres on Air Pollution Parametres: Bolu Province Sample, **Journal of Current Researches on Social Sciences**, 2, 7, (2017).



# BALIKESİR ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ DERGİSİ

CİLT: 20 SAYI: 1

Haziran 2018

ISSN 1301-7985  
eISSN 2536-5142

## BALIKESİR ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ DERGİSİ MAKALE YAZIM KURALLARI

- Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi (Journal of Balıkesir University Institute of Science and Technology) bütün Fen, Mühendislik ve Mimarlık Anabilim Dallarını ilgilendiren konulardaki önemli, özgün, kaliteli araştırma ve çalışma makalelerini yayınlayan *hakemli ve bilimsel* bir dergidir. Haziran ve Aralık aylarında olmak üzere yılda iki kez yayınlanır.
- Dergide yayımlanan makaleler başka hiç bir yerde yayımlanamaz veya bildiri olarak sunulamaz. Kısmen veya tamamen yayımlanan makaleler kaynak gösterilmeden hiçbir yerde kullanılamaz. Dergiye gönderilen makalelerin içerikleri özgün, daha önce herhangi bir yerde yayımlanmamış veya yayımlanmak üzere gönderilmemiş olmalıdır. Değerlendirmeye sunulacak çalışmaların bir başka dergiye gönderilmediği veya basılmadığı ön yazı ile *mutlaka belirtilmelidir*.
- Dergi yazım kuralları aynı zamanda baskı formatıdır*. Bu nedenle yazım kurallarının yazar veya yazarlarca dikkatle uygulanması gerekmektedir. Yazım kurallarına uygun olmayan yazılar, yazarlara geri gönderilecektir. *Göstereceğiniz ilgi için teşekkür ederiz*.

<b>Sayfa boyutu, sayısı ve kenar boşlukları</b>	A4 formatında, en fazla (eğer mümkünse) 12 sayfa olmalıdır. Sol ve Sağ : 3 cm, Üst ve Alt: 2,5 cm.
<b>Sayfa numaraları</b>	Sayfa numaraları sayfa altında ve ortada verilmelidir.
<b>Satır boşlukları</b>	Bütün satır boşlukları Times New Roman karakterinde ve 12 punto olmalıdır.
<b>Metin</b>	Times New Roman karakterinde 12 punto ile, sağa ve sola dayalı olarak tek aralıklı yazılmalıdır. Noktadan sonra 2 boşluk, virgülden sonra 1 boşluk bırakılmalıdır.

<b>Paragraf</b>	Her paragraf arasında bir satır boşluk bırakılmalı, paragraf başlarında içerden başlanmamalıdır (Tab tuşu kullanılmamalıdır).
<b>Makale başlığı</b>	Sayfa başından 5 satır boşluk bırakıldıktan sonra, Times New Roman, 20 punto (koyu olmayacak) ile başlığın sadece ilk harfi büyük olacak şekilde sayfa ortalanarak yazılmalıdır.
<b>Yazar adı veya adları</b>	Başlıktan sonra 2 satır boşluk bırakılarak, ünvan belirtilmeden, Adın ilk harfi ve SOYAD'ın tamamı büyük harf ile, birden fazla yazarlarda aralarına virgöl konularak, Times New Roman, 12 punto, <b>koyu</b> ve sayfa ortalanarak yazılmalıdır.
<b>Yazarın/ların adresi/leri</b>	Yazar adının hemen altına boşluk bırakılmadan, Times New Roman, 10 punto ve <i>italik</i> olarak yazılmalıdır. Adresleri aynı olan yazarlar için tek adres, farklı yazar adresleri alt alta boşluk bırakılmadan yazılmalıdır.
<b>İletişim yazarının bilgileri</b>	Bütün yazarlar için Sorumlu yazar ilk sırada olacak şekilde; Ünvensiz Ad SOYAD, e-mail adresi, ORCID ID numarası ( <a href="http://orcid.org/xxxx-xxxx-xxxx-xxxx">http://orcid.org/xxxx-xxxx-xxxx-xxxx</a> .) aralarına virgöl konularak 1. sayfanın altına dipnot olarak, Times New Roman, 10 punto ile yazılmalıdır.
<b>Türkçe özet</b>	Adres/ler den 3 satır boşluk bırakıldıktan sonra, <b>Özet</b> kelimesi Times New Roman yazı karakterinde, 12 punto, <b>koyu</b> ve sola dayalı olarak yazılmalıdır. <i>Özet metni</i> Times New Roman yazı karakterinde, 12 punto ve <i>italik</i> olarak yazılmalıdır. Özet metninin 200 kelimeyi geçmemesine özen gösterilmelidir. Özet kelimesi ile özet metni arasında bir satır boşluk bırakılmalıdır.
<b>Anahtar kelimeler Keywords</b>	<b>Anahtar kelimeler:</b> ve <b>Keywords:</b> kelimeleri Türkçe özetin ve İngilizce özetin altına bir satır boşluk bırakılarak, Times New Roman, 12 punto, <b>koyu</b> ve <i>italik</i> olarak yazılmalıdır. En az 3 en fazla 6 adet anahtar kelime verilmeli, anahtar kelimelerin birincisinin ilk harfi büyük diğerleri küçük harfle ve aralarına virgöl konularak verilmelidir.

---

<b>İngilizce başlık ve Abstract</b>	Türkçe anahtar kelimelerin altına 2 satır boşluk bırakılarak, Times New Roman, 16 punto (koyu olmayacak) ile başlığın sadece ilk harfi büyük olacak şekilde sayfa ortalanarak yazılmalıdır. Abstract, Türkçe özet formatında yazılmalıdır.
<b>Ana başlıklar</b>	Ana Başlıklar sırasıyla numaralandırılmalıdır ( <b>1. Giriş</b> <b>2. Deneysel çalışmalar</b> gibi). <b>Tüm başlıklar</b> sola dayalı Times New Roman, 12 punto, <b>koyu</b> ve sadece ilk kelimenin ilk harfi büyük olacak şekilde yazılmalıdır. Ana başlıklardan önce 2 satır, sonra 1 satır boşluk bırakılmalıdır.
<b>Alt başlıklar</b>	Alt başlıklar ana başlık numarasına uygun olarak numaralandırılmalıdır. <b>Tüm alt başlıklar</b> sola dayalı Times New Roman, 12 punto, <b>koyu</b> ve <b>italik</b> olarak sadece ilk kelimenin ilk harfi büyük olacak şekilde yazılmalıdır ( <b>2.1. Malzeme</b> <b>2.2. Isıl işlemler</b> gibi). Alt başlıklardan önce tek satır boşluk bırakılmalı, sonra ise boşluk bırakılmadan metine geçilmelidir.
<b>Şekiller Resimler Fotoğraflar</b>	Sayfa sınırlarını aşmayacak şekilde ortalanarak, net ve okunaklı olmalıdır. Sıra ile numaralandırılmalıdır. Şekil no ve adları şeklin altında ortalanarak ve sadece ilk kelimenin ilk harfi büyük olarak verilmelidir. Şekiller ya bir çizim programı ile çizilmiş olmalı ya da en az 300 dpi çözünürlükte taranmış olmalıdır. Şekil olarak gösterilen grafik, resim ve metin kutularında yer alan yazı ve sayıların büyüklüğü makale içinde Times New Roman karakteri ile yazılmış 9 punto boyutundaki bir yazının büyüklüğünden az olmamalıdır. Şekilden önce, şekil adından önce ve sonra birer satır boşluk bırakılmalıdır. Şekiller metin içine yerleştirilirken mutlaka şekilden önce atıfta bulunulmalıdır.

---

<b>Tablolar</b>	<p>Sayfa sınırlarını aşmayacak şekilde ortalanarak konulmalıdır. Sıra ile numaralandırılmalıdır. Tablo no ve adları, tablonun üstünde tek satır boşluk ile sadece ilk kelimenin ilk harfi büyük olacak şekilde ortalanarak yazılmalıdır. Tablo adı yazılırken üstte ve altta birer satır, tablodan sonra yine bir satır boşluk bırakılmalıdır. Tablolara tablodan önce mutlaka metin içerisinde atıfta bulunulmalıdır. Tablo satır ve sütunlarındaki rakam ve yazılar Times New Roman 12 punto ile yazılmalıdır. Ancak zorunlu kalınan durumlarda yazı boyutu yazı sınırlarını geçmeyecek şekilde en az 9 puntoya kadar düşürülebilir.</p>
<b>Denklemler</b>	<p>Metin içerisine yazılacak denklemler, word yazım programındaki denklem editörü ile sola dayalı olarak yazılmalı ve eşitliklere sağa dayalı olarak parantez içerisinde sıra ile numara verilmelidir.</p>
<b>Semboller</b>	<p>Makale çok sayıda sembol içeriyor ya da makaledeki sembollerin açıklanması gerekiyorsa uluslararası standarda uygun olarak, semboller, kaynaklardan önce, Times New Roman 12 punto ile italik yazılmalıdır. Makalede ondalık gösterimde nokta kullanılmalı, binlikleri ayırırken virgül veya nokta kullanılmamalı gerekiyorsa tek boşluk kullanılmalıdır.</p>
<b>Kaynaklar</b>	<p>Kaynaklar metin içerisinde sıra ile numaralandırılmalıdır. Makalenin sonunda bulunan kaynaklar bölümündeki sıralama, metinde verilen sıraya uygun olarak yapılmalıdır.</p> <p>Atıfta bulunulan kaynaklar; ya ..... [1]. şeklinde cümlelerin sonunda yada ..... [1], ..... şeklinde cümle içinde verilmelidir. İki veya daha fazla kaynak yazarken verilecek kaynaklar sıralı ise [1,2,3,4] şeklinde değil, [1-4] şeklinde verilmelidir. Sıralı değil ise [8,11,15] şeklinde verilmelidir.</p> <p>Kaynaklar, Times New Roman 12 punto ile yazılmalı, sadece dergi, kitap ya da sempozyum adı kalın yazılmalıdır. Kaynaklar kısmında yer alan ulusal-uluslararası makalelerin yer aldığı dergi adları kısaltılmış halleriyle değil, açık olarak yazılmalıdır (örnek: dergi adı Wat. Res. şeklinde değil Water Resources şeklinde yazılmalı).</p>

---

## **Ulusal - Uluslararası Makaleler**

- [1] Li, G., Hart, A. ve Gregory, J., Flocculation and sedimentation of high turbidity water, **Water Resources**, 25, 9, 1137-1143, (1998).

## **Ulusal - Uluslararası Bildiriler**

- [2] Li, G., Hart, A. ve Gregory, J., Flocculation and sedimentation of high turbidity waters, **Proceedings, 9th Biennial Conference**, International Association on Water Quality, 1137-1143, Vancouver, (1998).

## **Ulusal - Uluslararası Kitap**

- [3] Li, G., Hart, A. ve Gregory, J., **Flocculation and sedimentation**, 295, Technomics Press, Lancaster PA, (1998).

## **Kitap İçinde Bölüm**

- [4] Blackburn, T., **Flocculation and sedimentation** in Li, G., Hart, A. ve Gregory, J., Physical Processes, Technomics Press, 29-45, Lancaster PA, (1998).

## **Editörlük**

- [5] Li, G., Hart, A. ve Gregory, J., **Flocculation and sedimentation**, 295, Technomics Press, Lancaster PA, (1998).

## **Makaleler**

- [6] Li, G., Hart, A. ve Gregory, J., Flokülasyona hız gradyanı etkisi, **Su Kirlenmesi Kontrolü Dergisi**, 7, 4, 26-32, (1998).
- [7] Snell, F. D. ve Ettore, L. S., **Encyclopedia of Industrial Chemical Analysis**, 14, Interscience, New York, (1971).

## **Basılmış Bilimsel Rapor**

- [8] Li, G., Hart, A. ve Gregory, J., The effect of velocity gradient in flocculation, Technical Report, NATO Science for Stability Programme, 150, Brussels, (1998).

## **Mesleki Teknik Rapor**

- [9] Li, G., Hart, A. ve Gregory, J., Flokülasyona hız gradyanı etkisi, Teknik Rapor 45, İTÜ Geliştirme Vakfı, İstanbul, (1998).
-

---

## **Doktora, Y.Lisans Tezi**

- [10] Türker, K., Yapıların deprem davranışının belirlenmesi için çok modlu uyarlamalı yük artımı yöntemi, Doktora Tezi, Balıkesir Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Balıkesir, (2005).

## **Standartlar**

- [11] TS825, Binalarda ısı yalıtım kuralları, **Türk Standartları**, Ankara, (1998).

## **Güncel Yazı**

- [12] Li, G., Hart, A. ve Gregory, J., Flokülasyona hız gradyanı etkisi, **Bilim ve Teknik**, 363, 8, 23–45, (1998).
- [13] Li, G., Hart, A. ve Gregory, J., Flokülasyona hız gradyanı etkisi, **Milliyet Gazetesi**, sf.2, 3, 24, (1998).

## **Web adresleri**

- [14] Li, G., Hart, A. ve Gregory, J., Flokülasyona hız gradyanı etkisi, (1998).  
<http://www.server.com/projects/paper2.html>, (20.05.2004).
-

