



e-ISSN: 2149-3367

e-ISSN: 2149-3367 CİLT / VOLUME: XXII SAYI / NUMBER: 1 ŞUBAT / FEBRUARY 2022

FEN BİLİMLERİ DERGİSİ

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

Afyon Kocatepe Üniversitesi FEN ve MÜHENDİSLİK BİLİMLERİ DERGİSİ

Afyon Kocatepe University
Journal of Science and
Engineering



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

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

AFYON KOCATEPE ÜNİVERSİTESİ
FEN VE MÜHENDİSLİK
BİLİMLERİ
DERGİSİ

Afyon Kocatepe University
Journal of Science and Engineering

Cilt / Volume 22
Sayı / Number 1

e – ISSN: 2149-3367

ŞUBAT 2022

FEBRUARY 2022

Derginin Amacı ve İçeriği

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

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

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

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

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

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

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

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

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

EDİTÖR / EDITOR-IN-CHIEF

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

ALAN EDİTÖRLERİ / EDITORIAL BOARD

Afife Binnaz HAZAR, Metallurgy and Materials Engineering, Yıldız Teknik University, (Turkey)

e-mail: afife.hazar@gmail.com

Ahmet YILDIZ, Geological Engineering, Afyon Kocatepe University, (Turkey)

e-mail: ayildiz@aku.edu.tr

Atilla EVCİN, Material Science and Engineering, Afyon Kocatepe University, (Turkey)

e-mail: evcin@aku.edu.tr

Bojan Zlender, Civil Engineering, University of Maribor, (Slovenia)

e-mail: bojan.zlender@um.si

Cevat İNAL, Survey Engineering, Konya Teknik University, (Turkey)

e-mail: cinal@ktun.edu.tr

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

e-mail: fohocaoglu@gmail.com

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

e-mail: hayalim@aku.edu.tr

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

e-mail: bceken@aku.edu.tr

İbrahim EROL, Chemistry, Afyon Kocatepe University, (Turkey)

e-mail: ierol@aku.edu.tr

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

e-mail: sbsagis@aku.edu.tr

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

e-mail: izarluer@aku.edu.tr

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

e-mail: mdilek@aku.edu.tr

Muhittin BAŐER, Mathematics, Afyon Kocatepe University, (Turkey)
e-mail: mbaser@aku.edu.tr

Mustafa YILDIZ, Molecular Biology and Genetics, Afyon Kocatepe University, (Turkey)
e-mail: mustafa_yildizus@yahoo.com

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

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

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

Sinan SARAŐLI, Statistics, Afyon Kocatepe University, (Turkey)
e-mail: ssaracli@aku.edu.tr

Őükrü TALAŞ, Metallurgy and Materials Engineering, Afyon Kocatepe University, (Turkey)
e-mail: stalas@aku.edu.tr

Uőman ERŐÜN, Biomedical Engineering, Afyon Kocatepe University, (Turkey)
e-mail: uergun@aku.edu.tr

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

ADRES/ADDRESS:

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

İÇİNDEKİLER / CONTENTS

FEN BİLİMLERİ / SCIENCE

FİZİK / PHYSICS (11)

Araştırma Makalesi / Research Article HDAC inhibitörü 2-(N-(2-hidroksifenil)-2-propilpentanamid)' in Kuantum Kimyasal Hesaplamalar ile Moleküler Yapı, Spektroskopik (IR, NMR, UV-VIS) İncelemeleri ve Lineer Olmayan Optik (NLO) Analizi Molecular Structure, Spectroscopic (IR, NMR, UV-VIS) Investigations and Non Linear Optical (NLO) Analysis of HDAC inhibitor 2-(N-(2-hydroxyphenyl)-2-propylpentanamide) with Quantum Chemical Calculations Tuğba GÖCEN	011101 (1-15)
Araştırma Makalesi / Research Article Uyku Apnesi Teşhisine Yeni Bir Bakış Açısı: PSSA-g-PANI tabanlı SAW Sensörü Kullanarak İzopren Tespiti A New Perspective towards Diagnosis of Sleep Apnea: Isoprene Detection Using PSSA-g-PANI based SAW Sensor Cihat TAŞALTIN, Gülsen BAYTEMİR, Nevin TAŞALTIN	011102 (16-22)

KİMYA / CHEMISTRY (12)

Araştırma Makalesi / Research Article Kadmiyum ve C Vitamininin Citrobacter Freundii'nin Antioksidan Enzimleri ve Stres Belirteçleri Üzerine Etkisi Effect of Cadmium and Vitamin C on Citrobacter Freundii's Antioxidant Enzymes and Stress Markers Muhammad Salihu IBRAHİM, Meltem ÇAKMAK, Dursun ÖZER, Fikret KARATAS, Sinan SAYDAM	011201 (23-32)
Araştırma Makalesi / Research Article Dy ³⁺ Katkılı BaB ₄ O ₇ Bileşiğinin Sentezlenmesi ve Optiksel Özelliklerinin Araştırılması Synthesis and Investigation of Optical Properties of Dy ³⁺ Doped BaB ₄ O ₇ Compound Sera İFLAZOĞLU	011202 (33-44)

<p>Araştırma Makalesi / Research Article</p> <p>Ham Portakal Kabuğu ile Sulu Çözeltilerden Mangan (II) İyonlarının Uzaklaştırılması: Denge, Kinetik ve Termodinamik Çalışmalar</p> <p>Removal of Manganese (II) Ions from Aqueous Solutions with Raw Orange Peel: Equilibrium, Kinetic and Thermodynamic Studies</p> <p>Yalçın ALTUNKAYNAK, Mutlu CANPOLAT</p>	<p>011203 (45-56)</p>
<p>Araştırma Makalesi / Research Article</p> <p>Gümüş Nitrat Katkılı Modifiye Nanofiber Membranların Hazırlanması, Karakterizasyonu ve Antibakteriyel Özellikleri</p> <p>Preparation, Characterization and Antibacterial Properties of Silver Nitrate Doped Modified Nanofiber Membranes</p> <p>Burcu ÖZCAN, Esengül KIR, Nalan ÇİÇEK BEZİR, Tuğba SARDOHAN KÖSEOĞLU, İsmail ÖZMEN, Atilla EVCİN</p>	<p>011204 (57-67)</p>

MATEMATİK & İSTATİSTİK / MATHEMATICS & STATISTICS (13)

<p>Araştırma Makalesi / Research Article</p> <p>Sıra Azaltan Dönüşüm Yarıgruplarının Sıfır-Bölen Çizgesi</p> <p>Zero-Divisor Graphs of Order-Decreasing Full Transformation Semigroups</p> <p>Kemal TOKER, Zeynep EŞİDİR</p>	<p>011301 (68-74)</p>
<p>Araştırma Makalesi / Research Article</p> <p>Genelleştirilmiş Burgers-Huxley Denkleminin Bir Sayısal Çözümü</p> <p>A Numerical Solution of the Generalized Burgers-Huxley Equation</p> <p>Gonca ÇELİKTEN, Adem CANKURT</p>	<p>011302 (75-84)</p>
<p>Araştırma Makalesi / Research Article</p> <p>Lineer Olmayan Kübik-Kuintik Schrödinger Denkleminin Üstel $-\Phi(\xi)$ Yöntemiyle Tam Çözümleri</p> <p>Exact Solutions of the Nonlinear Schrödinger Equation With Anti Cubic Nonlinearity by the $\exp(-\Phi(\xi))$ Method</p> <p>Melike KAPLAN</p>	<p>011303 (85-91)</p>
<p>Araştırma Makalesi / Research Article</p> <p>Minkowski Düzleminde Eğrilerin Anti-Pedalları ve İlkelleri</p> <p>Anti-pedals and Primitives of Curves in Minkowski Plane</p> <p>Gülşah AYDIN ŞEKERCİ</p>	<p>011304 (92-99)</p>

MÜHENDİSLİK BİLİMLERİ / ENGINEERING

BİLGİSAYAR & BİLİŞİM / COMPUTER & INFORMATICS (51)

Araştırma Makalesi / Research Article Mısır Tohumu Embriyolarının Bölütlenmesinde Tam Evrimsel Ağ Tabanlı Mimarilerin Tam Bağlı Şartlı Rastgele Alanlar ile Entegrasyonu Integration of Fully Convolutional Network Based Architectures with Fully Connected Conditional Random Fields in Maize Seed Embryos Segmentation Serdar ALASU, Muhammed Fatih TALU	015101 (100-111)
Araştırma Makalesi / Research Article Likert Tip Veride Bulanık Mantık ve Derin Öğrenme Entegrasyonu Fuzzy Logic and Deep Learning Integration in Likert Type Data Zeynep ÜNAL, Emre İPEKÇİ ÇETİN	015102 (112-125)
Araştırma Makalesi / Research Article Dağıtık Veritabanları için Geliştirilmiş Yeni Güvenlik Modeli New Security Model Developed for Distributed Databases Çiğdem BAKIR, Mehmet GÜÇLÜ	015103 (126-135)

ELEKTRİK & ELEKTRONİK / ELECTRICAL & ELECTRONICS (52)

Araştırma Makalesi / Research Article Eniyilemesi X-Bandında Kolaylıkla Gerçekleştirilebilen Frekans Seçici Soğurucu Yüzey Tasarımı An Easily Optimizable Frequency Selective Absorber Design for X-Band Bora DÖKEN	015201 (136-141)
---	-------------------------

ENDÜSTRİ & TEKSTİL/ INDUSTRY & TEXTİLES (53)

Araştırma Makalesi / Research Article Çok Kriterli Grup Karar Verme Problemleri için Sezgisel Bulanık SAW Yönteminin Genişletilmesi Extension of Intuitionistic Fuzzy SAW Method for Multi-Criteria Group Decision Making Problems Hüseyin Avni ES, Merve HATİPOĞLU	015301 (142-153)
---	-------------------------

Araştırma Makalesi / Research Article Fiziksel Yöntemlerin Zeytin Acılık Bileşenleri Üzerindeki Etkilerinin Modellenmesi Modeling the Effects of Physical Methods on Olive Bitterness Components Tuncay YILMAZ, Alev Yüksel AYDAR, Melisa ÖZÇELİK	015401 (154-164)
---	-------------------------

Araştırma Makalesi / Research Article Coğrafi Bilgi Sistemleri ve Bulanık Analitik Hiyerarşi Süreci ile Elektrikli Araç Şarj İstasyonu Yer Seçimi Site Selection for Electric Vehicle Charging Station with Geographic Information Systems and Fuzzy Analytical Hierarchy Process Süleyman Sefa BİLGİLİOĞLU	015501 (165-174)
Araştırma Makalesi / Research Article Açık Maden Ocağının Fotogrametrik Yöntem ile Geometrik ve Spektral Analizi: Bigadiç Bor Maden İşletmesi Örneği Geometric and Spectral Analysis of Open-pit Mining with Photogrammetric Method: The Case of Bigadiç Boron Mine Furkan CAN, Ahmet Batuhan POLAT, Özgün AKÇAY	015502 (175-186)

Araştırma Makalesi / Research Article İnce Malzeme Miktarı ve Cinsi ile İri Agrega Boyutunun Kendiliğinden Yerleşen Betonların İşlenebilirlik Özelliklerine Etkisi Effects of Fines Content and Type, and Coarse Aggregate Size on the Workability Properties of Self-Compacting Concretes Hayati HİLMİOĞLU, Cengiz ŞENGÜL, Mustafa Hulusi ÖZKUL	015601 (187-198)
Araştırma Makalesi / Research Article Anlık Güç Spektrumu ile Eşleştirilmiş Kayıtların Tek Serbestlik Dereceli Sistemlerin İnelastik Yer Değiştirmelerine Etkisi Influence of Instantaneous Power Spectrum Matched Records on Inelastic Displacements of Single-Degree-of-Freedom Systems Esra ZENGİN	015602 (199-206)

Araştırma Makalesi / Research Article Silisyum Karbür (SiC) ile Güçlendirilmiş Çinko-Alüminyum (ZA40) Alaşımının Aşınma Parametrelerinin İncelenmesi Investigation of Wear Parameters of Silicon Carbide (SiC) Strengthened Zinc-Aluminium (ZA40) Alloy Emre Deniz YALÇIN, Aykut ÇANAKÇI	015701 (207-213)
Araştırma Makalesi / Research Article Potasyum Katkılamının Ag:ZnO Filmlerinin Yapısal Özellikleri Üzerine Etkisinin İncelenmesi Investigation of Potassium Doping Effect on the Structural Properties of Ag:ZnO Films Fatma SARF, Emin YAKAR	015702 (214-221)

Araştırma Makalesi / Research Article Bir Newtonyen Olmayan Akışkanın Momentum ve Isıl Sınır Tabakalarının Benzerlik Çözümleri: Cross Akışkan Modeli Similarity Solutions of a non-Newtonian Fluid's Momentum and Thermal Boundary Layers: Cross Fluid Model Hikmet SÜMER, Yiğit AKSOY	015901 (222-239)
Araştırma Makalesi / Research Article İş Parçası Dinamiğinin Frezeleme Kararlılığına Etkisinin İncelenmesi Investigation of Workpiece Dynamics Influence on Milling Stability Kadir KIRAN, Mehmet Cengiz KAYACAN	015902 (240-251)
Araştırma Makalesi / Research Article Potansiyel Kıkırdak Tedavisi için Poliakrilamid/Aljinat Hibrit Hidrojellerin Mekanik ve Tribolojik Analizi Mechanical and Tribological Analysis of Polyacrylamide/Alginate Hybrid Hydrogels for Potential Cartilage Treatment Yusuf KANCA, Emir AVCIOĞLU, Lynne HOPKINS, Ercan BİLGE	015903 (252-261)

AKÜ FEMÜBİD 22 (2022) 011101 (1-15)

AKU J. Sci. Eng. 22 (2022) 011101 (1-15)

DOI: 10.35414/akufemubid.1036164

Araştırma Makalesi / Research Article

HDAC inhibitörü 2-(N-(2-hidroksifenil)-2-propilpentanamid)' in Kuantum Kimyasal Hesaplamalar ile Moleküler Yapı, Spektroskopik (IR, NMR, UV-VIS) İncelemeleri ve Lineer Olmayan Optik (NLO) Analizi

Tuğba GÖCEN

Zonguldak Bülent Ecevit Üniversitesi, Ahmet Erdoğın Sağlık Hizmetleri Meslek Yüksekokulu, Tıbbi Hizmetler ve Teknikleri Bölümü, Zonguldak.

e-posta: tugbagocen86@gmail.com. ORCID ID: <http://orcid.org/0000-0003-0078-8531>

Geliş Tarihi: 14.12.2021

Kabul Tarihi: 22.02.2022

Öz

Antitümör aktiviteye sahip bir histon deasetilaz inhibitörü (HDCA) olan 2-(N-(2-hidroksifenil)-2-propilpentanamid) [OH-VPA], yeni bir aril valproik asit (VPA) türevidir. Bu çalışmada, OH-VPA'nın yapısal, spektroskopik ve elektronik özellikleri teorik hesaplamalarla incelenmiştir. OH-VPA'nın optimize moleküler geometrisi ve harmonik titreşim frekansları, Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi (DFT) B3LYP yöntemi kullanılarak 6-311++G(d,p) baz seti ile hesaplanmıştır. Molekülün reaktivitesini anlamak için UV-Vis elektronik absorpsiyon parametreleri, HOMO-LUMO enerji aralığı, moleküler elektrostatik potansiyel (MEP) yüzey analizleri ve kimyasal reaktivite tanımlayıcıları TD-DFT yaklaşımı ile gerçekleştirilmiştir. Ayrıca, OH-VPA'nın ^{13}C NMR ve ^1H NMR'nin kimyasal kayma değerleri, geometri optimizasyonunda kullanılan aynı yöntem ve aynı temel set uygulanarak ayar içeren atomik orbital (GIAO) yöntemi kullanılarak hesaplanmıştır. Ortalama polarizabilite (α), polarizabilite anizotropisi ($\Delta\alpha$) ve ortalama birinci merteye hiperpolarizabilite (β) sonlu alan yöntemi kullanılarak hesaplanmıştır. Yüksek β değerleri ($2,144 \times 10^{-30}$ esu), incelenen bileşiğin NLO malzemelerinin geliştirilmesinde iyi bir aday olabileceğini göstermektedir. Molekülün teorik olarak hesaplanan yapısal parametreleri, titreşim dalga sayıları ve NMR kimyasal kaymaları literatürden elde edilen deneysel sonuçlarla iyi bir uyum içindedir.

Anahtar kelimeler

2-(N-(2-hidroksifenil)-2-propilpentanamid);
DFT; MEP; UV-Vis
Analizi; Mulliken Yük

Molecular Structure, Spectroscopic (IR, NMR, UV-VIS) Investigations and Non Linear Optical (NLO) Analysis of HDAC inhibitor 2-(N-(2-hydroxyphenyl)-2-propylpentanamide) with Quantum Chemical Calculations

Abstract

2-(N-(2-hydroxyphenyl)-2-propylpentanamide) [OH-VPA], a histone deacetylase inhibitor (HDCA) with antitumor activity, is a new aryl valproic acid (VPA) derivative. In this work, structural, spectroscopic and electronic properties of OH-VPA were investigated by theoretical calculations. Optimized molecular geometry and harmonic vibrational frequencies of OH-VPA were calculated using the Density Functional Theory (DFT) B3LYP method with 6-311++G(d,p) basis set. UV-Vis. electronic absorption parameters, HOMO-LUMO gap and molecular electrostatic potential (MEP) surface analyses and chemical reactivity descriptors of OH-VPA were performed to understand the reactivity of the molecule by the TD-DFT approach. Moreover, the values of the chemical shifts of the ^{13}C NMR and ^1H NMR were computed using the gauge independent atomic orbital (GIAO) method applying the same method and the same basis set as used in geometry optimization. The mean polarizability (α), the anisotropy of the polarizability ($\Delta\alpha$) and the mean first-order hyperpolarizability (β) were calculated by using the finite field method. The high β values (2.144×10^{-30} esu) indicate that the studied compound may be a good candidate in the development of NLO materials. The structural parameters, vibrational wavenumbers, NMR chemical shifts of the molecule which are calculated theoretically are a good agreement with the experimental results obtained from the literature.

Keywords

2-(N-(2-hydroxyphenyl)-2-propylpentanamide);
DFT; MEP; UV-Vis
Analysis; Mulliken
Charge

1. Giriş

Kanser, küresel olarak düşünüldüğünde önemli bir ölüm nedenidir ve 2018 yılında tahmini 9,6 milyon ölümden sorumlu olduğu WHO (Dünya Sağlık Örgütü) tarafından bildirilmiştir (Int Kyn. 1). Epigenetik değişiklikler kanser ile ilişkilidir ve bu nedenle yeni anti-kanser ilaçlarının gelişimi son yıllarda hızla artmıştır. Epigenetik ilaçlar arasında, tümörlerde hücre ölümüne yol açabilen gen ekspresyonunda değişiklikleri indükleyen histon deasetilaz inhibitörleri (HDAC) yer almaktadır (Thotala *et al.* 2015). Histon deasetilaz inhibitörleri, önemli bir antikanser ajan sınıfı olarak ortaya çıkmışlardır ve tümörlerde hücre ölümüne yol açabilecek gen ekspresyonunda değişikliklere neden olurlar (Eyal *et al.* 2005).

Valproik asit (VPA), antitümör aktiviteye sahip bir HDAC inhibitörüdür. Hematolojik maligniteler de dahil olmak üzere bazı kanser türlerinin tedavisinde kullanılmıştır (Wang *et al.* 2011). VPA'nın kansere karşı sunduğu ümit verici etkilerine rağmen, esas olarak hepatotoksisiteye bağlı yan etkilere neden olur (López *et al.* 2020), teratojenite ve çoğunlukla mM aralığında istenen farmakolojik aktiviteyi elde etmek için yüksek konsantrasyonlar gerekir (Krauze *et al.* 2015). Bu nedenle, VPA ile ilişkili yan etkileri azaltmak veya önlemek ve aktivitesini arttırmak için Martel vd. (2016) tarafından bir dizi VPA türevi tasarlanmış ve 2-(N-(2-hidroksifenil)-2-propilpentanamid) [OH-VPA] adlı bir bileşik elde edilmiştir. Bu bileşik, rahim ağzı kanseri (HeLa), farklılaşmamış sarkom (A204) ve göğüs kanseri hücreleri gibi bazı kanser hücre dizilerinde geliştirilmiş anti-proliferatif etkileri nedeniyle potansiyel bir antikanser ajandır. Wejebe vd. (2020) OH-VPA'nın VPA'dan daha yüksek bir antiproliferatif etkiye sahip olduğunu göstermişlerdir.

Bir molekülün yapısal, spektroskopik ve elektronik özelliklerinin kuantum kimyasal hesaplama yöntemleri ile tahmini, yeni ilaç etken maddelerinin sentezlenmesi ve ilaç-reseptör etkileşimlerinin belirlenmesi açısından büyük önem taşımaktadır. Şimdiye kadar yapılan detaylı literatür araştırmasına

dayanarak, OH-VPA'nın yapısal, spektroskopik ve elektronik özelliklerinin kuantum kimyasal hesaplamalarına ilişkin herhangi bir çalışmaya rastlanılmamıştır. Yoğunluk fonksiyonel teorisi (DFT) hesaplamaları, moleküler elektronik yapının tahmin edilmesinde önem taşımaktadır. Bu çalışmanın amacı, OH-VPA'nın moleküler geometrisi, titreşim spektrumunun ve elektronik özelliklerinin kapsamlı bir tanımını vermektir. Deneysel sonuçlarla karşılaştırmak amacıyla, moleküler yapısı, titreşim frekansları, ¹H ve ¹³C-NMR kimyasal kaymaları, DFT/B3LYP yöntemi ile hesaplanmıştır. Ayrıca molekül içindeki yük transferini açıklamak için ultraviyole görünür ışık (UV-Vis) analizi yapılmış, HOMO ve LUMO enerjileri ve kuantum kimyasal tanımlayıcıları zamana bağlı yoğunluk fonksiyoneli (TD-DFT) yaklaşımıyla DMSO, kloroform çözücüleri ve gaz fazında hesaplanmıştır. Ayrıca molekülün moleküler elektrostatik potansiyel (MEP) analizi, Mulliken yük analizi ve lineer olmayan optik (NLO) özellikleri analiz edilmiştir.

2. Materyal ve Metot

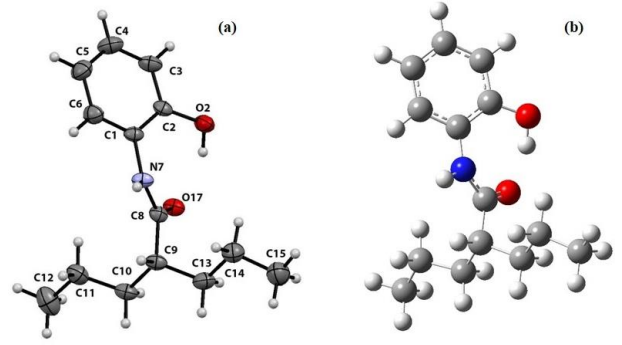
Bu çalışmada OH-VPA'nın geometrik yapı optimizasyonu, Yoğunluk fonksiyoneli teorisi (DFT), Becke' in üç parametrelili (B3) ve Lee–Yang–Parr (LYP) korelasyon fonksiyonu (B3LYP) yöntemi ve 6-311++G(d,p) baz seti kullanılarak gerçekleştirilmiştir. OH-VPA'nın harmonik titreşim frekansları ise aynı yöntem ve aynı baz seti ile hesaplanmıştır. Harmonik titreşim frekanslarının hesaplanan değerlerini deneysel değerlere uygun olarak iyileştirmek için ölçeklendirme çarpanı ile çarpılmıştır. Titreşim frekansı atamaları potansiyel enerji dağılımı (PED) açısından VEDA 4 programı kullanılarak yapılmıştır (Jamróz 2010). Molekülün reaktivitesini anlamak için OH-VPA'nın UV-Vis. (görünür bölge) elektronik absorpsiyon parametreleri, HOMO-LUMO gap, iyonizasyon potansiyeli, elektron afinitesi, kimyasal sertlik ve yumuşaklık, kimyasal potansiyel, elektrofililik indeksi gibi kimyasal reaktivite tanımlayıcıları, zamana bağlı yoğunluk fonksiyonel teorisi (TD-DFT) yöntemiyle gaz fazında ve farklı çözücülerde (kloroform, DMSO) hesaplanmıştır. Molekülün bağlı polaritesini anlamak için moleküler elektrostatik potansiyel yüzeyi (MEP) DFT yöntemi ile aynı

seviyede belirlenmiştir. OH-VPA molekülündeki molekül içi yük transferini anlamak için Mulliken atomik yükleri B3LYP yöntemi 6-311G++(d,p) baz seti ile hesaplanmıştır. OH-VPA' nın ^{13}C -NMR ve ^1H -NMR kimyasal kayma değerleri, CDCl_3 (kloroform) çözücüsü içinde DFT/B3LYP/6-311++G(d,p) seviyesinde GIAO (ayar içeren atomik orbital/Gauge Independent Atomic Orbital) yöntemiyle hesaplanmıştır. OH-VPA' nın lineer olmayan optik (NLO) parametreleri, ortalama polarizebilite (α), polarizebilite anizotropisi ($\Delta\alpha$) ve ortalama birinci merteye hiperpolarizebilite (β) değerleri, DFT/B3LYP/6-311++G(d,p) seviyesinde sonlu alan yöntemi kullanılarak hesaplanmıştır. OH-VPA için yapılan tüm teorik hesaplamalar Gaussian 16W paket programı (Frisch *et al.* 2016) ve GaussView 6.1.1 arayüz programı (Dennington *et al.* 2016) kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

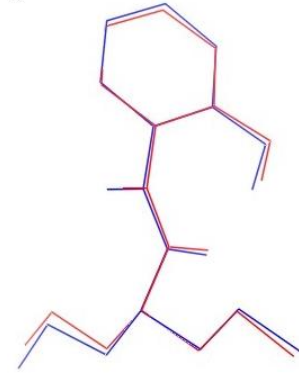
3. Bulgular

3.1 Geometri Optimizasyonu

OH-VPA [$\text{C}_{14}\text{H}_{21}\text{NO}_2$]' nın giriş yapısı koordinatları Cambridge Yapı Veritabanından (CCDC 1429149) alınmış ve geometri optimizasyonu, DFT/B3LYP yöntemiyle 6-311++G(d,p) baz seti kullanılarak gerçekleştirilmiştir. OH-VPA' nın kristal yapısı ve optimize edilmiş geometrik yapısı Şekil 1' de karşılaştırmalı olarak atomik numaralarıyla gösterilmiştir. Ayrıca, deneysel (Martel *et al.* 2016) ve teorik olarak hesaplanan geometrik parametreler Çizelge 1' de listelenmiştir. OH-VPA' nın optimize geometrik yapısı ve deneysel geometrik yapısı arasındaki benzerliği görselleştirmek için overlay diyagramı Şekil 2' de gösterilmiştir.



Şekil 1. OH-VPA' nın (a) X-ışını tek kristal yapısı (b) B3LYP/6-311++G(d,p) seviyesinde elde edilen optimize geometrik yapısı



Şekil 2. OH-VPA' nın optimize yapısı (mavi) ile deneysel (X-ışını tek kristal) yapısının (kırmızı) overlay diyagramı

Çizelge 1. OH-VPA' nın optimize geometrik parametrelerinin deneysel parametreleriyle karşılaştırılması

Geometrik Parametreler	DFT/B3LYP	Deneysel
Bağ Uzunluğu (Å)	6-311++G(d,p)	X-Ray
C(1)-C(6)	1,401	1,388(3)
C(1)-C(2)	1,410	1,389(3)
C(1)-N(7)	1,429	1,426(3)
C(2)-O(2)	1,352	1,367(3)
C(2)-C(3)	1,401	1,392(3)
C(3)-C(4)	1,387	1,367(3)
C(4)-C(5)	1,396	1,377(4)
C(5)-C(6)	1,388	1,379(4)
C(8)-O(17)	1,233	1,246(2)
C(8)-N(7)	1,361	1,337(3)
C(8)-C(9)	1,527	1,515(3)
C(9)-C(13)	1,543	1,516(3)
C(9)-C(10)	1,543	1,526(3)
C(10)-C(11)	1,533	1,516(3)
C(11)-C(12)	1,532	1,517(4)
C(13)-C(14)	1,533	1,516(4)
C(14)-C(15)	1,532	1,500(4)
N(7)-H(7)	1,009	0,880
O(2)-H(2)	0,987	0,839
O(17)...H(38)	1,665	1,831
O-H...O		
Bağ Açılımları^(o)		
C(1)-C(2)-O(16)	123,9	123,2
C(2)-C(1)-N(7)	123,9	123,8
C(2)-O(16)-H(38)	108,7	109,5
C(1)-C(2)-C(3)	118,5	119,0

Çizelge 1. (devam ediyor)

Geometrik Parametreler	6-311++G(d,p)	Deneysel
Bağ Açıları^(o)		
C(2)-C(3)-C(4)	121,5	120,7
C(3)-C(4)-C(5)	120,0	120,8
C(4)-C(5)-C(6)	119,1	118,9
C(5)-C(6)-C(1)	121,5	121,3
C(6)-C(1)-C(2)	119,4	119,3
C(1)-N(7)-C(8)	129,8	127,4
N(7)-C(8)-O(17)	123,1	122,0
N(7)-C(8)-C(9)	116,1	117,2
C(8)-C(9)-C(10)	109,6	109,0
C(9)-C(10)-C(11)	114,7	113,6
C(10)-C(11)-C(12)	112,7	114,3
C(10)-C(9)-C(13)	111,3	113,6
C(9)-C(13)-C(14)	114,8	113,5
C(13)-C(14)-C(15)	112,7	114,2
Dihedral Açılar^(o)		
C(1)-C(2)-C(3)-C(4)	0,7	1,6
C(2)-C(3)-C(4)-C(5)	-0,9	0,2
C(3)-C(4)-C(5)-C(6)	0,2	-1,5
C(4)-C(5)-C(6)-C(1)	0,6	0,9
C(6)-C(1)-C(2)-C(3)	0,1	-2,2
N(7)-C(1)-C(2)-C(3)	-176,0	178,9
C(2)-C(1)-N(7)-C(8)	-37,8	-44,2
C(1)-N(7)-C(8)-C(9)	-174,1	-167,9
C(8)-C(9)-C(10)-C(11)	-63,8	-60,5
C(9)-C(10)-C(11)-C(12)	-178,5	175,3
C(11)-C(10)-C(9)-C(13)	174,5	176,6
C(10)-C(9)-C(13)-C(14)	-174,3	-177,8
C(9)-C(13)-C(14)-C(15)	178,3	172,4
C(1)-C(2)-O(16)-H(38)	31,4	35,2
C(3)-C(2)-O(16)-H(38)	-151,2	-146,9
O(17)-C(8)-N(7)-H(37)	177,2	-169,0
O(17)-C(8)-N(7)-C(1)	6,2	11,1
C(1)-N(7)-C(8)-O(17)	6,2	11,1

OH-VPA' nın fenil halkasında C-C bağ uzunluğunun DFT yöntemiyle hesaplanan değerleri 1,387 ile 1,429 Å arasında değişirken, bu değerler deneysel verilerle (1,367-1,392 Å) oldukça uyumludur.

C8-O17 bağı çift bağ karakteri gösterirken, C2-O2 kısmi tek bağ karakteri sergiler. C8-O17 ve C2-O2 bağ uzunlukları deneysel olarak sırasıyla 1,246 (2) ve 1,367 (3) Å iken bu uzunluklar DFT/B3LYP yöntemiyle sırasıyla 1,233 ve 1,352 Å olarak hesaplanmıştır.

Moleküldeki tüm bağ uzunlukları incelendiğinde en uzun bağ uzunluğunun C9-C10 bağına ait olduğu, en kısa bağ uzunluğunun ise O2-H2 bağına ait olduğu görülmektedir. C9-C10 ve O2-H2 bağ uzunlukları sırasıyla deneysel olarak 1,526 (3) ve 0,839Å iken, DFT/B3LYP yöntemiyle sırasıyla 1,543 ve 0,987 Å olarak hesaplanmıştır.

OH-VPA için N-H bağ uzunluğu 1,009 Å olarak hesaplanmıştır ve bu değer 0,880 Å olarak bulunan

deneysel değerden (0,129 Å) daha büyüktür. Ayrıca, bu yapı için, ilki fenole ait olan ve ikincisi karbonil grubuna ait olan O2-H2...O17-C8 arasında net bir hidrojen bağı etkileşimi vardır.

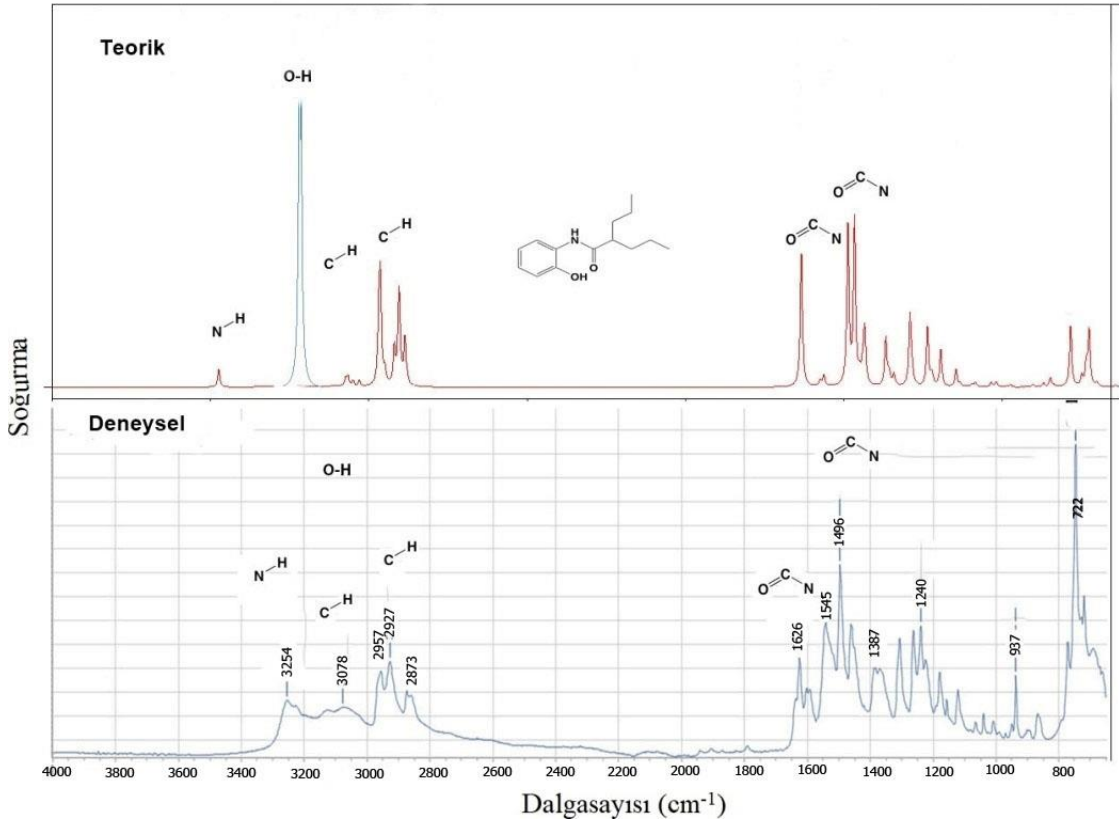
OH-VPA molekülünün amidik kısmı (-C(=O)-NH-) neredeyse düzlemseldir. N1-C7-O2-C8 dihedral açısı molekülün optimize ve deneysel X-ray yapısında sırasıyla 179,7° ve -178,9° (yaklaşık 180°) dir.

Deneysel çalışmaların kristal yapıda katı fazda, teorik çalışmaların ise gaz fazında tek bir molekül için yapıldığı düşünüldüğünde, deneysel ve teorik sonuçların uyumlu olduğu söylenebilir.

3.2 Titreşimsel Analiz

OH-VPA' nın molekül yapısında 38 atom vardır, dolayısıyla 108 (3N-6) adet temel titreşim modu mevcuttur. Molekülün optimize yapısından yola çıkılarak, harmonik dalgasayıları ve infrared (IR) şiddetleri DFT/B3LYP yöntemi ve 6- 311G++(d,p) baz seti kullanılarak hesaplanmıştır. OH-VPA' nın sanal titreşim frekansı olmaması optimize yapısının potansiyel enerji yüzeyinde gerçek bir minimum noktaya karşılık geldiğini göstermektedir. OH-VPA' nın deneysel ATR FT-IR spektrumu literatürden (Martel *et al.* 2016) alınmış ve temel titreşim modlarına ait spektral işaretlemeler PED (Potansiyel Enerji Dağılımı) hesabı kullanılarak VEDA 4 programında yapılmıştır (Jamróz 2010).Elde edilen harmonik frekanslar, teori ile deney arasında daha iyi bir uyum sağlamak amacıyla 0,9614 ile çarpılarak ölçeklenmiştir. Ayrıca spektral işaretlemeler için GaussView 6.0.1 programında bulunan spektrum animasyonundan yararlanılmıştır.

OH-VPA' nın DFT/B3LYP/6-311++G(d,p) yöntemiyle hesaplanan ve ölçeklendirilmiş harmonik titreşim frekansları (cm⁻¹), infrared şiddetleri (km/mol), deneysel titreşim frekansları (cm⁻¹), PED (Potansiyel enerji katkısı) değerleri ve temel titreşim modu işaretlemeleri sırasıyla Çizelge 2' de listelenmiştir. Şekil 3' te OH-VPA' nın teorik (ölçeklendirilmiş)



Şekil 3. OH-VPA' nın katı formdaki deneysel FT-IR spektrumu ve gaz fazındaki teorik IR spektrumunun karşılaştırılması

infrared spektrumu ve deneysel FTIR spektrumunun karşılaştırması yapılmıştır. Serbest hidroksil grubu veya hidrojen bağlı olmayan bir hidroksil grubu için gerilme bandı 3700–3500 cm⁻¹ aralığında gözlenir (Stuart 2004). Hidrojen bağlı yapıda ise, O-H gerilmesi 3300–2500 cm⁻¹ bölgesinde geniş bir bantla ortaya çıkar (Silverstein *et al.* 2005). Deneysel FT-IR' de fenolik O–H bağının karakteristik özelliği olan (O-H gerilmesinin ve fenil halka gerilme titreşimlerinin hareketinden dolayı) 3600–2600 cm⁻¹ civarında çok geniş bir bant gözlemlenmiştir. Teorik spektrumda 3202 cm⁻¹ de tek bir pik olarak güçlü bir band olarak ortaya çıkan O-H gerilme bandı, molekül içi hidrojen bağının varlığını gösterir (P.E.D.'a % 100 katkı).N – H gerilme titreşimleri 3450–3250 cm⁻¹ aralığında gözlenir. OH-VPA' nın teorik spektrumunda N-H gerime bandı 3474 cm⁻¹ olarak hesaplanmıştır. Deneysel spektrumda OH-VPA' nın deneysel IR spektrumunda bu band daha düşük dalga sayılarına kaymıştır. 3254 cm⁻¹ de tek bir bant olarak gözlenen bu band ikincil bir amide ait N-H bağının varlığını gösterir (R-NH-C=O). N-H gerilme bandında

deneysel ve teorik değerler arasındaki bu farkın sebebi hidrojen bağı etkileşimleridir.

Fenil halkası spektral bölgesi, ağırlıklı olarak C-H, C-C ve C = C gerilme modu ve C-C-C' nin yanı sıra H-C-C bükülme titreşimlerini içerir. C-H gerilme titreşimleri genellikle 3100-3000 cm⁻¹ aralığında gözlenir (Suresh *et al.* 2014). OH-VPA' nın deneysel FT-IR spektrumunda 3078 cm⁻¹ de fenil halkasına ait C-H gerilme bandı ve valproil kısmına ait C-H gerilme bantları ise 2957, 2927 ve 2873 cm⁻¹ de gözlenmiştir. Bu bantlar teorik spektrumda sırasıyla 3066 ve 2964,2920 ve 2887 cm⁻¹ olarak işaretlenmiştir.

C – H düzlem içi ve düzlem dışı bükülme titreşimleri genellikle sırasıyla 1300-1000 cm⁻¹ ve 1000-675 cm⁻¹ aralığındadır (Sun *et al.* 2009). Bu çalışmada C-H düzlem içi ve düzlem içi aç bükülme modları 1452-737 cm⁻¹ aralığında hesaplanmıştır.

Çizelge 2. OH-VPA¹ nın B3LYP/6-311++G(d,p) yöntemiyle hesaplanan harmonik titreşim frekanslarının (cm⁻¹) ve deneysel (FT-IR) titreşim frekansları ile karşılaştırması, I_{IR} (km/mol) ve titreşim modlarının işaretlemeleri

Mod no	Deneysel ^a FT-IR (cm ⁻¹)	B3LYP/6-311++G(d,p)			İşaretleme ^b PED ^c (%)
		Hesaplanan	Ölçeklendirilmiş	I _{IR}	
1	3254	3613	3474	22,2	v(NH) (100)
2		3332	3202	696,0	v(OH) (99)
3		3197	3074	9,3	v(CH) (94)
4	3078	3189	3066	12,1	v(CH) (96)
5		3172	3050	6,9	v(CH) (94)
6		3152	3030	7,4	v(CH) (92)
7		3088	2969	38,2	v _a (CH ₃) (89)
8		3087	2968	34,2	v _a (CH ₃) (91)
9	2957	3083	2964	113,7	v _a (CH ₃) (84)
10		3082	2963	8,5	v _a (CH ₃) (75)
11		3068	2950	15,5	v _a (CH ₂)+v _a (CH ₃)(87)
12		3061	2943	0,3	v _a (CH ₂)(69)+v _a (CH ₃)(11)
13	2927	3037	2920	36,4	v _a (CH ₂) (76)
14		3035	2918	10,7	v _a (CH ₂) (83)
15		3022	2905	84,2	v _s (CH ₂)(20)+v _s (CH ₃) (76)
16		3020	2903	39,6	v _s (CH ₃) (87)
17		3019	2902	0,1	v _s (CH ₃) (88)
18		3014	2898	3,1	v _s (CH ₂) (83)
19	2873	3002	2887	50,6	v _s (CH ₂) (72)
20		3000	2884	8,5	v _s (CH ₂) (76)
21		2994	2878	4,4	v(CH) (87)
22	1626	1701	1635	167,0	v(OC) (65)
23		1639	1576	7,9	v(CC)(56)+β(HCC)(12)
24		1627	1564	14,1	v(CC) (50)
25	1545	1548	1488	197,1	β(HNC)(44)+v(NC)(14)
26	1497	1526	1467	205,1	β(HCC)(37)+β(CCC)(33)
27		1510	1452	9,7	β(HCH)(60)+τ(HCCC) (13)
28		1508	1450	2,1	β(HCH)(70)
29		1500	1442	13,7	β(HCH)(65)+τ(HCCC) (22)
30		1500	1442	0,2	β(HCH) (71)+τ(HCCC) (11)
31		1495	1437	22,0	β(HCH) (40)+τ(HCCC) (11)
32		1493	1435	3,6	β(HCH) (66)
33		1492	1434	51,5	β(HOC) (16)+β(HCC) (12)+β(HCH) (11)
34		1487	1430	2,1	β(HCH) (75)
35		1479	1422	0,1	β(HCH) (82)
36	1387	1424	1369	60,2	β(HOC) (63)+β(HCC) (63)
37		1415	1360	7,1	β(HCH) (83)
38		1414	1359	2,0	β(HCH) (95)
39		1410	1356	9,0	τ(HCCC) (22)+β(HCC) (14)
40		1397	1343	14,3	τ(HCCC) (35)+β(HCC) (27)
41		1387	1333	0,5	τ(HCCC) (53)+v(CC) (10)
42	1313	1346	1294	8,8	τ(HCCC) (50)+β(HCC) (11)
43		1344	1292	78,4	v(CC) (41)+β(HCC) (18)
44		1338	1286	19,3	β(HCC) (47)+v(CC) (16)
45		1331	1280	0,7	β(HCC) (54)+τ(HCCN) (13)
46		1325	1274	1,4	τ(HCCC) (50)+β(HCC) (12)
47	1264	1287	1237	72,8	v(OC) (42)+β(HCC) (17)
48		1283	1233	1,1	τ(HCCN) (46)+β(HCC) (26)
49	1240	1273	1224	10,3	β(HCC) (46)
50		1269	1220	7,7	β(HCC) (23)+v(OC) (13)
51		1246	1198	0,1	β(HCC) (36)+τ(HCCC) (25)
52		1243	1195	45,6	v(NC) (38)+β(HCC) (15)
53		1193	1147	22,0	v(NO) (22)
54		1179	1133	4,2	β(HCC) (74)
55		1157	1112	1,3	v(CC) (20)+β(CCC) (15)+τ(HCCC) (19)
56		1141	1097	3,6	β(HCC) (16)+τ(HCCC) (15)
57		1129	1085	6,0	β(HCC) (25)+v(CC) (18)+β(CCC) (11)
58		1125	1082	0,0	τ(HCCC) (22)+τ(HCCN) (10)
59		1078	1036	5,7	τ(HCCC) (30)+v(CC) (12)+τ(HCCN) (12)
60		1070	1029	0,8	v(CC) (72)
61		1060	1019	6,8	v(CC) (62)+β(HCC) (20)
62		1050	1009	0,2	v(CC) (72)
63		1026	986	1,5	v(CC) (70)
64		1014	975	2,8	v(CC) (60)
65		978	940	0,2	τ(HCCC) (80)
66		958	921	0,9	v(CC) (14)+β(HCC) (11)+τ(HCCC) (10)

Çizelge 2. (devam ediyor)

Mod no	Deneysel ^a FT-IR (cm ⁻¹)	B3LYP/6-311++G(d,p)			İşaretleme ^b PED ^c (%)
		Hesaplanan	Ölçeklendirilmiş	İr	
67	937	940	904	3,6	τ(HCCN) (77)
68		922	886	0,8	v(CC) (33)+ τ(HCCC) (27)
69		905	870	4,5	β(NCO) (20)+ β(HCC) (13)+τ(HCCC) (13)
70		884	850	5,5	v(CC) (27)+ β(CCC) (15)+τ(HOCC) (13)
71		882	848	6,2	v(CC) (38)+ β(CCC) (16)
72		872	838	1,6	τ(HCCC) (44)
73		859	826	0,8	τ(HCCC) (83)
74	772	817	785	75,7	τ(HOCC) (70)
75	750	780	750	12,2	β(CCC) (16)+v(CC) (12)
76		767	737	8,5	τ(HCCC) (33)
77		765	735	17,3	γ(OCNC) (21)+ τ(HCCC) (11)
78	722	756	727	69,2	τ(HCCC) (83)
79		730	702	4,4	γ(OCNC) (27)+ τ(CCCC) (12)+ τ(HCCC) (10)
80	693	727	699	0,9	γ(OCCC) (51)+ γ(OCNC) (12)
81		669	643	2,4	τ(HCCC) (25)+ β(NCO) (20)+ v(CC) (19)
82		627	603	8,4	β(CCC) (52)
83		581	559	48,1	τ(HNCC) (70)
84		565	543	7,0	β(CCC) (26)+ τ(CCCC) (17)+τ(HNCC) (13)
85		555	534	3,0	β(CCC) (32)+ τ(CCCC) (21)
86		500	481	0,3	β(CCO) (40)
87		491	472	12,8	β(CCC) (60)
88		472	454	8,2	τ(CCCC) (57)
89		427	411	5,0	β(CCO) (33)+ γ(CCCC) (21)
90		342	329	20,0	β(CCC) (37)+ β(NCO) (17)
91		323	311	2,2	β(CCN) (34)
92		309	297	0,9	β(CCC) (38)+v(CC) (36)
93		300	288	1,5	τ(CCCC) (44)+β(CCN) (11)
94		262	252	1,1	β(CCC) (55)
95		256	246	0,1	β(CCN) (26)+ τ(HCCC) (16)
96		244	235	0,0	τ(HCCC) (84)
97		240	231	0,1	τ(HCCC) (73)
98		209	201	0,9	β(CCO) (11)+ τ(CCCC) (10)
99		186	179	1,1	τ(CCCC) (25)+ β(CCC) (20)
100		154	148	2,6	τ(CCN) (32)+ β(CCC) (16)
101		106	102	2,0	τ(CCCC) (33)+τ(CNCC) (14)
102		91	87	0,7	τ(CCCC) (55)
103		84	81	0,0	β(CCC) (42)+ γ(CCCC)(16)+ τ(CCCC) (10)
104		80	77	0,2	τ(CCCC) (64)
105		78	75	0,4	τ(CCCC) (46)
106		59	57	0,2	τ(CCCC) (68)+ β(CCC) (13)
107		33	32	0,6	τ(CNCC) (61)
108		20	19	1,1	τ(CCCN) (78)

^a(Martel et al. 2016)^bTitreşim türleri; v, gerilme; β, düzlem içi bükülme; γ, düzlem dışı bükülme; τ, torsiyon; s, simetrik; a, asimetrik.^c %10' un altındaki PED' ler yer almamaktadır.

Hesaplanan ve deneysel olarak işaretlenen dalga sayıları, deney ve teorik hesapların farklı fazlarda yapıldığı düşünülürken genel olarak birbirleriyle uyum içindedir.

3.3 UV-Vis ve HOMO-LUMO Analizi

En yüksek dolu moleküler orbital (HOMO) ve en düşük boş moleküler orbital (LUMO), sınır moleküler orbitaller (FMO) olarak adlandırılır. FMO' lar, elektronik ve optik özelliklerde olduğu kadar UV-Vis

spektrumlarında ve kimyasal reaksiyonlarda da önemli bir rol oynar (Lewis 1994).

OH-VPA' nın elektronik geçişlerini anlamak ve enerjik davranışını değerlendirmek için, gaz fazı ve çözücü (kloroform ve DMSO) içerisinde elektronik absorpsiyon spektrumları üzerinde TD-DFT/B3LYP yöntemi 6-311++G(d,p) baz seti kullanılarak hesaplamalar yapılmıştır. Hesaplanan absorpsiyon dalga boyları (λ), uyarılma enerjileri (E), osilatör kuvvetleri (f) ve temel elektronik geçiş katkıları Çizelge 3' te listelenmiştir. Geçişlerin temel katkıları

GaussSum 3.0.1 paket programı ile belirlenmiştir (O'Boyle *et al.* 2008).

Çizelge 3. OH-VPA' nın TD-DFT/6-311++G(d,p) seviyesinde gaz fazında ve çözücü fazında hesaplanan absorpsiyon dalgaboyu (λ), uyarılma enerjisi (E), osilatör gücü/şiddeti (f) and temel elektronik geçiş katkıları

	λ (nm)	E (eV)	Temel katkılar	f (a.u)
Gaz	274,55	4,516	H→L	0,1316
	253,97	4,882	H→L+1 (95%)	0,0062
	240,72	5,151	H→L+2 (57%), H-1→L (31%)	0,0555
Kloroform	271,24	4,571	H→L (90%)	0,1824
	240,83	5,148	H→L+1 (56%), H-1→L (31%)	0,0913
	235,54	5,264	H→L+2(75%), H→L+1 (10%)	0,0089
DMSO	269,29	4,604	H→L (88%)	0,1804
	240,39	5,158	H→L+1 (55%), H-1→L (33%)	0,1067
	230,33	5,383	HOMO→L+2 (83%)	0,0079

H:HOMO, L:LUMO

OH-VPA için yapılan TD-DFT hesapları, UV – Vis bölgesinde üç geçişi öngörür. Gaz fazında, kloroformda ve DMSO' da sırasıyla 274,55 nm, 271,24 nm ve 269,29 nm' de geçişler için osilatör kuvveti diğer geçişlere göre büyüklük olarak daha yüksektir. Bu elektronik absorpsiyon, moleküler yörünge HOMO' dan LUMO uyarılmış duruma geçişe karşılık gelir. Gaz fazında, kloroformda ve DMSO' da sırasıyla 253,97 nm, 240,39nm ve 240,39 nm' de hesaplanan dalga boyu, esas olarak HOMO' dan LUMO+1 moleküler orbitaline geçişlere karşılık gelir. Gaz fazında, kloroformda ve DMSO' da sırasıyla 240,72 nm, 235,54 nm ve 230,33 nm' de hesaplanan dalga boyu, esas olarak HOMO' dan LUMO+2 moleküler orbitaline geçişlere karşılık gelir. Ayrıca, hesaplanan gaz fazı absorpsiyon dalga boyunun, farklı çözücülerde hesaplanan absorpsiyon dalga boyundan daha düşük olduğu bulunmuştur.

3.4 HOMO-LUMO ve Kuantum Kimyasal Tanımlayıcılar

En yüksek dolu moleküler orbital (HOMO) ve en düşük boş moleküler orbital (LUMO), bileşiklerin kimyasal stabilitesinde rol oynar. HOMO bir molekülün elektron verme yeteneğini temsil ederken, LUMO elektron alma yeteneğini temsil eder. Bir molekülün HOMO enerjisi (E_{HOMO}) ve LUMO enerjisi (E_{LUMO}) arasındaki farka ise enerji aralığı (ΔE)

denir. Enerji aralığı molekülün kimyasal kararlılığının belirlenmesinde önemli rol oynar (Lewis 1994). OH-VPA için TD-DFT/B3LYP/6-311++G(d,p) yöntemi ile gaz fazında ve farklı çözücülerde (kloroform ve DMSO) hesaplanan HOMO ve LUMO enerji değerleri (E_{HOMO} ve E_{LUMO}), enerji aralığı (ΔE) değeri Çizelge 4' te verilmiştir. Ayrıca, E_{HOMO} ve E_{LUMO} enerjileri Koopmans teoremi ile verilen iyonizasyon potansiyelini (I) ve elektron ilgisini (A) hesaplamak için kullanılır(Koopmans 1934). HOMO ve LUMO enerjilerini kullanarak iyonizasyon potansiyeli ve elektron ilgisi şu şekilde ifade edilebilir: $I=-E_{HOMO}$ ve $A=-E_{LUMO}$. Kimyasal sertlik (η), kimyasal yumuşaklık (S), elektronegatiflik (χ) ve kimyasal potansiyel (μ) sırasıyla $\eta= \Delta E/2$, $S=1/\eta$, $\chi=(I+A)/2$ ve $\mu=-(I+A)/2$ bağıntıları kullanılarak verilir (Zhan 2003). Parr vd. (1999) kimyasal sertlik ve kimyasal potansiyeli kullanarak hesaplanan elektrofiliklik indeksi (ω) olarak isimlendirilen yeni bir tanımlayıcı tanımlamışlar ve $\omega=\mu^2/2\eta$ bağıntısıyla hesaplamışlardır.

OH-VPA için, kuantum kimyasal reaktivite tanımlayıcıları olarak adlandırılan kimyasal sertlik (η), kimyasal yumuşaklık (S), elektronegatiflik (χ), kimyasal potansiyel (μ) ve elektrofiliklik indeksi (ω) TD-DFT yöntemi kullanılarak 6-311+G(d,p) seviyesinde gaz fazı, DMSO ve kloroform çözücülerinde hesaplanmış ve sonuçlar Çizelge 4' te sunulmuştur.

Çizelge 4.OH-VPA' nın TD-DFT/B3LYP/6-311++G(d,p) seviyesinde hesaplanmış E_{HOMO} , E_{LUMO} , HOMO-LUMO enerji aralığı (ΔE) ve kuantum kimyasal tanımlayıcıları

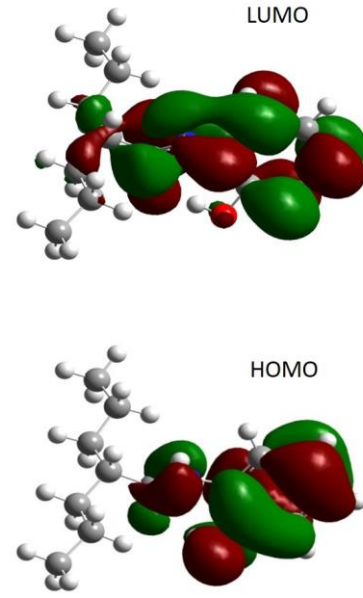
Parametre	Gaz	Kloroform	DMSO
E_{HOMO} (eV)	-6,135	-6,278	-6,344
E_{LUMO} (eV)	-0,937	-0,983	-1,015
ΔE (eV)	5,199	5,295	5,329
Elektron affinitesi(A) (eV)	0,937	0,983	1,015
İyonizasyon potansiyeli(I)	6,135	6,278	6,344
Sertlik (η)	2,599	2,648	2,664
Yumuşaklık (S) (eV^{-1})	0,385	0,378	0,375
Kimyasal potansiyel (μ)	-3,536	-3,630	-3,679
Elektronegatiflik (χ) (eV)	3,536	3,630	3,679
Elektrofilik indeksi (ω)	2,405	2,489	2,541
Dipol Moment(D)	4,364	5,580	6,277

Çizelge 4' ten görüldüğü gibi bileşiğin η (ve S) değerleri gaz fazında 2,599 eV (0,385 eV⁻¹), kloroformda 2,648 eV (0,378 eV⁻¹) ve DMSO' da 2,664 eV (0,375 eV⁻¹) olarak hesaplanmıştır. Molekülün sertlik değerlerinin çözücüler dikkate alındığında arttığı ve sıralamanın DMSO> kloroform> gaz şeklinde olduğu gözlenmiştir. Genel olarak elde edilen küçük η değeri, bileşik içerisinde yük transferinin gerçekleştiği anlamına gelmektedir.

Elektrofiliklik indeksi ω , molekülün yük kapasitesini ifade eder ve hesaplanan değerleri, DMSO ve kloroform çözücülerde gaz fazına kıyasla daha büyüktür yani çözücülerin varlığında molekülün elektrofiliklik indeksinin arttığı açıktır.

HOMO ve LUMO enerji aralığı analizi, molekülün biyoaktif özelliklerini gösteren yük transferini açıklar. Gaz fazında ve farklı çözücülerdeki molekülün ΔE enerji aralığı şu sırayla azalır: DMSO> kloroform> gaz. OH-VPA molekülü için enerji aralığı (ΔE) değerleri gaz fazında, kloroform ve DMSO çözücüsünde sırasıyla 5,199 eV, 5,295 eV ve 5,329 eV olarak hesaplanmıştır. Gaz fazından çözücü faza geçerken, enerji aralığının artan değeri, molekülü daha kararlı hale getirir. DFT hesapları, çözücü fazında gaz fazına göre daha büyük HOMO-LUMO enerji aralığına sahip bileşiğin, çözücü fazda daha yüksek kinetik stabiliteye ve daha düşük kimyasal reaktiviteye sahip olma eğiliminde olduğunu göstermiştir.

Şekil 4, OH-VPA' nın HOMO ve LUMO diyagramı göstermektedir. Burada pozitif bölge kırmızı ve negatif bölge ise yeşildir. Şekil 4'e göre, LUMO, fenil halkası (OH grubu hariç), -C (= O) -NH- amit grubu ve ona komşu karbon atomları üzerinde lokalize bir yük yoğunluğu sunarken, HOMO molekülün valproil kısmı dışında tüm molekül üzerinde lokalizedir.

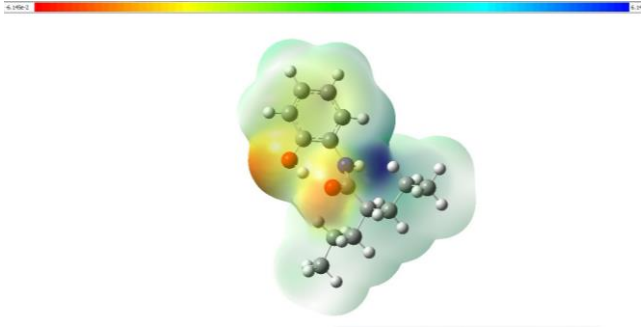


Şekil 4.OH-VPA molekülünün moleküler orbital (HOMO ve LUMO) diyagramı

3.5 Moleküler Elektrostatik Potansiyel (MEP) Analizi

Elektrostatik potansiyel; dipol moment, elektronegatiflik ve kısmi yükler ile ilişkilidir ve ayrıca bir molekülün yük dağılımı, çekirdeğin elektrostatik potansiyel özellikleri ve elektrostatik potansiyel enerjinin doğası hakkında bilgi verir (Chidangil and Mishra 1997). Moleküler elektrostatik potansiyel (MEP) analizi moleküllerin, molekül içi ve moleküller arası etkileşim alanlarının, kimyasal reaktivitelerini, elektrofilik ve nükleofilik bölgelerini tayin etmek için kullanılan bir yöntemdir. (Mishra *et al.* 1996)

MEP yüzeyinde kırmızı, mavi ve yeşil renkler sırasıyla en negatif, en pozitif ve sıfır elektrostatik potansiyeli olan bölgeleri göstermektedir. Mavi renk en güçlü çekiciliğe sahip bölgeyi temsil ederken kırmızı renk en güçlü iticiliğe sahip bölgeyi temsil eder. İncelenen molekülün B3LYP/6-311++G(d,p) seviyesinde gaz fazında elde edilen MEP yüzeyi Şekil 5' te gösterilmiştir.

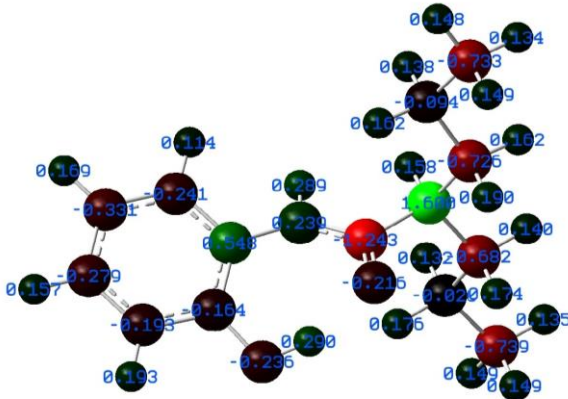


Şekil 5.OH-VPA' nın $-6,145e-2$ (kırmızı) ile $+6,145e-2$ (mavi) arasında değişen moleküler elektrostatik potansiyel yüzeyi

Şekil 5' ten OH-VPA' nın MEP yüzeyinden, molekülün negatif bölgesinin (kırmızı renk, en reaktif bölge) fenil halkasındaki $-OH$ grubunun oksijen atomunda ve karbonil grubun ($C=O$) oksijen atomunu üzerinde olduğu, en pozitif bölgesinin (mavi renk, nükleofilik bölge) N-H grubunun H atomu üzerinde olduğu açıkça görülmektedir. Bu sonuçlardan H atomunun en güçlü çekiciliği, O atomlarının en güçlü iticiliği gösterdiğini söyleyebiliriz.

3.6 Mulliken Atomik Yükler

Atomik yükler bir molekülün dipol momentini, polarize edilebilirliğini, elektronik yapısını ve daha birçok özelliğini etkilediğinden, Mulliken atomik yük hesabı moleküler sistemlerin kuantum kimyasal hesaplamalarında önemli rol oynar (Mulliken 1955). Mulliken yük analizi aynı zamanda hidrojen bağlanma olasılıklarını açıklar. OH-VPA' nın DFT (B3LYP) yöntemi 6-311++G(d, p) baz setiyle Mulliken popülasyon analizi ile elde edilen atomik yükleri Şekil 6 'da sunulmuştur.



Şekil 6.OH-VPA' nın B3LYP/6-311++G(d,p) yöntemi ile hesaplanan Mulliken yükleri

Şekil 6 'dan görüldüğü gibi diğer tüm karbon atomlarıyla karşılaştırıldığında C9 karbon atomu en yüksek pozitif yüke ($1.600e$) ve karbonil grubun karbon atomu C8 ($-1.243e$) en yüksek negatif yüke sahiptir. OH-VPA 'nın fenil halkasındaki karbon atomları negatif yüke sahipken, halkadaki C1 (0.548) atomu pozitif yüklüdür. Bunun başlıca nedeni, bir oksijen atomunun negatif yükünün ikamesidir.

Tüm hidrojen atomları arasında ($0.114-0.290e$) oksijen atomuna ($0.290e$) ve nitrojen atomuna (0.289) bağlı proton, diğer protonlardan daha fazla pozitif yüke sahiptir. O17 atomunda büyük negatif yükün ve H2 atomunda net pozitif yükün varlığı, katı halde O2-H...O17 molekül içi etkileşimin oluştuğunu doğrulayabilir.

3.7 NMR Analizi

İzotropik kimyasal kaymalar, iyonik türlerin olduğu kadar reaktif organik türlerin tanımlanmasında sıklıkla kullanılır. OH-VPA'nın 1H ve ^{13}C NMR kimyasal kayma değerleri, $CDCl_3$ çözücüsü içinde B3LYP yöntemi 6-311++G(d,p) baz seti kullanılarak hesaplanmış ve referans olarak TMS [tetrametilsilan, $Si(CH_3)_4$] molekülü alınmıştır. TMS için $CDCl_3$ çözücüsü seçilerek B3LYP/6-311++G(d,p) seviyesinde hesaplanan 1H - ve ^{13}C -NMR kimyasal kayma değerleri sırasıyla 31,97 ve 184,61 ppm' dir.

OH-VPA molekülü için literatürden deneysel olarak elde edilen (García *et al.* 2017) ve teorik olarak hesaplanan 1H NMR ve ^{13}C NMR kimyasal kayma değerleri Çizelge 5' te karşılaştırmalı olarak verilmiştir.

Çizelge 5. OH-VPA' nın B3LYP/6-311++G(d,p) seviyesinde hesaplanmış NMR (^{13}C ve ^1H) kimyasal kayma değerleri

Atom	Hesaplanan	Deneyisel
C1	133,9	126,5
C2	159,4	148,2
C3	127,2	118,4
C4	133,9	126,0
C5	125,9	122,4
C6	128,6	120,4
C8	185,1	177,3
C9	58,3	48,0
C10	43,6	35,4
C11	27,6	20,8
C12	16,9	14,1
C13	43,6	35,4
C14	27,6	20,8
C15	16,9	14,1
O-H	8,94	8,95
N-H	7,43	8,73
H3	7,28	6,83
H4	7,43	7,02
H5	7,13	6,95
H6	7,20	7,44
H9	2,33	2,46
H10a	1,73	1,49
H10b	1,44	1,49
H11a	1,25	1,23
H11b	1,44	1,49
H12a	0,91	0,92
H12b	0,82	0,92
H12c	1,19	0,92
H13a	1,72	1,49
H13b	1,43	1,49
H14a	1,40	1,23
H14b	1,37	1,23
H15a	0,89	0,92
H15b	1,17	0,92
H15c	0,87	0,92

OH-VPA' nın hidroksil grubunun protonu deneysel ^1H -NMR spektrumunda, 8,95 ppm' de bir sinyal ortaya koyarken, teorik spektrumda 8,94 ppm olarak hesaplanmıştır. Deneysel ^1H -NMR spektrumunda, amit grubunun protonu (N-H) 8,73 ppm' de bir sinyal ortaya koyarken, teorik spektrumda CDCl_3 çözücüsü içinde B3LYP/6-311++G(d,p) yöntemiyle 7,43 ppm olarak hesaplanmıştır. Fenil halkasındaki hidrojen atomları, aromatik hidrojen atomlarının normal aralığında NMR pikleri gösterir ve sırasıyla CDCl_3 çözücüsü içinde 7,13-7,43 ppm aralığında gözlenirken teorik spektrumda 6,83-7,44 ppm aralığında hesaplanmıştır.

Molekülün valproil kısmına ait olan H9, H13, H14 ve H15 protonları, deneysel spektrumda 2,46-0,92 ppm ve teorik spektrumda 2,33-0,87 aralığında görülmektedir.

Metil ve metilen gruplarındaki karbon atomlarının ^{13}C -NMR kaymaları çok düşüktür. Bu çalışmada, metil gruplarının hidrojen atomları için elde edilen

ve hesaplanan kimyasal kaymalar, perdeleme etkisi nedeniyle oldukça düşüktür.

Metil ve metilen grubu protonları deneysel spektrumda 0,92 ve 1,23-1,49 ppm' de çoklu sinyaller olarak gözlenirken ve teorik spektrumda sırasıyla 0,82-1,19 ve 0,89-1,72 ppm bölgesinde hesaplanmıştır.

Mevcut çalışmada, OH-VPA için fenil halkasındaki ^{13}C -NMR kimyasal kaymaları beklendiği gibi 100 ppm'den daha büyüktür. B3LYP/6-311++G(d,p) yöntemiyle elde edilen teorik değerler 125,9-159,4 ppm aralığında hesaplanırken, bileşiğin deneysel kimyasal kaymaları 118,4 – 148,2 ppm aralığında elde edilmiştir.

C2 ve C8 karbon atomlarının kimyasal kayma değerleri, fenil halkasındaki hidroksil grubu ve amit (C=O) grubundaki daha elektronegatif oksijen atomun perdeleme azaltıcı etkisi nedeniyle deneysel spektrumda sırasıyla daha yüksek kimyasal kayma değerlerinde 148,2 ve 177,3 ppm' de gözlenirken, teorik spektrumda sırasıyla 159,4 ve 185,1 ppm olarak hesaplanmıştır.

^{13}C NMR deneysel spektrumunda, karbonil sinyali C7, çift hidrokarbon zincirli bir sekonder amidin karakteristiği olan 177,3 ppm' de görünür ve aromatik yerleşimden biraz etkilendiği görülmektedir. C7 atomunun ^{13}C NMR kayması 185,1 ppm olarak hesaplanmıştır. B3LYP/6-311++G(d,p) seviyesinde DMSO çözücüsünde hesaplanan NMR (^{13}C ve ^1H) kimyasal kayma değerleri Çizelge 5' te görüldüğü gibi deneysel ppm değerleri ile oldukça uyumludur.

3.8 Lineer Olmayan Optik (NLO) Özellikler

Lineer olmayan optik özellikler son yıllarda oldukça önem kazanmıştır. NLO malzemeler, telekomünikasyon, dijital veri işleme, veri depolama ve modern iletişim teknolojileri gibi lineer olmayan optik özellikler göstermektedir (Jeyavijayan 2015, Geskin 2003). Özellikle organik moleküller, konjuge- π elektron sistemlerine ve büyük hiperpolarize edilebilirliğe sahip olmaları nedeniyle güçlü lineer olmayan optik (NLO) özellikler sergiler.

Lineer olmayan optik özellikler son yıllarda oldukça önem kazanmıştır.

Bir kuantum kimyasal modelleme yöntemi olan DFT, organik NLO materyallerini araştırmak ve moleküler NLO süreçlerinin altında yatan elektronik polarizasyonun anlaşılması ve yapı-özellik ilişkilerinin kurulması için etkili bir yöntem olarak yaygın olarak kullanılmaktadır (Meyers *et al.* 1994). OH-VPA molekülünün toplam statik dipol momenti (μ), ortalama polarizebilite (α), polarizebilite anizotropisi ($\Delta\alpha$) ve birinci merteye hiper polarizebilite (β) değerleri DFT/B3LYP yöntemi 6-311++G(d,p) baz seti kullanılarak sonlu alan yaklaşımına göre aşağıdaki denklemler kullanılarak hesaplanmış ve Çizelge 6'da listelenmiştir.

$$\mu = (\mu_x^2 + \mu_y^2 + \mu_z^2)^{1/2} \quad (1)$$

$$\alpha = \frac{(\alpha_{xx} + \alpha_{yy} + \alpha_{zz})}{3} \quad (2)$$

$$\Delta\alpha = 2^{-1/2} \left[(\alpha_{xx} - \alpha_{yy})^2 + (\alpha_{yy} - \alpha_{zz})^2 + (\alpha_{zz} - \alpha_{xx})^2 \right]^{1/2} \quad (3)$$

$$\beta = \left[(\beta_{xxx} + \beta_{xyy} + \beta_{xzz})^2 + (\beta_{yyy} + \beta_{yzz} + \beta_{yxx})^2 + (\beta_{zzz} + \beta_{zxx} + \beta_{zyy})^2 \right]^{1/2} \quad (4)$$

Çizelge 6. OH-VPA molekülünün B3LYP/6-311++G(d,p) seviyesinde hesaplanan toplam statik dipol momenti (μ , in Debye), ortalama polarizebilite (α), polarizebilite anizotropisi ($\Delta\alpha$, in 10^{-24} esu), birinci merteye hiper polarizebilite (β , in 10^{-30} esu)

Parametreler					
Dipol moment (D)	Polarizebilite		Hiper Polarizebilite		
μ_x	1,718	α_{xx}	232,470	β_{xxx}	233,717
μ_y	1,483	α_{xy}	-4,776	β_{xxy}	37,228
μ_z	-3,727	α_{yy}	170,593	β_{xyy}	-69,051
μ	4,364	α_{zz}	6,573	β_{yyy}	92,028
		α_{yz}	-15,679	β_{xxz}	9,631
		α_{zz}	156,015	β_{xyz}	10,723
		α (a.u)	186,359	β_{yyz}	-49,083
		α	$27,618 \times 10^{-24}$	β_{zzz}	-40,312
		(e.s.u.)			
		$\Delta\alpha$	70,309	β_{yzz}	20,088
		(a.u)			
		$\Delta\alpha$	$10,420 \times 10^{-24}$	β_{zzz}	-114,877
		(e.s.u.)			
				β (a.u.)	248,163
				β (e.s.u.)	$2,144 \times 10^{-30}$

OH-VPA' nın dipol momenti, ortalama polarizabilite (α), polarizabilite anizotropisi ($\Delta\alpha$) ve birinci merteye hiperpolarizebilitesi (β) B3LYP/6-311++G(d,p) seviyesinde sırasıyla 4,364 D, $27,618 \times 10^{-24}$ esu, $10,420 \times 10^{-24}$ ve $2,144 \times 10^{-30}$ olarak hesaplanmıştır. OH-VPA' nın kısmen büyük dipol momente sahiptir. Dipol moment ve hiper polarizabilitenin büyüklüğünün NLO özellikler açısından önemli faktörler olduğu iyi bilinmektedir. Daha yüksek moleküler polarize edilebilirlik ve hiperpolarize edilebilirlik değerleri daha aktif NLO özellikleri için önemlidir.

Üre molekülü, lineer olmayan optik özellik gösteren sistemlerle ilgili çalışmalarda kullanılan model moleküllerden biridir. OH-VPA' nın hesaplanan dipol momenti ve ilk hiperpolarize edilebilirliği, standart NLO malzemesi olan "üre" nin sırasıyla yaklaşık 3 katı ve 6 katıdır (B3LYP/6-311++G(d,p) seviyesinde "üre" için bu değerler sırasıyla 1,373 D ve $0,373 \times 10^{-30}$ esu olarak hesaplanmıştır)(Sun *et al.* 2009). OH-VPA' nın kısmen büyük dipol momenti ve hiperpolarize edilebilirliği, OH-VPA' nın doğrusal olmayan optik malzemeler için bir yapı taşı olarak kullanılabileceğini gösterebilir.

4. Tartışma ve Sonuç

Bu teorik çalışmada, 2-(N-(2-hidroksifenil)-2-propilpentanamid) [OH-VPA]'nın molekül yapısı, titreşim spektrumu ve elektronik özellikleri kuantum kimyasal yöntemler yardımıyla ilk kez incelenmiştir. Teorik olarak hesaplanan ve literatürden elde edilen deneysel titreşim spektrumları karşılaştırıldığında O-H ve N-H gerilme titreşim bantlarının dalga sayılarında farklılıklar görülmüştür, bu durum OH-VPA' da meydana gelen hidrojen bağı etkileşimlerinin bir göstergesidir.

HOMO ve LUMO enerjileri arasındaki nispeten küçük enerji aralığı, molekül içerisinde yük transferinin gerçekleştiğini kanıtlar. Ayrıca, HOMO – LUMO enerjilerinden elde edilen kimyasal potansiyel parametresinin düşük değeri de molekül içerisindeki yük transferini doğrulamaktadır. LUMO, fenil halkası (OH grubu hariç), -C(=O)-NH- amit grubu ve ona komşu karbon atomları üzerinde lokalize iken, HOMO molekülün valproil kısmı dışında tüm molekül üzerinde lokalizedir. NMR hesapları, oksijen atomlarına bağlanan karbon sinyallerinin diğer karbon sinyallerinden daha yüksek frekanslarda olduğunu göstermektedir. OH-VPA' nın MEP yüzeyi, negatif potansiyel bölgelerin elektronegatif atomlar üzerinde olduğunu, pozitif potansiyel bölgelerinin ise N-H grubunun hidrojen atomu üzerinde olduğunu göstermiştir. Ayrıca Mulliken yük analizi sonuçlarına göre, karboksil gruba ait oksijen atomundaki büyük negatif yükün ve OH hidroksil gruba ait H atomundaki net pozitif yükün varlığı, katı halde O2-H...O17 molekül içi etkileşimin oluştuğunu doğrulamaktadır. OH-VPA' nın elde edilen kısmen yüksek dipol moment ve birinci merteye hiperpolarize edilebilirlik değeri etkili bir NLO malzeme adayı olabileceğini gösterir. Deneysel ve teorik çalışmaların farklı fazlarda yapıldığı göz önüne alındığında deneysel ve teorik veriler arasında iyi bir uyum olduğu söylenebilir.

Bu çalışmadan elde edilen sonuçların yeni HDAC inhibitörlerin sentezine yön vereceği ve ilaç-reseptör etkileşimi mekanizmasının anlaşılması açısından iyi bir başlangıç noktası olacağı düşünülmektedir.

Teşekkür

Bu çalışma Zonguldak Bülent Ecevit Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri tarafından desteklenmiştir (Proje no: 2019-43399189-01).

5. Kaynaklar

- Chidangil, S. and Mishra, P.C., 1997. Structure-Activity Relationship for Some 2',3'-Dideoxynucleoside Anti-HIV Drugs Using Molecular Electrostatic Potential Mapping. *Journal of Molecular Modeling*, **3(4)**, 172–181.
- Dennington, R., Keith, T.A. and Millam, J.M., GaussView, Version 6, Semichem Inc., Shawnee Mission, KS, 2016.
- Eyal, S., Yagen, B., Shimshoni, J. and Bialer, M., 2005. Histone Deacetylases Inhibition and Tumor Cells Cytotoxicity by CNS-Active VPA Constitutional Isomers and Derivatives. *Biochemical Pharmacology*, **69(10)**, 1501–1508.
- Frisch, M. J., Trucks, G. W., Schlegel, H. B., Scuseria, G. E., Robb, M. A., Cheeseman, J. R., Scalmani, G., Barone, V., Petersson, G. A., Nakatsuji, H., Li, X., Caricato, M., Marenich, A. V., Bloino, J., Janesko, B. G., Gomperts, R., Mennucci, B., Hratchian, H. P., Ortiz, J. V., Izmaylov, A. F., Sonnenberg, J. L., Williams-Young, D., Ding, F., Lipparini, F., Egidi, F., Goings, J., Peng, B., Petrone, A., Henderson, T., Ranasinghe, D., Zakrzewski, V. G., Gao, J., Rega, N., Zheng, G., Liang, W., Hada, M., Ehara, M., Toyota, K., Fukuda, R., Hasegawa, J., Ishida, M., Nakajima, T., Honda, Y., Kitao, O., Nakai, H., Vreven, T., Throssell, K., Montgomery, J. A., Jr., Peralta, J. E., Ogliaro, F., Bearpark, M. J., Heyd, J. J., Brothers, E. N., Kudin, K. N., Staroverov, V. N., Keith, T. A., Kobayashi, R., Normand, J., Raghavachari, K., Rendell, A. P., Burant, J. C., Iyengar, S. S., Tomasi, J., Cossi, M., Millam, J. M., Klene, M., Adamo, C., Cammi, R., Ochterski, J. W., Martin, R. L., Morokuma, K., Farkas, O., Foresman, J. B. and Fox, D. J. Gaussian 16, Revision C.01, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2016.
- García, A.A., González, X.D., Arregui, L. and Beltrán, H.I., 2017. Novel Valproic Aminophenol Amides with Enhanced Glial Cell Viability Effect. *RSC Advances*, **7(20)**, 12391–12399.
- Geskin, V.M., Lambert, C. and Brédas, J.L., 2003. Origin of High Second- and Third-Order Nonlinear Optical Response in Ammonio/Borato Diphenylpolyene Zwitterions: The Remarkable Role of Polarized Aromatic Groups. *Journal of the American Chemical Society*, **125(50)**, 15651–15658.
- Jamróz, M. H., 2010. Vibrational Energy Distribution

- Analysis VEDA 4, Warsaw.
- Jeyavijayan, S., 2015. Molecular Structure, Spectroscopic (FTIR, FT-Raman, ¹³C and ¹H NMR, UV), Polarizability and First-Order Hyperpolarizability, HOMO–LUMO Analysis of 2,4-Difluoroacetophenone. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, **136**, 553–566.
- Krauze, A.V., Myrehaug, S.D., Chang, M.G., Holdford, D.J., Smith, S., Shih, J., Tofilon, P.J., Fine, H.A. and Camphausen, K., 2015. A Phase 2 Study of Concurrent Radiation Therapy, Temozolomide, and the Histone Deacetylase Inhibitor Valproic Acid for Patients With Glioblastoma. *International Journal of Radiation Oncology*Biophysics*, **92(5)**, 986–992.
- Koopmans, T., 1934. Über Die Zuordnung von Wellenfunktionen Und Eigenwerten Zu Den Einzelnen Elektronen Eines Atoms. *Physica* **1(1–6)**, 104–113.
- Lewis, D.F.V., Ioannides, C. and Parke, D.V., 1994. Interaction of a Series of Nitriles with the Alcohol-Inducible Isoform of P450: Computer Analysis of Structure—Activity Relationships. *Xenobiotica*, **24(5)**, 401–408.
- López, S.Y., Hernández, M.C.R., de Oca, A.C.M., Morales L.G.F., Wejebe, J.E.M., Basurto, E.A.R., Rojano, E.A. and Basurto, J.C., 2020. N-(2'-Hydroxyphenyl)-2-Propylpentanamide (HO-AAVPA) Inhibits HDAC1 and Increases the Translocation of HMGB1 Levels in Human Cervical Cancer Cells. *International Journal of Molecular Sciences*, **21(16)**, 5873.
- Martel, B.P., Lugo, J.A.B., Blanco, A.C., González, A.D., Sánchez, J.R.G., González, O.A.P., Martínez, I.I.P., Vázquez, M.J.F., Wejebe, J.E.M., Basurto, A.M.C., Luna, D.M., Ferrara, J.T. and Basurto, J.C., 2016. N-(2-Hydroxyphenyl)-2-Propylpentanamide, a Valproic Acid Aryl Derivative Designed in Silico with Improved Anti-Proliferative Activity in HeLa, Rhabdomyosarcoma and Breast Cancer Cells. *Journal of Enzyme Inhibition and Medicinal Chemistry*, **31**, 140–149.
- Meyers, F., Marder, S. R., Pierce, B. M. and Bredas, J. L., 1994. Electric Field Modulated Nonlinear Optical Properties of Donor-Acceptor Polyenes: Sum-Over-States Investigation of the Relationship between Molecular Polarizabilities (α , β , and γ) and Bond Length Alternation. *Journal of the American Chemical Society*, **116(23)**, 10703–10714.
- Mishra, P.C., Kumar, A., Murray, J.S. and Sen, K.D., 1996. Theoretical and Computational Chemistry Book Series. In *Molecular Electrostatic Potentials: Concepts and Applications*, Amsterdam: Elsevier, 257.
- Mulliken, R. S., 1955. Electronic Population Analysis on LCAO–MO Molecular Wave Functions. *The Journal of Chemical Physics*, **23(10)**, 1833–1840.
- O'Boyle, N. M., Tenderholt, A. L. and Langner, K. M., 2008. *Journal of Computational Chemistry*, **29**, 839–845.
- Parr, R.G., Szentpály, L.V. and Liu, S., 1999. Electrophilicity Index. *Journal of the American Chemical Society* **121(9)**, 1922–1924.
- Silverstein, R.M., Webster, X.F. and Kiemle, J.D., 2005. *Spectrometric Identification of Organic Compounds 7th Edition*, John Wiley & Sons, INC.
- Stuart, B.H., 2004. *Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications*, John Wiley & Sons, Ltd, 45–70.
- Sun, Y.X., Hao, Q., Wei, W.X. and Yu, Z.X., 2009. Experimental and Density Functional Studies on 4-(3,4-Dihydroxybenzylideneamino)Antipyrine, and 4-(2,3,4-Trihydroxybenzylideneamino)Antipyrine. *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM*, **904(1–3)**, 74–82.
- Suresh, S., Gunasekaran, S. and Srinivasan, S., 2014. Spectroscopic (FT-IR, FT-Raman, NMR and UV–Visible) and Quantum Chemical Studies of Molecular Geometry, Frontier Molecular Orbital, NLO, NBO and Thermodynamic Properties of Salicylic Acid. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, **132**, 130–141.
- Thotala, D., Karwas, R.M., Engelbach, J.A., Garbow, J.R., Hallahan, A.N., DeWees, T.A., Laszlo, A. and Hallahan, D.E., 2015. Valproic Acid Enhances the Efficacy of Radiation Therapy by Protecting Normal Hippocampal Neurons and Sensitizing Malignant Glioblastoma Cells. *Oncotarget*, **6(33)**, 35004–35022.
- Wang, C., Luan, Z., Yang, Y., Wang, Z., Cui, Y. and Gu, G., 2011. Valproic Acid Induces Apoptosis in Differentiating Hippocampal Neurons by the Release of Tumor Necrosis Factor- α from Activated Astrocytes. *Neuroscience Letters*, **497(2)**, 122–27.
- Wejebe, J.E.M., Trujillo, A.S., Bello, M., Figueroa, H.L.M. and Alvarez, N.L.G., Albores, A., Cach, F.T., Hernández, M.C.R., Castro, A.R. and Basurto, J.C., 2020. Exploring the Biotransformation of N-(2-hydroxyphenyl)-2-propylpentanamide (an Aryl Valproic Acid Derivative) by CYP2C11, Using in Silico Predictions and in Vitro Studies. *Journal of Pharmacy and Pharmacology*, **72(7)**, 938–955.
- Zhan, C.G., Nichols, J.A. and Dixon, D.A., 2003. Ionization Potential, Electron Affinity, Electronegativity, Hardness, and Electron Excitation Energy: Molecular Properties from Density Functional Theory Orbital

Energies. *The Journal of Physical Chemistry A*, **107(20)**,
4184–4195.

İnternet kaynakları

1-<https://www.who.int/news-room/fact-sheets/detail/cancer> (January 30, 2021).

AKÜ FEMÜBİD 22 (2022) 011102 (16-22)

AKU J. Sci. Eng. 22 (2022) 011102 (16-22)

DOI: 10.35414/akufemubid.931030

Araştırma Makalesi / Research Article

A New Perspective towards Diagnosis of Sleep Apnea: Isoprene Detection Using PSSA-g-PANI based SAW Sensor

Cihat TAŞALTIN¹, Gülsen BAYTEMİR^{2*}, Nevin TAŞALTIN^{2,3*}¹TUBITAK Marmara Research Center, Materials Institute, 41470, Kocaeli, Turkey²Maltepe University, Department of Electrical and Electronics Eng. 34857, Istanbul, Turkey³Maltepe University, Department of Basic Sciences 34857, Istanbul, Turkey

*Corresponding author e-mail: gulsenbaytemir@maltepe.edu.tr ORCID ID: http://orcid.org/0000-0002-1143-0730

*Corresponding author e-mail: nevintasaltin@maltepe.edu.tr ORCID ID: http://orcid.org/0000-0001-6788-1605

e-mail: ctasaltin@gmail.com

ORCID ID: http://orcid.org/0000-0002-8978-802X

Geliş Tarihi: 03.05.2021

Kabul Tarihi: 20.01.2022

Abstract

Cellular metabolic changes triggered by Obstructive Sleep Apnea Syndrome (OSAS) are detected invasively by detecting isoprene as a biomarker of OSAS in the breath. When falling asleep, isoprene level begins to increase above 3 ppm. Therefore, monitoring isoprene levels in exhaled breath under normal conditions may provide a non-invasive method to detect, monitor, and control sleep disorders such as sleep apnea. In this study, PSSA-g-PANI based SAW gas sensors were prepared and tested against isoprene gas. Sensor measurements reveal that PSSA-g-PANI based SAW type sensor detected (1-150) ppm isoprene gas with high sensitivity and thus PSSA-g-PANI based SAW type sensor may enable monitor and control of sleep apnea.

Keywords

Sleep apnea; Sensor;
Exhaled breath;
Isoprene

Uyku Apnesi Teşhisine Yeni Bir Bakış Açısı: PSSA-g-PANI tabanlı SAW Sensörü Kullanarak İzopren Tespiti

Öz

Obstrüktif Uyku Apne Sendromu (OSAS) tarafından tetiklenen hücresel metabolik değişiklikler, nefeste OSAS'ın biyobelirteci olarak izopren saptanarak invazif olarak tespit edilir. Uykuya dalındığında izopren seviyesi 3 ppm'nin üzerine çıkmaya başlar. Bu nedenle, normal koşullar altında solunan nefeste izopren seviyelerinin izlenmesi, uyku apnesi gibi uyku bozukluklarını tespit etmek, izlemek ve kontrol etmek için invazif olmayan bir yöntem sağlayabilir. Bu çalışmada, PSSA-g-PANI tabanlı SAW gaz sensörleri hazırlanmış ve izopren gaza karşı test edilmiştir. Sensör ölçümleri, PSSA-g-PANI tabanlı SAW tipi sensörün yüksek hassasiyetle (1-150) ppm izopren gazı algıladığını ve dolayısıyla PSSA-g-PANI tabanlı SAW tipi sensörün uyku apnesinin izlenmesini ve kontrolünü sağlayabileceğini ortaya koymaktadır.

Anahtar Kelimeler

Uyku apnesi; Sensor;
Solunan nefes; İzopren

1. Introduction

Obstructive Sleep Apnea Syndrome (OSAS) is characterized by cardiovascular diseases (Mehra *et al.* 2006, Gami *et al.* 2013), metabolic diseases (Peled *et al.* 2007), and neurological diseases characterized by an intermittent decrease in airflow (hypopnea) and/or interruption of airflow (apnea) due to problems in the upper airways (Stone *et al.* 2016, Redline 2010). OSAS is more

common in children (Schlaud *et al.* 2004, Mitchell and Kelly 2006, Sabato *et al.* 2006, Holty *et al.* 2013). In exhaled breath, volatile organic compounds (VOCs), produced by cellular metabolism and acting as biomarkers, are abundant. The fact that cellular metabolic changes triggered by OSAS are detected invasively by detecting isoprene as a biomarker of OSAS in the breath. Under normal conditions, an increase in

isoprene concentration is due to sleep and isoprene plays a role in sleep regulation (King *et al.* 2012, Cailleux and Allain 1989, Salerno-Kennedy and Cashman 2005). The normal concentration of isoprene at wakefulness is in the range of (509 ppb-1.43 ppm) for adults. When falling asleep, isoprene level begins to increase above 3 ppm (King *et al.* 2012). Therefore, monitoring isoprene levels in exhaled breath under normal conditions may provide a non-invasive method to detect, monitor, and control disorders of sleep. In the literature, there are very few studies on the development of sensors for the diagnosis of OSAS (Carpagnano 2011, Bikov *et al.* 2016, Finamore *et al.* 2019, Gouma *et al.* 2011, Gouma 2018). There has been increasing interest in the investigation of lungs by non-invasive means measuring the exhaled breath volatile mediators, such as nitric oxide (NO), carbon monoxide (CO), ethane and pentane and finally the non-volatile substances in the liquid phase of exhalate, termed breath condensate. Carpagnano *et al.* focused on exhaled breath analysis giving an update on its general aspects, its application in OSAS, and finally its actual clinical applicability and areas for future direction (Carpagnano 2011). Accelerated airway inflammation may play a crucial role in the pathophysiology of OSAS; however, this phenomenon has been investigated only in a limited number of studies. The analysis of exhaled breath represents a promising, non-invasive tool to evaluate airway inflammation in this context. The knowledge on exhaled biomarkers in OSAS has been growing with an emerging number of methodological studies which help to interpret exhaled breath data. Bikov *et al.* summarized the results of studies on exhaled breath condensate biomarkers, exhaled volatile compounds and exhaled monoxides in OSA, and critically reviewed methodological limitations (Bikov *et al.* 2016). Furthermore, Finamore *et al.* reported that exhaled breath analysis has demonstrated a clinical relevance in identifying individuals affected by the disease, in assessing the response to treatment and, potentially, to monitor patient's adherence to mechanical ventilation (Finamore *et al.* 2019). After these inspiring studies, Gouma *et*

al. described a new concept of a microsystem with three-nanosensor array which potentially serving as a coarse diagnostic tool handheld breath analyzer to provide a first detection device. It was reported that by connecting the sensor array to an integrated circuit for electrical reading and temperature control provides a complete microsystem which is able to capture a single exhaled breath and analyze it according to the relative content of isoprene, ammonia and carbon dioxide gas. The sensor was able to detect and discriminate among various isoprene concentrations in the range of 300 ppb to 1 ppm and above-the range of interest for the targeted application (Gouma *et al.* 2011, Gouma 2018). In the light of the results obtained in these studies, it is necessary to produce economic sensors that can make the diagnosis of OSAS in a shorter time. Our research team focuses on the fabrication of novel non-invasive sensors for the detection of isoprene towards OSAS diagnosis.

SAW sensors are widely used in the detection of gaseous VOCs since they are highly effective for the discrimination of target chemical substances and, they are portable, cheap, and applicable for real-time analysis. Sensing material is expected to make an interaction with analyte molecules, resulting a shift in the resonance frequency (Tasaltin *et al.* 2012).

The gas sensing mechanism of a SAW sensor can be explained as follows: When the sensitive layer absorbs gas molecules from the ambient, the boundary conditions for the propagating surface are changed, and consequently the velocity and attenuation of the wave change. These changes can be detected with great accuracy by a SAW oscillator as a frequency shift. The velocity of propagation of the surface wave depends on various factors. Sensor responses are frequency shifts due to mass loading. Film conductivity is one of the parameters of wave attenuations.

As one of the conductive polymers, Poly (Styrene Sulfonic Acid) (PSSA) covalently grafted with Polyaniline (PSSA-g-PANI) is water-soluble, and it has attracted attention for advanced applications such as an electrode in supercapacitors, electromagnetic interference shielding. Although PSSA-g-PANI has high chemical stability and

charges transport properties, there is no report on PSSA-g-PANI based sensor. In this work, a novel PSSA-g-PANI based SAW sensor was prepared to give a new perspective to the diagnosis of sleep apnea for real-time monitoring of isoprene which is the sleep apnea biomarker in the breath.

2. Experimental

2.1. Materials

Di-tert-butyl dicarbonate (BoC₂O) (ReagentPlus®, ≥99%), amino styrene (97%), Dichloromethane (DCM), anhydrous sodium sulfate (Na₂SO₄), N-SuccinylAlaAlaAlapnitroanilide (SSNa), and 2,2'-Azobis(2-methylpropionitrile) (AIBN) were purchased from Sigma Aldrich Company (Germany). Dimethyl sulfoxide (DMSO) (99.9%) and hydrochloric acid (HCl) (37%) were purchased from Merck Company (Germany). The synthesis of PSSA-g-PANI consists of three experimental steps (synthesis of tert-butyl 4-vinyl phenyl carbamate

(BOC-AMS, synthesis of P(SSNa-co-BOC-AMS), and synthesis of PSSA-g-PANI). 1.19 g of amino styrene solved in 10 ml of deionized water and stirred with 2.40 g of BoC₂O at 35 °C for 4 h. The amino styrene / BoC₂O solution was extracted with 25 ml of DCM. The solution was dried by Na₂SO₄, filtered by a membrane filter. 3 g SSNa, 0.2g tBOC-AMS, and 55 mg AIBN were mixed in DMSO and heated at 70 °C for 12 h under nitrogen. The sample was mixed with acetone and filtered. The sample dried at 50 °C for 24 h in a vacuum oven. 1.0 g P(SSNa-co-BOC-AMS) was added to 1 M HCl solution (30 ml) at 30 °C for 1 h and then the solution was cooled at 0 °C. The solution was mixed with 0.086 g of ANI for 0.5 h, stirred with ammonium persulfate / HCl solution for 6 h, and then filtered by dialysis membrane filters (molecular weight cutoff, 3500) (Bae *et al.* 2014) (**Figure 1**).

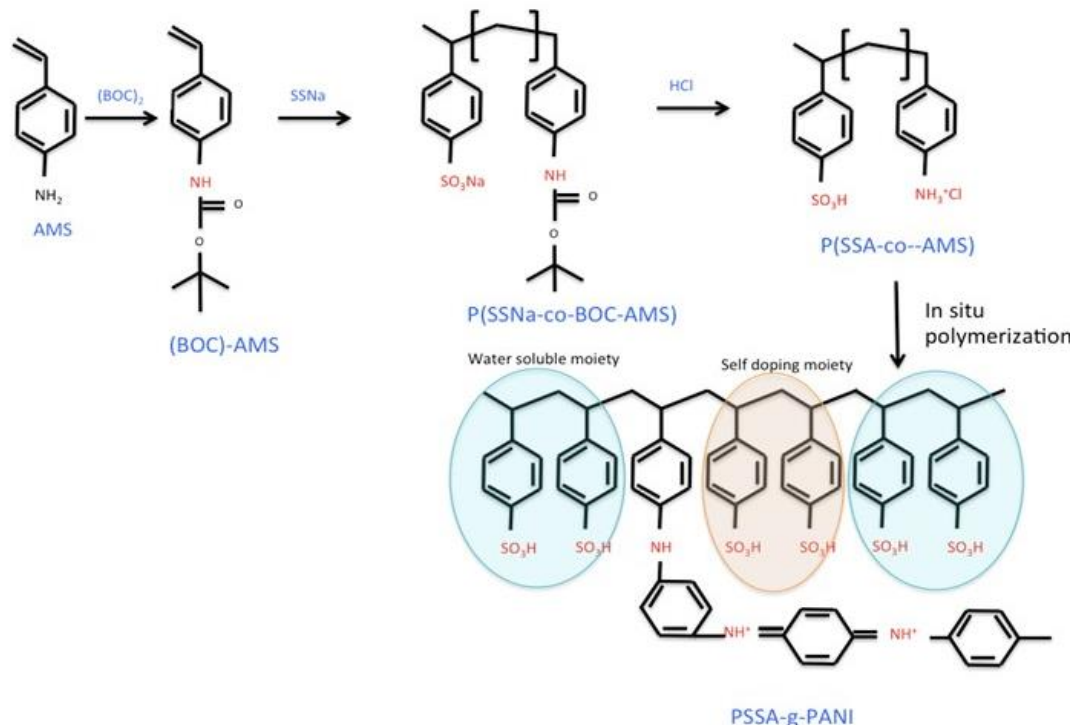


Figure 1. The synthesis of PSSA-g-PANI.

2.2. Sensor fabrication and measurement

Commercially SAW transducers with 433.3 MHz device (SAW Components GmbH, Dresden, Germany) fundamental resonance frequency were used. They were purchased from SAW Components GmbH, Dresden, Germany. At first, the synthesized PSSA-g-PANI as a sensing film was coated on the SAW transducer using an electro-spray coating system. The electro-spray equipment is basically a two-chamber setup with a sample holder that rotates at 1.000 rpm and exposes the IDE to positive electro-spray mist and a negative discharge cloud. The coating voltages were set as $\sim +3.5$ kV for the needle and ~ -1.5 kV for the tungsten tip (Tasaltin *et al.* 2010).

2.3. Sensor Measurement

Chemical detection against polar (water, propanol, ethanol) and nonpolar (hexane, toluene, trichloroethylene, chloroform) VOCs was

investigated. The gas stream consisting of VOC vapor was produced through cooled bubblers immersed in the thermally controlled bath. In order to adjust the gas concentration to the desired amount, analyte-saturated gas stream was diluted with pure synthetic air using computer-operated mass flow controllers at a constant flow rate of 300 ml/min. Typical experiments were performed as repeated exposure to analyte gas (10 min) followed by purging (10 min) to reset the baseline. The sensor chip temperature was kept at room temperature using a temperature controller (Lake Shore, USA). The concentrations in the range of 100–5000 ppm were used for each VOC. To make the comparison more accurate, p_i/p_{oi} responses of relative concentrations of different vapor pressures were used (p_i : actual analyte concentration, p_{oi} : saturation vapor pressure at the temperature during measurement). (Tasaltin *et al.* 2012).

Table 1. Properties of analytes: saturation vapor pressure at -10 °C, the tested concentration range; the environmental temperature of 22 °C as calculated using Antoine's equation.

Analyte	Dielectric constant (ϵ)	Dipole Moment (μ)	Concentration (ppm)		$p^0(-10$ °C)	$p^0(22$ °C)
			Min.	Max.	ppm	ppm
Hexane (HEX)	1,89	0,08	860	5.160	34.600	177.130
Acetone (ACE)	20,7	2,88	1500	10.000	54.600	87.000
Isoprene	2,1	0,29	1500	11.600	87.000	22.300
Ethanol (ETH)	24,50	1,69	460	2.300	9.200	66.200
Water	80,10	1,85				

3. Results and Discussion

3.1. Materials Characterization

Synthesized PSSA-g-PANI was characterized via ^1H NMR analysis (Figure 2) ^1H NMR spectra (300 MHz, DMSO- d_6) of PSSA-g-PANI shows multiple peaks at 7-7.3 ppm corresponding to H in PSSA-g-PANI. The peak at 1.5 ppm, which is related to $-\text{CH}_3$, disappeared because of removing BOC group in 1 M HCl solution.

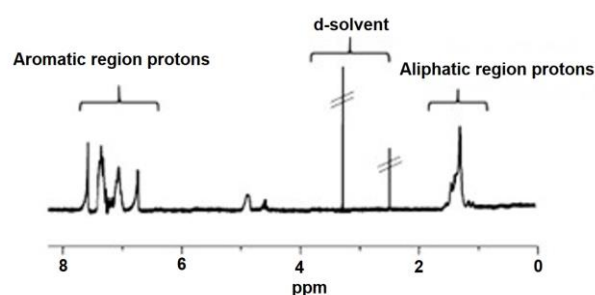


Figure 2. ^1H NMR spectra of the synthesized PSSA-g-PANI.

3.2. Sensor Responses

The PSSA-g-PANI having two response regimes (linear and nonlinear) against isoprene and humidity. These interactions depend on the dipole moment and dielectric Constant of measured VOC's. In this study Isoprene having high responses than the other VOC's, Because, Isoprene has lowest dielectric and constancy of dipole moment comparing the others except

hexane (Figure 3). Another parameter that should be to consider is the response and recovery times. This could be achieved by the analyzing of time-response data. As it is shown in the time-response plot in Figure 4, the recovery and response times for low concentrations are quite low, which is desirable. However, for high concentrations, the response time increases, and on the contrary, the recovery time is lower compared to the response time.

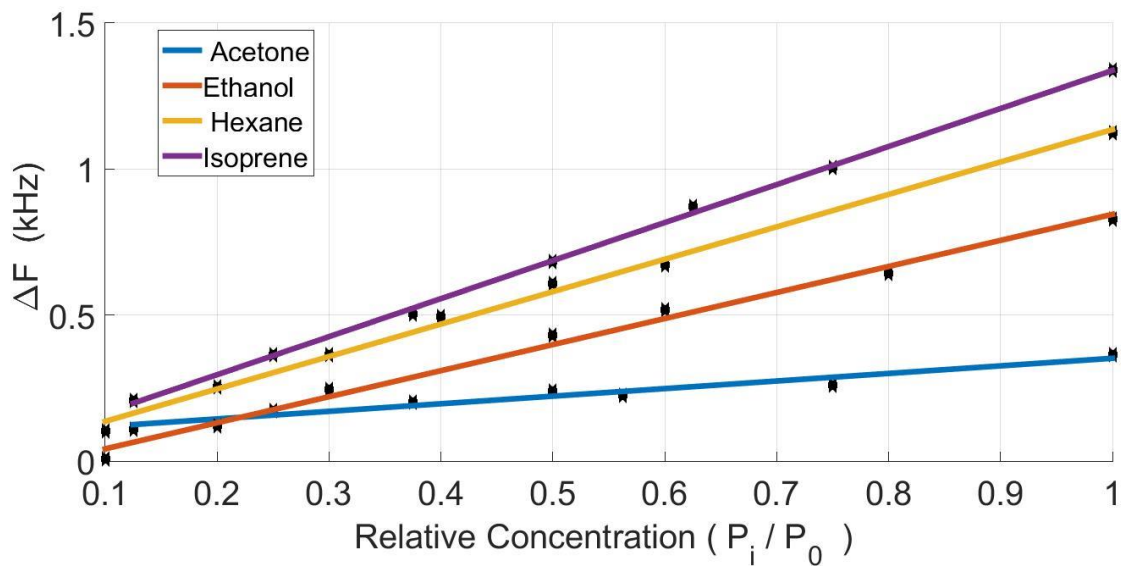


Figure 3. Frequency versus of relative concentration for PSSA-g-PANI.

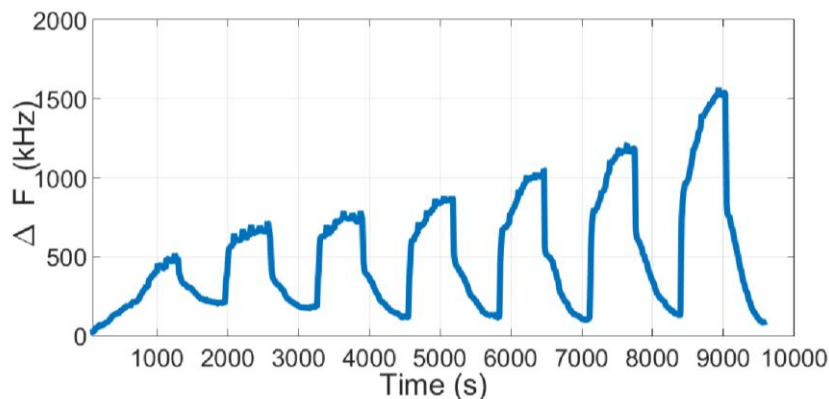


Figure 4. Isoprene response of PSSA-g-PANI coated SAW time versus frequency shift.

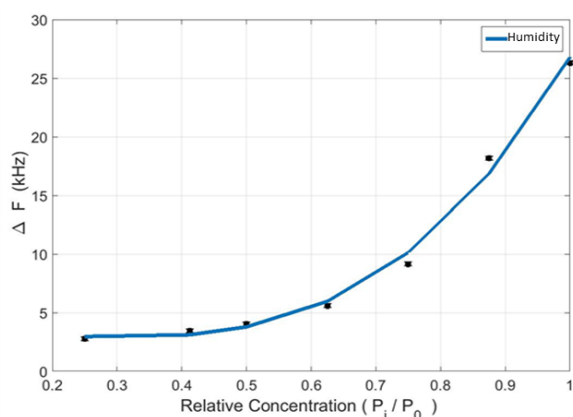


Figure 5. Response against different concentration of humidity.

The sensor response to humidity is quite different from VOC's. This could be account for the incomparably high dielectric coefficients of humidity. Water molecules with a high dielectric coefficient can be absorbed by PSSA-g-PANI. This situation increases the film conductivity and hence causes a shift in the SAW sensor frequency (Tasaltin *et al.* 2012).

To ascertain the stability results, the sensor experiments were carried out using the SAW transducers under similar conditions. The sensor responses for isoprene have not changed even after a week. It is revealed that PSSA-g-PANI based SAW sensor has good stability.

4. Conclusions

In this study, PSSA-g-PANI based SAW gas sensors were prepared and tested against isoprene gas. Sensor measurements reveal that PSSA-g-PANI based SAW type sensor detected (1-150) ppm isoprene gas in the 60s with high sensitivity. Sensor measurements reveal that a prepared PSSA-g-PANI based SAW type sensor may enable monitor and control of sleep apnea.

5. References

Bae, S., Lee, J. U., Park H., Jung E. H., Jung J. W., Jo W. H. 2014. Enhanced performance of polymer solar cells with PSSA-g-PANI/Graphene oxide composite as hole transport layer. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, **130**, 599-604.

Ballantine, D. S., Martin, S. J., Ricco, A. J., Frye, G. C., Wohltjen, H., White, R. M., Zellers, E. T. 1997. *Acoustic Wave Sensors: Theory, Design, and Physico-Chemical Applications*. 1st Edition. Academic Press, San Diego, CA, USA.

Bikov, A., Hull, J. H., Kunos, L. 2016. Exhaled breath analysis, a simple tool to study the pathophysiology of obstructive sleep apnoea. *Sleep Medicine Reviews*, **27**, 1-8.

Cailleux, A., Allain, P. 1989. Isoprene and Sleep. *Life Sciences*, **44**, 1877-1880.

Carpagnano, G. E. 2011. Exhaled Breath Analysis and Sleep. *Journal of Clinical Sleep Medicine*, **7(5)**, S34-S37.

Devkota, J., Ohodnicki, P. R., Greve, D. W. 2017. SAW Sensors for Chemical Vapors and Gas. *Sensors*, **17(4)**, 801.

Finamore, P., Scarlata, S., Cardaci, V., Incalzi, R. A. 2019. Exhaled Breath Analysis in Obstructive Sleep Apnea Syndrome: A Review of the Literature. *Medicina*, **55(9)**, 538.

Gami, A. S., Olson, E. J., Shen, W. K., Wright, R. S., Ballman, K. V., Hodge, D. O., Herges, R. M., Howard, D. E., Somers, V. K. 2013. Obstructive Sleep Apnea and the Risk of Sudden Cardiac Death: A Longitudinal Study of 10,701 Adults. *Journals of American College of Cardiology*, **62**, 610-616.

Gouma, P. I. 2018. Isoprene sensor/breathalyzer for monitoring sleep disorders. 17th International Meeting on Chemical Sensors – IMCS, Conference Book, 55-56.

Gouma, P., Prasad, A., Stanacevic, S. 2011. A selective Nanosensor Device for Exhaled Breath Analysis. *Journal of Breath Research*, **5(3)**, 037110.

Göpel, W., Hesse, J., Zemel, J. N. 1991. Chemical and biochemical sensors. Volume 2, VCH Weinheim, 716.

Göpel, W., Jones, T. A., Kleitz, M., Lundström, I., Seiyama, T. 2008. *Sensors, Chemical and Biochemical Sensors*. Volume 2 Wiley. John Wiley & Sons: Hoboken, NJ, USA.

Holty, J.-E. C., Owens, D. K., Dallas, P., Shekelle, P., Qaseem, A., Starkey, M. 2013. Management of Obstructive Sleep Apnea in Adults: A Clinical Practice Guideline from the American College of Physicians. *Annals of Internal Medicine*, **159(7)**, 471-483.

- Jakubik, W.P. 2011. Surface acoustic wave-based gas sensors. *Thin Solid Films*, **520**, 986-993.
- King, J., Kupferthaler, A., Frauscher B., Hackner, H., Unterkofler, K. Teschl, G., Hinterhuber, H., Amann, A., and Högl B. 2012. Measurement of endogenous acetone and isoprene in exhaled breath during sleep. *Physiological Measurement*, **33**, 413-428.
- Marcu, A., Nicolae, I., Viespe, C. 2016. Active surface geometrical control of noise in nanowire-SAW sensors. *Sensors and Actuators B: Chemical*, **231**, 469-473.
- Mehra, R., Benjamin, E. J., Shahar, E., Gottlieb, D. J., Nawabit, R., Kirchner, H. L. 2006. Association of nocturnal arrhythmias with sleep-disordered breathing: The sleep heart health study. *American Journal of Respiratory Critical Care Medicine*, **173**, 910-916.
- Mirzaei, A., Leonardi, S. G., Neri, G. 2016. Detection of hazardous volatile organic compounds (VOCs) by metal oxide nanostructures-based gas sensors: A review. *Ceramics International*, **42(14)**, 15119-15141.
- Mitchell, R. B., Kelly, J. 2006. Behavior, neurocognition and quality-of-life in children with sleep-disordered breathing. *International Journal of Pediatric Otorhinolaryngology*, **70**, 395-406.
- Peled, N., Kassirer, M., Shitrit, D., Kogan, Y., Shlomi, D., Berliner, A. S., Kramer, M. R. 2007. The association of OSA with insulin resistance, inflammation and metabolic syndrome. *Respiratory Medicine*, **101(8)**, 1696-1701.
- Redline, S. 2010. Obstructive Sleep Apnea–Hypopnea and Incident Stroke: The Sleep Heart Health Study. *American Journal of Respiratory and Critical Care Medicine*, **182**, 1332-1333.
- Sabato, R., Guido, P., Salerno, F., Resta, O., Spanevello, A., Barbaro, M. F. 2006. Airway inflammation in patients affected by obstructive sleep apnea. *Monaldi Archives Chest Disease*, **65**, 102-105.
- Salerno-Kennedy, R., Cashman, K. D. 2005. Potential applications of breath isoprene as a biomarker in modern medicine. *Wiener Klinische Wochenschrift*, **117(5-6)**, 180-186.
- Schlaud, M., Urschitz, M. S., Urschitz-Duprat, P. M., Poets, C. F., Urschitz-Duprat, P. M. 2004. The German study on sleep-disordered breathing in primary school children: Epidemiological approach, representativeness of study sample, and preliminary screening results. *Paediatric and Perinatal Epidemiology*, **18**, 431-440.
- Stone, K. L., Blackwell, T. L., Ancoli-Israel, S., Barrett-Connor, E., Bauer, D. C., Cauley, J. A., Ensrud, K. E., Hofman, A. R., Mehra, R., Stefanick, M. L. 2016. Sleep Disordered Breathing and Risk of Stroke in Older Community-Dwelling Men. *Sleep*, **39**, 531-540.
- Tasaltin, C., Ebeoglu, M. A., Ozturk, Z. Z. 2012. Acoustoelectric effect on the responses of SAW sensors coated with electrospun ZnO nanostructured thin film. *Sensors*, **12(9)**, 12006-12015.
- Tasaltin, C., Gurol, I., Harbeck, M., Musluoglu, E., Ahsen, V., Ozturk, Z.Z. 2010. Synthesis and DMMP sensing properties of fluoroalkyloxy and fluoroaryloxy substituted phthalocyanines in acoustic sensors. *Sensors and Actuators B: Chemical*, **150**, 781–787.
- Viespe, C. 2014. Surface Acoustic Wave Sensors based on Nanoporous Films for Hydrogen Detection. *Key Engineering Materials*, **605**, 331-334.
- Yang, L., Yin, C., Zhang, Z., Zhou, J., Xu, H. 2017. The investigation of hydrogen gas sensing properties of SAW gas sensor based on Pd surface modified SnO₂ thin film. *Materials Science in Semiconductor Process*, **60**, 16-28.

Effect of Cadmium and Vitamin C on *Citrobacter Freundii's* Antioxidant Enzymes and Stress Markers

Muhammad Salihu IBRAHİM¹, Meltem ÇAKMAK², Dursun ÖZER², Fikret KARATAS^{1*}, Sinan SAYDAM¹

¹ Fırat Üniversitesi, Fen Fakültesi, Kimya Bölümü, 23200 Elazığ.

² Fırat Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, 23200 Elazığ.

e-posta¹: muhammadibrahim1247@gmail.com, ORCID ID: <http://orcid.org/0000-0002-7535-4140>,

e-posta²: cakmak_meltem@hotmail.com, ORCID ID: <http://orcid.org/0000-0002-6291-863X>

e-posta²: dozer@firat.edu.tr, ORCID ID: <http://orcid.org/0000-0002-7225-8903>

* Sorumlu Yazar, e-posta¹: fkaratas@firat.edu.tr, ORCID ID: <http://orcid.org/0000-0002-0884-027X>

e-posta¹: ssaydam@firat.edu.tr, ORCID ID: <http://orcid.org/0000-0003-1531-5454>

Geliş Tarihi: 11.10.2021

Kabul Tarihi: 13.01.2022

Abstract

In this study, *Citrobacter freundii* (NRRL B-2643) bacteria were grown in LB medium containing varying concentrations of cadmium (Cd). In order to reduce the negative effect of Cd, different concentrations of vitamin C, known for its antioxidant properties, were added to the Cd-containing growth medium. Bacterial concentration, soluble protein and activities of antioxidant enzymes (Glutathione peroxidase (GSH-Px), Glutathione reductase (GSH-Rd), Superoxide dismutase (SOD), Catalase (CAT) and peroxidase (POD)) were determined by spectrophotometer. In addition, reduced and oxidized glutathione (GSH and GSSG), 4-hydroxyneoneal (4-HNE), malondialdehyde (MDA) amounts were determined by HPLC. No significant microorganism growth was observed at 150 ppm and higher Cd concentrations. Bacteria production was not affected up to 40 ppm Cd concentration. Bacteria were grown in media containing 0, 75, 100 and 125 ppm Cd. The protein content of the microorganism grown in the medium containing 75, 100 and 125 ppm Cd decreased about 24, 44 and 62 percent, respectively, comparisons to the control. When 50 ppm of vitamin C was added to the same growth medium, the percentage decrease in protein amount compared to the control was found to be 10, 31 and 50, respectively. An increase was observed in the antioxidant enzymes activities and stress markers in bacteria grown in cadmium-containing media compared to the control ($p < 0.05$). With the addition of 25, 50 and 75 ppm vitamin C to cadmium-containing media, a decrease was observed in the activities of antioxidant enzymes and the amounts of stress markers.

Keywords

Antioxidant Enzymes;
Citrobacter freundii;
Cadmium;
Stress Markers

Kadmiyum ve C Vitamininin *Citrobacter Freundii*'nin Antioksidan Enzimleri ve Stres Belirteçleri Üzerine Etkisi

Öz

Bu çalışmada *Citrobacter freundii* (NRRL B-2643) değişik konsantrasyonlarda kadmiyum içeren LB besi yerinde üretildi. Kadmiyumun (Cd) oluşturduğu olumsuz etkiyi azaltmak için, kadmiyum içeren besi yerine antioksidan özelliği ile bilinen değişik konsantrasyonlarda C vitamini katılarak da bakteri çoğaltıldı. Çoğaltılan bakteri konsantrasyonu, protein miktarı ve antioksidan enzimlerin (Glutasyon peroksidaz (GSH-Px), Glutasyon redüktaz (GSH-Rd), Süperoksit dismutaz (SOD), Katalaz (CAT) ve peroksidaz (POD)) aktiviteleri spektrofotometre ile belirlendi. Ayrıca redükte ve okside glutasyon (GSH ve GSSG), 4-hidroksineoneal (4-HNE) ve malondialdehit (MDA) miktarları ise HPLC ile tayin edildi. 40 ppm kadmiyum konsantrasyonuna kadar bakteri üretiminin etkilenmediği 150 ppm ve daha yüksek Cd konsantrasyonlarında da ise anlamlı mikroorganizma üremesi gözlenemedi. Bu nedenle 0, 75, 100 ve 125 ppm Cd içeren besi yerlerinde bakteri üretimi gerçekleştirildi. 75, 100 ve 125 ppm Cd içeren besi yerinde üretilen mikroorganizmaların protein miktarı kontrole göre sırasıyla yüzde 24, 44 ve 62 oranında azalmıştır. Aynı besi ortamına 50 ppm C vitamini eklendiğinde ise kontrole göre protein miktarındaki yüzde azalma sırasıyla 10, 31 ve 50 olarak bulunmuştur. Kadmiyum içeren besi ortamında üretilen bakterilerdeki antioksidan enzimlerin aktiviteleri ve stres biyomarkerleri kontrole göre artış,

Anahtar kelimeler

Antioksidan Enzimler;
Citrobacter freundii;
Kadmiyum; Sitres
Belirteçleri

1. Introduction

C. freundii is a member of the *Enterobacteriaceae* family which is gram-negative bacterium (O'Hara *et al.* 1997), that is a soil micro-organism, may also be seen in other places such as foods, intestinal tracts and sanitation (Wang *et al.* 2000). Even though *C. freundii* is a bacterial pathogen, also plays a big part in the environment's nitrogen cycle, which is responsible for environmental reduction of nitrate to nitrite (Puchenkova 1996). Heavy metals are toxic to living things even at low concentrations (Banfalvi 2011). Cadmium is a heavy metal that has a substantial environmental and functional effect (Paschal *et al.* 2000). In biological systems, cellular organs and components such as cell membranes, mitochondria, lysosomes, endoplasmic reticulum, nuclei, certain metabolic enzymes, detoxification and cell damage repair have been documented to be impaired by heavy metals. Metal ions interact with components in cells, including DNA and nuclear proteins, causing damage to DNA and then altering conformation (Beyersmann and Hartwig 2008). Cadmium induces cytotoxic effects in an *in vitro* experiment at concentrations 0.1 to 10 mM and the free radical damage to DNA (Al-Ghafari *et al.* 2019). Proteins, which are the building blocks of tissues and cells, have an important role in the growth and development of cells and tissues. It is important to keep the amount of protein constant in order for the living thing to continue its normal functioning, and changes in the total amount of protein may cause some disruptions (Shacter 2000). Oxidative stress caused by cadmium in biological systems causes an increase in lipid peroxidation and changes in the antioxidant defence system (Manca *et al.* 1991, Jemai *et al.* 2007). The most important defence mechanism against oxidative stress-induced cell damage is exhibited by the antioxidant enzyme system. These antioxidant enzymes, together with their by-products, are highly important proteins involved in the catalytic conversion of ROS into non-toxic stable molecules (Sáez *et al.* 2017). This defence system includes antioxidant enzymes such

as glutathione peroxidase (GSH-Px), superoxide dismutase (SOD), catalase (CAT), peroxidase (POD), glutathione reductase (GSH-Rd), as well as nonenzymatic antioxidant glutathione (GSH) (Taysi 2005). It has been reported that the change in antioxidant enzyme activities is important during oxidative stress (Adwas *et al.* 2019). In addition to determining antioxidant enzyme levels, malondialdehyde (MDA) and 4-hydroxyneoneal (4-HNE) levels, which are formed as a result of lipid peroxidation, also serve as good markers in determining cellular damage caused by ROS depending on stress conditions (Gawel *et al.* 2004, Schaur *et al.* 2015). Vitamin C has a role in tissue repair, protein formation, inactivation of toxic metals and protection of other vitamins (such as A and E), DNA from the harmful effects of oxidation (Hamza 2017).

Citrobacter freundii (NRRL B-2643) was preferred for its ability to reproduce easily and rapidly and to have many common features with other living things. The aim of this study is to investigate effect of cadmium together with vitamin C to counteract on the protein, antioxidant enzymes and stress markers.

2. Materials and Methods

2.1. Material

Citrobacter freundii (NRRL B-2643) grown in LB medium (10.0 g peptone, 5.0 g yeast extract, 10.0 g NaCl per liter) was used. A stock solution of 1000 ppm cadmium was prepared from cadmium chloride ($CdCl_2$). The 500 ppm Vitamin C stock solution was freshly prepared every time and used. Microorganism production was carried out in 250 mL flasks containing 50 mL broth. The following groups were studied;

Control: *C. freundii* was added to sterile LB medium. Cadmium and vitamin C concentrations are given as 0 ppm.

Cadmium group: The microorganism was produced by adding different amounts of cadmium stock solution to the control, according to the desired medium concentration (75, 100 and 125 ppm) of cadmium.

Vitamin C group: The microorganism was reproduced by adding the required amount of vitamin C stock solution to the cadmium group according to the desired medium concentration (25, 50 and 75 ppm) of vitamin C.

After inoculation, it was incubated at 37 °C with 150 rpm, for 18 hours in an orbital shaker (Selecta Rotabit). At the end of the incubation period, the concentration of bacteria was determined by reading the absorbance at 600 nm with UV-Visible spectrophotometer (CHEBIOS s.r.l.).

Then growth medium centrifuged at 8000 rpm, at 10 °C for 10 minutes, (Nüve NF 800 R) the precipitated bacteria were washed twice with distilled water, and centrifuged again and used in further processing. In order to determine the total protein and enzyme activities in the cell, it was sonicated ten times in an ice water bath for thirty seconds in the buffer used in the methods. Cell debris was precipitated in the same centrifuge and conditions, and the supernatant was used in the necessary analysis.

2.2. Protein analysis

Total soluble protein analysis was performed according to the Lowry method (Lowry *et al.* 1951)

2.3. Determination of Glutathione Peroxidase activity

GSH-Px enzyme activity was measured by monitoring the change in absorbance at 340 nm during the oxidation of NADPH to NADP⁺ (Paglia and Valetine 1967). GSH-Px enzyme activity (ϵ_{340} : 6220 M/cm) was calculated as the amount of NADPH consumed by 1.0 mg protein in one minute and the specific activity of the enzyme was given as U/mg protein.

2.4 Determination of Glutathione reductase activity

Glutathione reductase catalyses the reduction of GSSG to GSH by NADPH. Enzyme activity is determined by the difference in absorbance of NADPH oxidized during the reaction at 37 °C at a wavelength of 340 nm (Beutler 1984).

2.5 Determination of superoxide dismutase activity

Superoxide dismutase activity was performed according to the method developed by Marklund and Marklund (1974). The principle of the experiment is based on the inhibition of autoxidation of pyrogallol by the SOD enzyme. One unit of SOD activity was determined as the amount of protein that inhibited pyrogallol autoxidation by 50%.

2.6 Determination of Catalase activity

The activity of catalase enzymes was determined according to the Aebi (1984) method which is based on spectrophotometric measurement of the conversion of hydrogen peroxide to water by catalase at 240 nm. Catalase activity was defined as the amount of hydrogen peroxide neutralized by one milligram of protein per minute.

2.7 Determination of peroxidase activity

Peroxidase activity determination was made according to the method of Kumar and Khan (1982). One unit (U) was defined as 0.1 unit change in absorbance per minute per mg protein.

2.8 Determination of 4-HNE

A certain weight of microorganism was fragmented by sonication in ethanol. Analysis were performed using methanol-acetonitrile-water mixture (33:63:4 v/v) as mobile phase on ODS-2 column (25 cm, 4.6 mm ID, 5 μ m) in HPLC (Ligor *et al.* 2015).

2.9 Determination of GSH, GSSG and MDA

A certain weight of microorganism was fragmented by sonication in ice-water. Analyses were performed using a Utisil-XB-C-8 (25 cm, 4.6 mm ID, 5 μ m) column in HPLC (Ibrahim *et al.* 2017, Karatas *et al.* 2002).

2.10. Statistical Analysis

All measurements were triplicated and mean \pm standard deviation was determined. The results were subjected to Variance Analysis by SPSS 10.0 for Windows. The level of statistical significance was expressed as $p < 0.05$.

3. Results and Discussion

In order to determine the effect of cadmium on soluble protein, antioxidant enzymes activity and stress markers in the cell, microorganism production was carried out by adding 75, 100 and 125 ppm cadmium to LB medium. In addition, in order to observe the combined effect of cadmium and vitamin C, which is known for its antioxidant properties, microorganisms were produced by adding 25, 50 and 75 ppm vitamin C to the media containing the same concentration of cadmium. The obtained results were compared with the control (LB medium) values (Figure 1-11). As seen in Figure 1, the amount of soluble protein in microorganisms produced by adding control, 75, 100 and 125 ppm Cd was found to be 23.775 ± 1.25 , 18.12 ± 1.13 , 13.26 ± 0.92 and 8.99 ± 0.62 mg g⁻¹ dw, respectively.

Heavy metals such as cadmium cause metabolic, biological, and physiological modifications that are also expressed via protein inhibition (Güner 2010). Sahiti *et al.* (2020) reported that vitamin C reduces heavy metal accumulation in tissues. Due to these properties of vitamin C, when 25, 50 and 75 ppm vitamin C was added to LB medium containing 100 ppm cadmium to reduce the negative effect of cadmium, the amount of soluble protein was found to be 14.48 ± 0.64 , 16.41 ± 0.57 and 17.55 ± 0.50 mg g⁻¹ dw, respectively. From these results, it is seen that the amount of protein decreased due to the increasing concentration of cadmium ($p < 0.05$), while the amount of vitamin C added to the medium increases the amount of protein depending on the concentration. 50 and 75 ppm vitamin C added to the growth medium led to significant change in the total amount of soluble protein in bacteria ($p < 0.05$). Cells exposed to heavy metals show mutation-like changes in the DNA structure, and decreases in the amount of RNA, soluble protein and sugar (Yerli *et al.* 2020).

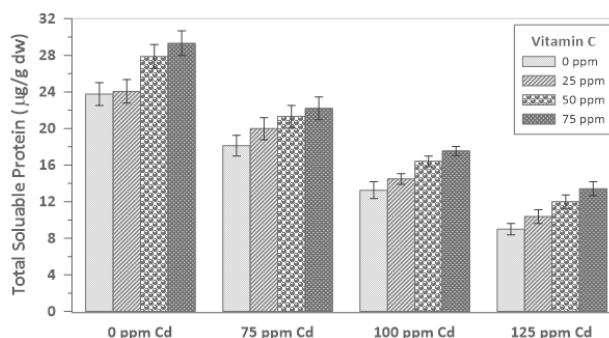


Figure 1. Combined effect of cadmium and vitamin C on the total soluble protein in *C. freundii*.

There may be metal tolerance mechanisms in bacteria such as precipitation of metal salts, alteration of membrane permeability, cell wall immobilization, production of chelating agents and biochemical conversion of metal ions (Pandey *et al.* 2013). In addition, antioxidant enzymes have important roles in metal tolerance. Heavy metals create oxidative stress, leading to the formation of reactive oxygen species (ROS). Normally, the amount of ROS remains low due to the activities of antioxidant enzymes such as superoxide dismutase, catalase, lipoxygenase and glutathione peroxidase. Expressions of these enzymes are thought to increase under metal stress conditions to detoxify reactive oxygen species (Choudhary *et al.* 2007).

GSH-Px is an enzyme that helps relieve stress through hydrogen peroxide removal in the presence of reduced glutathione. Current findings show a significant increase in GSH-Px activity with an increase in cadmium concentration compared to control. The addition of 75, 100 and 125 ppm cadmium significantly increased the GSH-Px activity from 1.96 ± 0.18 (control) to 3.33 ± 0.25 , 6.71 ± 0.37 and 10.08 ± 0.60 U/mg protein respectively ($p < 0.05$) (Figure 2). This shows 1.7, 3.4 and 5.1 times increase in GSH-Px activity at 75, 100 and 125 ppm cadmium respectively when compared with control. In the study by Lenártová *et al.* (1998), it was reported that mercury increased the GSH-Px activity in *Streptococcus bovis*. This finding is also in line with previous work that showed an increase in GSH-Px activity in the presence of cadmium (Pandey *et al.* 2013).

When 0, 25, 50 and 75 ppm vitamin C was added to the medium containing 100 ppm cadmium, the GSH-Px activity was found to be 6.71 ± 0.37 , 5.63 ± 0.34 , 4.71 ± 0.32 and 4.06 ± 0.26 U/mg protein, respectively.

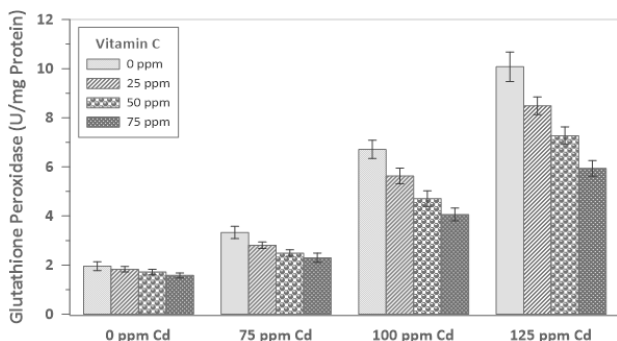


Figure 2. Combined effect of cadmium and vitamin C on the GSH-Px activity in *C. freundii*.

GSH-Red is the enzyme that catalyse the conversion of oxidized form of glutathione to its reduced form. This reaction is very important in maintenance of the glutathione level which is also important in oxidative stress conversion. In this study, the addition of cadmium significantly increases the activity of GSH-Red when compared with control. As seen in Figure 3, GSH-Red activity as a result of 0 (control), 75, 100 and 125 ppm cadmium additions are 0.62 ± 0.06 , 1.46 ± 0.10 , 2.87 ± 0.18 and 4.16 ± 0.20 U/mg protein, respectively. GSH-Rd activity also increases depending on cadmium concentration ($p < 0.05$). This result is also consistent with previous findings pointing to an increase in GSH-Red activity in the presence of cadmium (Cheng *et al.* 2016). In a similar study conducted by Corticeiro *et al.* (2006) on *Rhizobium leguminosarum*, it was reported that both GSH-Red and GSH-Px activities increased in the presence of cadmium, consistent with the current study. When 0, 25, 50 and 75 ppm vitamin C was added to the medium containing 75 ppm cadmium, the GSH-Rd activity was found to be 0.62 ± 0 , 1.46 ± 0.10 , 1.11 ± 0.08 , 0.95 ± 0.07 and 0.86 ± 0.07 U/mg protein, respectively ($p < 0.05$) (Figure 3).

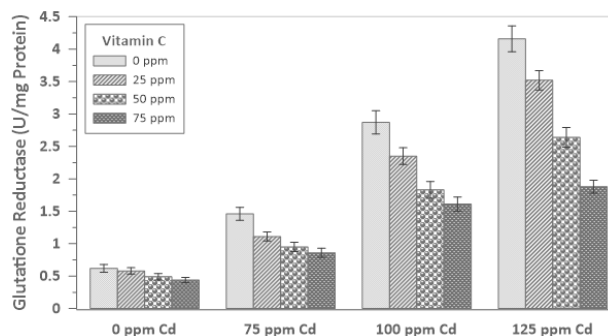


Figure 3. Combined effect of cadmium and vitamin C on the GSH-Rd activity in *C. freundii*.

Addition of 0, 75, 100 and 125 ppm cadmium to the growth medium, the SOD activity was found to be 3.46 ± 0.28 , 6.65 ± 0.39 , 10.23 ± 0.75 and 16.68 ± 1.12 U/mg protein, respectively. SOD activity also increases depending on the cadmium concentration ($p < 0.05$). (Figure 4). When 25, 50 and 75 ppm vitamin C were added to the LB medium containing 75 ppm cadmium, the SOD activity values were found to be 5.53 ± 0.35 , 4.77 ± 0.37 and 4.22 ± 0.35 U/mg protein, respectively.

Under stress conditions, microorganisms can develop self-protection mechanisms such as accumulation of suitable substances and increase of antioxidant enzymes. SOD is an antioxidant enzyme that functions by converting a highly toxic superoxide radical to oxygen and less toxic hydrogen peroxide (Franklin *et al.* 2013). Lenártová *et al.* (1998) explained the removal of toxic oxygen species by an increase in SOD activity.

CAT is an important antioxidant enzyme that contributes to the antioxidant enzymes system through the detoxification of H_2O_2 to oxygen and water. After adding 0, 75, 100 and 125 ppm cadmium to the LB medium, the CAT activity of the microorganism was found to be 7.34 ± 0.51 , 12.36 ± 0.90 , 17.77 ± 1.05 and 27.82 ± 1.28 U/mg protein, respectively (Figure 5). It was observed that CAT activity in the presence of 75, 100 and 125 ppm cadmium was increased by 68, 142 and 279 percent, respectively, compared to the control ($p < 0.05$).

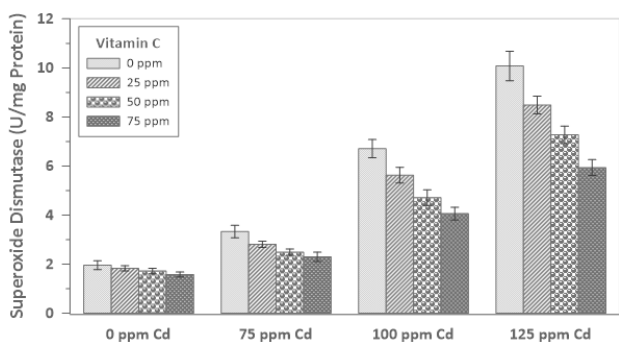


Figure 4. Combined effect of cadmium and vitamin C on the SOD activity in *C. freundii*.

In the study conducted by Banerjee *et al.* (2015) with *Enterobacter cloacae*, it was reported that cadmium caused an increase in CAT and SOD activities. When 25, 50 and 75 ppm vitamin C was added to the medium containing 125 ppm cadmium, the CAT activity was found as 21.59 ± 1.24 , 17.29 ± 0.97 and 14.32 ± 0.92 U/mg protein, respectively.

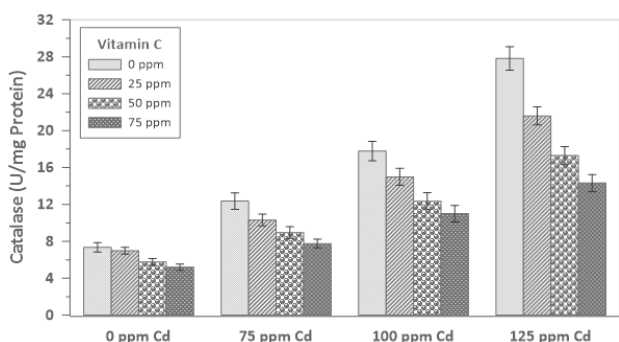


Figure 5. Combined effect of cadmium and vitamin C on the CAT activity in *C. freundii*.

Peroxidase (POD) is an oxidoreductase that catalyses the reaction between compounds that tend to donate hydrogen atoms and the H_2O_2 compound that has these atoms in the acceptor state (Vlasova 2018). While the POD activity in the control was 1.67 ± 0.12 U/mg protein, the POD activities of the microorganisms in the medium containing 75, 100 and 125 ppm cadmium were found to be 4.52 ± 0.34 , 7.65 ± 0.47 and 11.59 ± 0.78 U/mg protein, respectively (Figure 6).

Results showed that the increase in POD activity of bacteria grown in LB media containing 75, 100 and 125 ppm cadmium compared to the control was 2.74, 4.58 and 6.94 times, respectively ($p < 0.05$).

In a study by Hussein and Joo (2013) with two different bacterial species, *Basillus subtilis* and *Pseudomonas putida*, it was reported that heavy metals cause a significant increase in POD activity.

POD activity values of microorganisms produced by adding 25, 50 and 75 ppm vitamin C to the medium containing 125 ppm cadmium were found as 9.19 ± 0.55 , 7.63 ± 0.50 and 6.42 ± 0.45 U/mg protein, respectively. Depending on the increased of cadmium concentration, an increase was observed in the activity of antioxidant enzymes that protect the cell against oxidative stress. Our findings are consistent with the results of the study by Pandey *et al.* (2013). In addition, vitamin C, known for its antioxidant properties, was added to the cadmium-containing nutrient LB medium, a decrease in antioxidant enzyme activity was observed depend on the vitamin C concentration.

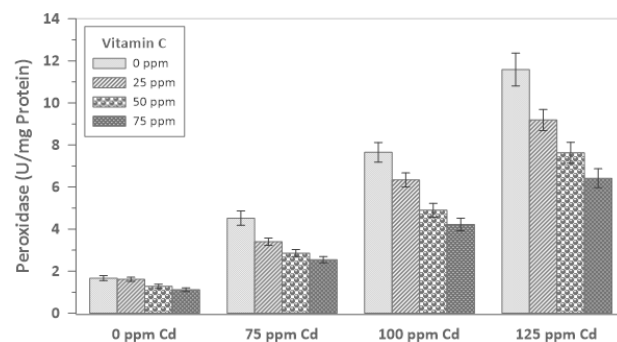


Figure 6. Combined effect of cadmium and vitamin C on the POD activity in *C. freundii*.

Cadmium causes oxidative stress by increasing the production of reactive oxygen species (ROS) in metabolism. Oxidative stress, on the other hand, causes changes in the activities of antioxidant enzymes and an increase in lipid peroxidation (Kumar *et al.* 2019).

Oxidative stress was created in the microorganism by adding cadmium at different concentrations to the medium. The effects of both cadmium and cadmium + vitamin C on stress markers (GSH, GSSG, MDA and 4-HNE) were investigated by adding different concentrations of vitamin C to the cadmium-containing medium.

Glutathione is a tripeptide antioxidant that prevents damage to cell components by free radicals,

peroxides, lipid peroxides and heavy metals (Smirnova and Oktyabrsky 2005). The reduced (GSH) and oxidized (GSSG) forms of glutathione amounts are important indicators of cell and organism health, with cellular redox status. The GSH and GSSG are in equilibrium in the cell, and the disruption of this balance against GSH causes negative effects in the cell, and the GSH/GSSG ratio is also known as a stress marker (Cnubben *et al.* 2001).

Compared to the control, the percentage decrease in the amount of GSH of the microorganism in the nutrient medium containing 75, 100 and 125 ppm cadmium was found as 67, 72 and 76, while the increase in the amount of GSSG was found to be 190, 214 and 303. As seen in Figures 7 and 8, as the cadmium concentration increased, the amount of GSH decreased while the amount of GSSG increased ($p < 0.05$). In addition, depending on the concentration of vitamin C added to the cadmium-containing growth medium, it increased the amount of GSH and decreased the amount of GSSG. In cases where oxidative stress is low, the level of GSH increases as a result of adaptation mechanisms. But; In cases where oxidative stress is high, GSH level decreases due to weakened adaptation mechanisms and increased GSSG formation (Zhang *et al.* 2005). As a result of the increase in ROS production due to the increased concentration of cadmium added to the nutrient medium, the GSH/GSSG ratio decreased, while the GSH/GSSG ratio increased as a result of the addition of vitamin C, which has antioxidant properties (Figure 9).

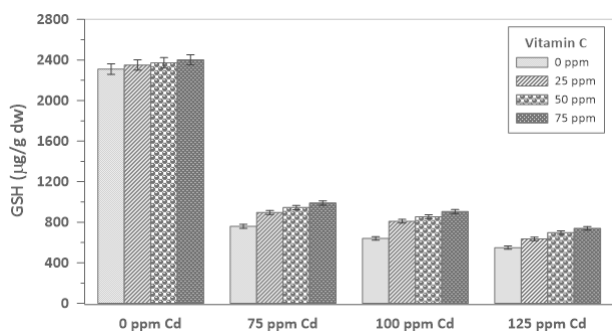


Figure 7. Combined effect of cadmium and vitamin C on the level of GSH in *C. freundii*.

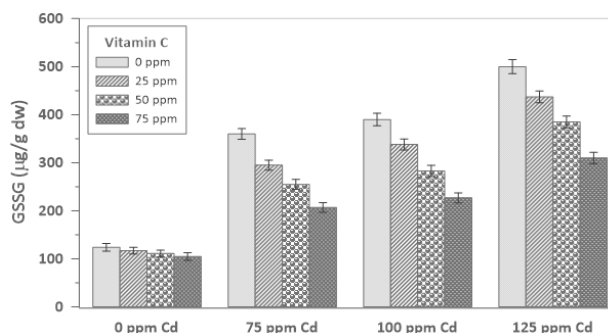


Figure 8. Combined effect of cadmium and vitamin C on the level of GSSG in *C. freundii*.

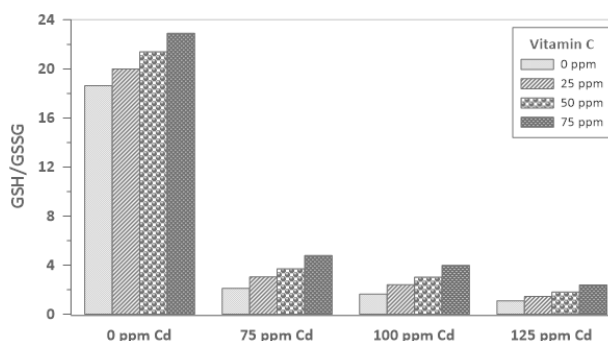


Figure 9. Combined effect of cadmium and vitamin C on the GSH/GSSG ratio in *C. freundii*

Free radicals cause lipid peroxidation by affecting unsaturated fatty acids in cell membranes. Lipid peroxides decompose rapidly to form reactive carbon compounds. Among these compounds, MDA and 4-HNE are an indicator of lipid peroxidation and are widely used important reactive carbon compounds (Gawet *et al.* 2004).

The amounts of MDA and 4-HNE in the control were 2.9 ± 0.12 and 2.44 ± 0.06 µg/g dw, respectively, when 100 ppm cadmium was added to the LB medium, values of these parameters were found to be 14.5 ± 1.0 and 10.2 ± 0.44 µg/g dw, respectively. In addition, when 75 ppm vitamin C was added to the medium containing 100 ppm cadmium, these parameters were determined to be 8.10 ± 0.56 and 7.5 ± 0.25 µg/g dw, respectively (Figure 10 and 11). The results obtained for GSH, GSSG, GSH/GSSG and MDA are consistent with the results of the study by Kireççi (2017).

25, 50 and 75 ppm Vitamin C added to the cadmium-containing growth medium changed the activities of antioxidant enzymes (GSH-Px, GSH-Rd, SOD, CAT,

POD) and the amounts of stress parameters (MDA, 4-HNE, GSSG) ($p < 0.05$).

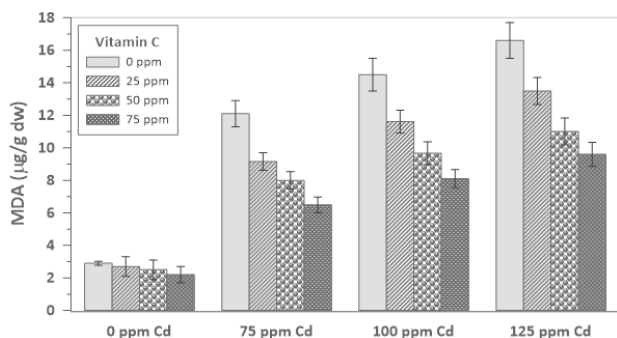


Figure 10. Combined effect of cadmium and vitamin C on the level of MDA in *C. freundii*.

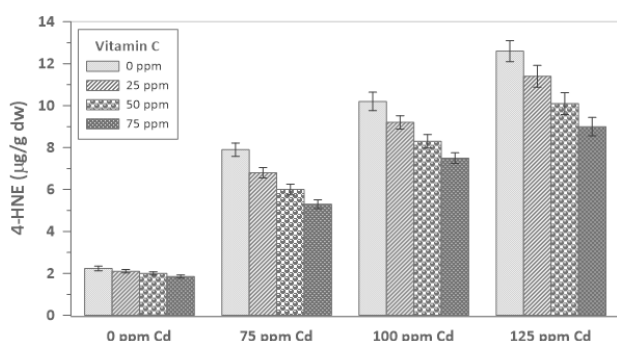


Figure 11. Combined effect of cadmium and vitamin C on the level of 4-HNE in *C. freundii*.

4. Conclusions

Antioxidants are compounds that neutralize reactive oxygen species that are biologically toxic. It is seen that antioxidant enzymes play an important role in the fight against oxidative stress and protect the cell. As a result, it is seen that cadmium added to the medium increases the toxic effect and ROS formation, reducing the protein and GSH amount of the microorganism, and increasing the amount of antioxidant enzyme activities and stress biomarkers.

It can be said from these results that vitamin C added as an antioxidant to the cadmium-containing nutrient medium reduces the negative effects of cadmium on bacteria, increasing the amount of protein and GSH, while decreasing the amount of antioxidant enzyme activities and stress biomarkers. In addition, antioxidant enzymes can also be used for biological monitoring of heavy metal pollutions.

5. Conflicts of Interest

The authors declare no conflict of interest.

6. References

- Adwas, A.A., Elsayed, A.S.I., Azab, A.E. and Quwaydir, F.A., 2019. Oxidative stress and antioxidant mechanisms in human body. *Journal of Applied Biotechnology & Bioengineering*, **6**, 43-47.
- Aebi H. 1984. Catalase in vitro. *Academy Press, Methods Enzymol.* New York, 105, 121-126.
- Al-Ghafari, Ayat; Elmorsy, Ekramy; Fikry, Emad; Alrowaili, Majed; Carter, Wayne G.; Mukhopadhyay, Partha, 2019. The heavy metals lead and cadmium are cytotoxic to human bone osteoblasts via induction of redox stress, *PLOS ONE*, **14**(11), e0225341–
- Banerjee, G., Pandey, S., Ray, A.K., and Kumar, R., 2015. Bioremediation of heavy metals by a novel bacterial strain *Enterobacter cloacae* and its antioxidant enzyme activity, flocculant production, and protein expression in presence of lead, cadmium, and nickel. *Water, Air, & Soil Pollution*, **226**, 1-9.
- Banfalvi, G., 2011. Cellular Effects of Heavy Metals. Netherlands, London, New York: Springer. ISBN 978-94-007-0428-2.
- Beutler, E., 1984. Red cell metabolism. A manual of biochemical methods. 3th Ed. Grune & Stratton Orlando, 72-73, 74-75, 105-106. ed, USA.
- Beyersmann, D. and Hartwig, A., 2008. Carcinogenic metal compounds: recent insight into molecular and cellular mechanisms. *Archives of toxicology*, **82**, 493-51.
- Cheng, J., Qiu, H., Chang, Z., Jiang, Z., and Yin, W., 2016. The effect of cadmium on the growth and antioxidant response for freshwater algae *Chlorella vulgaris*. *SpringerPlus*, **5**, 1-8.
- Choudhary, M., Jetley, U.K., Khan, M.A., Zutshi, S. and Fatma, T., 2007. Effect of heavy metal stress on proline, malondialdehyde, and superoxide dismutase activity in the cyanobacterium *Spirulina platensis*-S5. *Ecotoxicology and environmental safety*, **66**, 204-209.
- Cnubben, N.H.P., Rietjens, I.M.C.M., Wortelboer, H., Van Zanden, J. and Van Bladeren, P.J., 2001. The interplay of glutathione-related processes in antioxidant defense. *Environmental Toxicology and Pharmacology*, **10**, 141-152.
- Corticeiro, S.C., Lima, A.I.G., and Figueira, E.M.d.A.P., 2006. The importance of glutathione in oxidative

- status of *Rhizobium leguminosarum* biovar *viciae* under Cd exposure. *Enzyme and microbial technology*, **40**, 132-137.
- Franklin, R., Mark, W., Geraldine, L., Christina, K., Ruchong, O., Lesley, B. and Judy, d.H., (2013). Oxidative stress in surgery in an ageing population, Pathophysiology and therapy. *Experimental Gerontology*, **48**, 45-54.
- Gaweł, S., Wardas, M., Niedworok, E. and Wardas, P., 2004. Malondialdehyde as lipid peroxidation marker. *Wiadomosci Lekarskie*, **57(9-10)**, 453-455.
- Güner, U., 2010. Heavy metal effects on P, Ca, Mg, and total protein contents in embryonic pleopodal eggs and stage-1 juveniles of freshwater crayfish *Astacus leptodactylus* (Eschscholtz, 1823). *Turkish Journal of Biology*, **34**, 405-412.
- Hamza, Amal H., 2017. Vitamin C || Vitamin C: Sources, Functions, Sensing and Analysis, 10.5772/66058 (Chapter 1), DOI:10.5772/intechopen. 7016.
- Hussein, K.A. and Joo, J.H., 2013. Heavy metal resistance of bacteria and its impact on the production of antioxidant enzymes. *African Journal of Microbiology Research*, **7**, 2288- 2296.
- Ibrahim, M., Ibrahim, Y., Mukhtar, Z. and Karatas F. 2017. Amount of vitamin A, vitamin E, vitamin C, malondialdehyde, glutathione, ghrelin, beta-carotene, lycopene in fruits of Hawthorn, Midland (*Crataegus laevigata*). *Journal of Human Nutrition & Food Science*, **5**, 1112-1117.
- Jemai, H., Messaoudi, I., Chaouch, A. and Kerkeni, A., 2007. Protective Effect of Zinc Supplementation on Blood Antioxidant Defense System in Rats Exposed to Cadmium. *Journal of Trace Elements in Medicine and Biology*, **21(4)**, 269–73.
- Karatas, F., Karatepe, M. and Baysar, A., 2002. Determination of free malondialdehyde in human serum by high-performance liquid chromatography. *Analytical Biochemistry*, **311**, 76-79.
- Kireççi, O.A., 2017. *Saccharomyces cerevisiae*'nin Gelişme Ortamına İlave Edilen Ağır Metallerin (Mn, Mg, Cd, Fe) Bazı Biyokimyasal Parametrelere Etkileri. *KSÜ Doğa Bilimleri Dergisi*, **20(3)**, 175-184.
- Kumar, A., Pandey, R., and Siddiqi, N., 2019. Oxidative stress biomarkers of cadmium toxicity in mammalian systems and their distinct ameliorative strategy. *Journal of Applied Biotechnology & Bioengineering*, **6**, 126-135.
- Kumar, K.B. and Khan, P.A., 1982. Peroxidase and polyphenol oxidase in excised ragi (*Eleusine coracana* cv. PR 202) leaves during senescence. *Indian Journal of Experimental Biology*, **20**, 412-416.
- Lenártová, V., K. Holovská and P. Javorski.,1998. The influence of mercury on the antioxidant enzyme activity of rumen bacteria *Streptococcus bovis* and *Selenomonas ruminantium*. *FEMS Microbiology Ecology*, **27**, 319-325.
- Ligor, M., Ligor, T., Gadzała-Kopciuch, R. and Buszewski, B., 2015. The chromatographic assay of 4-hydroxynonenal as a biomarker of diseases by means of MEPS and HPLC technique. *Biomedical Chromatography*, **29**, 584-589.
- Lowry, O.H., Rosenbrough, N.J., Farr, A.L and Randall, R.J ., 1951. Protein measurement with the Folin-phenol reagent. *The journal of Biochemistry*, **193**, 265- 277.
- Manca, D., Ricard, A.C., Trottier, B. and Chevalier, G.,1991. Studies On Lipid Peroxidation in Rat Tissues Following Administration of Low and Moderate Doses of Cadmium Chloride. *Toxicology*, **67**, 303–23.
- Marklund, S. and Marklund, G., 1974. Involvement of the Superoxide Anion Radical in the Autoxidation of Pyrogallol and a Convenient Assay for Superoxide Dismutase. *European Journal of Biochemistry*, **47(3)**, 469–474.
- O'Hara, C.M., Westbrook, G.L. and Miller, J.M., 1997. Evaluation of Vitek GNI+ and Becton Dickinson Microbiology Systems Crystal E/NF identification systems for identification of members of the family Enterobacteriaceae and other gram-negative, glucose-fermenting and non-glucose-fermenting bacilli. *Journal of Clinical Microbiology*, **35**, 3269-3273.
- Paglia, D.E. and Valetine, W.N., 1967. Studies on the quantitative and qualitative characterization of erythrocyte glutathione peroxidase. *The Journal of Laboratory and Clinical Medicine*, **70**,158-169.
- Pandey, S., Barai, P.K. and Maiti, T.K., 2013. Influence of heavy metals on the activity of antioxidant enzymes in the metal resistant strains of *Ochrobactrum* and *Bacillus* sp., *Journal of environmental biology*, **34**, 1033-1037.
- Paschal, D., Burt, V., Caudill, S., Gunter, E. W., Pirkle, J.L., Sampson, E. J., Miller, D.T. and Jackson, R.J., 2000. Exposure of the US population aged 6 years and older to cadmium, 1988–1994. *Archives of environmental contamination and toxicology*, **38**, 377-383.

- Puchenkova, S., 1996. Enterobacteria in areas of water along the Crimean Coast. *Mikrobiolohichnyi Zhurnal (Kiev, Ukraine, 1993)*, **58**, 3-7.
- Sáez, G.T. and Están-Capell, N., 2017. Antioxidant Enzymes, in *Encyclopedia of Cancer*, M. Schwab, Editor Springer Berlin Heidelberg: Berlin, Heidelberg, 288-294.
- Schaur, R.J., Siems, W., Bresgen, N. and Eckl, P.M., 2015. 4-Hydroxy-nonenal—a bioactive lipid peroxidation product. *Biomolecules*, **5**, 2247-2337.
- Shacter, E., 2000. Quantification and Significance of Protein Oxidation in Biological Samples. *Drug Metabolism Reviews*, **32**(3&4), 307-326.
- Smirnova, G. and Oktyabrsky, O., 2005. Glutathione in bacteria. *Biochemistry (Moscow)*, **70**, 1199-1211.
- Taysi, S., 2005. Oxidant/Antioxidant Status In Liver Tissue Of Vitamin B6 Deficient Rats. *Clinical Nutrition*, **24**, 385–9.
- Vlasova, I.I. (2018). Peroxidase activity of human hemoproteins: keeping the fire under control. *Molecules*, **23**, 2561.
- Wang, J., Chang, S., Chen, Y. and Luh, K., 2000. Comparison of antimicrobial susceptibility of *Citrobacter freundii* isolates in two different time periods. *Journal of Microbiology, Immunology and Infection*, **33**, 258-262.
- Yerli, C., Çakmakci, T., Şahin, Ü. and Tüfenkçi, Ş., 2020. Ağır Metallerin Toprak, Bitki, Su ve İnsan Sağlığına Etkileri. *Türk Doğa ve Fen Dergisi*, **9**, 103-114.
- Zhang JF, Liub H, Sun YY, Wang XR, Wu JC, Xue, YQ 2005. Responses of the antioxidant defenses of the Goldfish *Carassius auratus*, exposed to 2,4- dichlorophenol. *Environmental Toxicology and Pharmacology*, **19**, 185–190.

Dy³⁺ Katkılı BaB₄O₇ Bileşiğinin Sentezlenmesi ve Optiksel Özelliklerinin Araştırılması

Sera İFLAZOĞLU^{1,2},

¹Orta Doğu Teknik Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Fizik Bölümü, Ankara, 06800, Türkiye

²TÜBİTAK Uzay Teknolojileri Araştırma Enstitüsü, Ankara, 06800, Türkiye

e-posta: sera@metu.edu.tr ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0001-6729-3184>

Geliş Tarihi: 19.10.2021

Kabul Tarihi: 22.02.2022

Öz

Bu çalışmada disprosyum (Dy³⁺) katkılı baryum tetraborat (BaB₄O₇) bileşikler katı hal sentez, mikrodalga yardımcı ve yüksek sıcaklık katı hal sentez metotları kullanılarak üretildiler. Bileşiklerin kristal yapısı, morfolojisi, kimyasal bağ oluşumları, Fotoluminesans (PL) ve Radyoluminesans (RL) özellikleri sırasıyla X ışınları toz kırınımı (XRD), taramalı elektron mikroskobu (SEM), Fourier Transform Infrared Spektroskopisi (FTIR), flüoresans ve X-ışını Lüminesans spektrometreler yardımıyla araştırılmıştır. Termal davranışın karakterize edilmesinde Diferansiyel-Termogravimetrik (DTA/TGA) termal analiz kullanılmıştır. XRD desenleri katkısız ve Dy³⁺ katkılı BaB₄O₇ bileşiklerin başarılı bir şekilde sentezlendiğini göstermektedir. FTIR sonuçları baryum tetraboratın sahip olduğu düzlemsel borat yapısını desteklemiştir. Dy³⁺ katkılı BaB₄O₇ bileşiklerinin fotoluminesans ışımaya spektrumu 351 nm'de uyarılarak 430-700 nm bölgesinde üç ışımaya bandı kaydedilmiştir. Dy³⁺ metal iyonunun muhtemel olan mavi ışımaya ⁴F_{9/2}→⁶H_{15/2} (463 nm), sarı ışımaya ⁴F_{9/2}→⁶H_{13/2} (575 nm) ve zayıf pik ⁴F_{9/2}→⁶H_{11/2} (683 nm) enerji geçişleri gözlenmiştir. Radyoluminesans spektrumları Dy³⁺ metal iyonuna ait enerji geçişlerini ve fotoluminesans spektrum sonuçlarını desteklemiştir.

Anahtar kelimeler

Sentezleme Teknikleri;
Disprosyum; Baryum
Tetraborat;
Fotoluminesans;
Radyoluminesans.

Synthesis and Investigation of Optical Properties of Dy³⁺ Doped BaB₄O₇ Compound

Abstract

In this study, dysprosium (Dy³⁺) doped barium tetraborate (BaB₄O₇) compounds produced using solid-state synthesis, microwave-assisted, and high-temperature solid-state synthesis methods. The crystal structure, morphology, chemical bond formation, Photoluminescence (PL), and Radioluminescence (RL) properties of all synthesized compounds were investigated by X-Ray Diffraction (XRD), Scanning Electron Microscopy (SEM), Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR), Fluorescence, and X-Ray Luminescence spectrometers respectively. Differential-Thermogravimetric (DTA/TGA) thermal analysis was used to characterize the thermal behavior. XRD patterns show that undoped and Dy³⁺ doped BaB₄O₇ compounds were successfully synthesized. FTIR spectra of the barium tetraborate support the formation of planar borate units. Results shows emission spectra of Dy³⁺ doped BaB₄O₇ compounds upon 351 nm excitation. The phosphors emitted three bands in 430-700 nm region at this excitation wavelength. The blue emission (463nm) corresponds to ⁴F_{9/2}→⁶H_{15/2} transition, the yellow emission (575 nm) is associated with ⁴F_{9/2}→⁶H_{13/2} transition, and the weak peak (683 nm) is related to the transition from ⁴F_{9/2}→⁶H_{11/2} (665 nm). Radioluminescence spectra supported the energy transitions of Dy³⁺ metal ion and photoluminescence spectrum results.

Keywords

Synthesis Techniques;
Dysprosium; Barium
Tetraborate;
Photoluminescence;
Radioluminescence.

© Afyon Kocatepe Üniversitesi

1. Giriş

Son zamanlarda kapsamlı bir şekilde araştırılan fosforlar, geniş uygulama alanlarına sahiptir (Jamalaiah *et al.* 2020, Jamalaiah and Rasool 2016).

Özellikle, nadir toprak iyonu katkılanmış fosforların, parlaklık, ayarlanabilir ışımaya, uzun floresan ömrü, büyük Stokes kayması, yüksek Lüminesans verimliliği ve fotokimyasal kararlılık gibi umut verici

spektroskopik özellikleri vardır (Pandey and Rai 2014). Bu özellikler, nadir toprak iyonu ile aktive edilmiş fosforları; amplifikatörlerde, ışık yayan diyotlarda (LED'ler), lazerlerde, floresan lambalarda, gizli parmak izi algılamada, X-ışını algılamada, optik sıcaklık algılamada, katot ışın tüplerinde, optik iletişimde, ekran panellerinde, enerji depolama cihazlarında, Lüminesans dozimetrelerinde, foto dinamik terapilerde, biyomedikal teşhislerde ve güneş pillerinde kullanışlı hale getirmektedir (Dey *et al.* 2014, Som *et al.* 2016, Pandey *et al.* 2015, Kumar *et al.* 2018, Dey *et al.* 2014).

Fosforların sentezlenmesinde ev sahibi bileşiğin ve içerisine katılacak için kullanılacak olan nadir toprak metal iyonunun seçimi ve aynı zamanda sentez yöntemi de oldukça önemlidir (Kellerman *et al.* 2018). Nadir toprak iyonu ile katılanmış fosforların ev sahibi matrislere bağlı olarak aktivatör veya duyarlılaştırıcı olarak görev yapan nadir toprak iyonları ile birçok ayrı enerji seviyesi arasındaki f-f geçişleri nedeniyle geniş bir spektral aralıkta belirgin ışımalar gösterir (Pathak *et al.* 2019). Çeşitli yaklaşımlar kullanarak nadir toprak iyonu katılanmış fosforların ışıltama şiddetini ve davranışını geliştirmek için çok sayıda araştırma yürütülmüştür (Som *et al.* 2016, Yousif *et al.* 2018, Pandey *et al.* 2017, Gül and Kurtuluş 2017, Yen *et al.* 2007, Feldmann *et al.* 2003, Blasse 1988, Höpfe 2009, Xie and Hirosaki 2007, Nikl 2006). Renk, yoğunluk ve ışıltama verimliliği gibi özellikler fosforların ışıltama merkezlerine, kristal yapılarına ve bileşimlerine bağlıdır (Pathak *et al.* 2019, Pandey *et al.* 2017). Fosforların eşsiz bileşimleri onları daha kullanışlı hale getirdiği için, uygun ev sahibi matrisleri ve katılacak nadir toprak iyonları seçerken kristal yapı, iyon yarıçapı, termal iletkenlik, kırılma indisi ve fonon frekansı göz önünde bulundurulması gereken temel faktörler olduğu belirtilmiştir (Pandey and Rai 2014).

Son zamanlarda, yüksek lüminesans özellikleri (ışık şiddeti ve parlaklık), renk saflığı ve kimyasal kararlılıkları sebebiyle, nadir toprak elementi katılanmış borat tabanlı fosforlar birçok inorganik bileşik arasında fazlaca dikkat çekmektedir (Zheng *et al.* 2015, Jeon *et al.* 2015). Borat bileşiklerinin en önemli kullanım alanları içinde avantajlı optik

özellikleri nedeniyle, ışık saçan diyot (LED), alan ışımaya diyotu (FED), katı hal lazerleri, termolüminesans dozimetreler ve yüksek enerjili radyasyon detektörleri yer almaktadır (Zheng *et al.* 2015).

Nadir toprak elementlerinin üç değerlikli iyonları arasında olan ve iyi bir aktivatör olan Dy³⁺ iyonu farklı ev sahibi matrislerde mavi ve sarı renk aralığında iyi lüminesans özellik gösterir. Aynı zamanda, beyaz ışık gereksinimi olan cihazlar içinde çok önemlidir. Beyaz ışık ışımalarını yakalamak için Dy³⁺ iyon konsantrasyonu değiştirilerek sarı/mavi ışımaya şiddet oranları ayarlanabilir (Jeon *et al.* 2015). Dy³⁺ ışımaya spektrumu hem güçlü mavi ⁴F_{9/2}→⁶H_{15/2} bant geçişini ve sarı ⁴F_{9/2}→⁶H_{13/2} bant geçişini içerir. Manyetik dipol geçişlerinden kaynaklanan ⁴F_{9/2}→⁶H_{15/2} geçişi ortamdan etkilenmezken, elektriksel dipol geçişleri sonucunda meydana gelen ⁴F_{9/2}→⁶H_{13/2} geçişi, ortamın özelliğine duyarlıdır (Hussin *et al.* 2010). N. Wazir ve arkadaşlarının yaptığı bir çalışmada, Dy³⁺ katkılı lityum kalsiyum borat bileşiğinin 349 nm'de uyarılmasıyla ışımaya bantlarının 490, 578, 674 nm'de olduğu rapor edilmiştir (Wazir *et al.* 2016). Dy³⁺ iyonun 349 nm'de uyarılması üzerine lityum kalsiyum borat ev sahibi materyali içinde muhtemel geçişleri ⁴F_{9/2}→⁶H_{15/2} (490 nm), ⁴F_{9/2}→⁶H_{13/2} (578 nm) ve ⁴F_{9/2}→⁶H_{11/2} (674 nm) olduğu ve bu geçişlere bağlı olarak sırasıyla mavi, sarı ve kırmızı ışımalara karşılık geldiği belirtilmiştir (Yang *et al.* 2007). Fawad ve arkadaşlarının beyaz ışık emisyonu veren Li₆Y(BO₃)₃:Dy³⁺ bileşiğinin fotolüminesans özelliklerini incelemiştir. Li₆Y(BO₃)₃:Dy³⁺ bileşiğinin fotolüminesans ölçümünü, 300-400 nm aralığında yakın-UV ışığı ile almışlardır. Fotolüminesans ışımaya bantlarını, görünür bölgede 480 nm (mavi) ve 577 nm (sarı) olarak bulmuşlardır (Fawad *et al.* 2016). Dy³⁺, Eu³⁺ ve Sm³⁺ nadir toprak metal iyonlarıyla katılanan SrWO₄ nanofosforları Poliol (Polyol) yöntemi kullanılarak sentezlenmiştir. Nanofosforların 354 nm'de UV ışığı altında uyarılarak, ekranlar ve LED'ler üzerinde potansiyel uygulamaları incelenmiştir. SrWO₄:Dy³⁺ bileşiğinin Dy³⁺ olası karakteristik geçişleri olan ~572 nm'deki ⁴F_{9/2}→⁶H_{13/2}, ve ~484 nm ⁴F_{9/2}→⁶H_{15/2} yeşil ve mavi ışımaları gözlenmiştir (Maheshwary *et al.* 2016).

Bu çalışmada Dy³⁺ katkılı baryum tetraborat (BaB₄O₇) bileşikler sentezlendi. Bileşiklerin sentezi için katihal sentez metodu (KSM), mikrodalga yardımcı katihal sentez metodu (MDM) ve yüksek sıcaklık katihal sentez metodu (YSM) kullanıldı. Aynı sentez metodu ile Dy³⁺ metal iyon konsantrasyon çalışması ve farklı sentez metotları ile aynı oranda Dy³⁺ metal iyon katılması yapılarak hem katkılamanın hem de Dy³⁺ metal iyonunun konsantrasyonunun farklı sentez metotları üzerine etkisi araştırıldı.

Baryum tetraborat bileşiklerinin sentezlenmesi ve Dy³⁺ metal iyon katılmasının yapılmasından sonra bileşiklerin kristal yapılarının ve birim hücre parametrelerinin tayin edilmesi için X-ışını Toz Kırınım (XRD) ölçümü yapıldı. XRD deseninden katılama öncesi ve sonrası yapıda oluşabilecek farklılıklar gözlemlendi. Fourier Transform Infrared Spektroskopisi (FTIR) ölçümünde bileşiklerin bağ yapıları, katılama öncesi ve sonrası yapıda farklı bağların oluşup oluşmadığına dair spektrumdaki pikler incelendi. Termal analizde (Diferansiyel Termal Analiz (DTA)-Termogravimetrik Analiz (TGA)) bileşiklerin sıcaklığa bağlı olarak yapıda oluşabilecek fiziksel özellikleri tayin edildi. Sıcaklığa bağlı olarak bileşiğin kütlesindeki değişimi gözlemlendi. Taramalı Elektron Mikroskopu (SEM) görüntülerinden farklı sentez metotları ile sentezlenen ve Dy³⁺ metal iyon katılması yapılan baryum tetraborat bileşiklerinin morfolojik özellikleri belirlendi. Fotoluminesans ve X-ışını Lüminesans (XL) spektrum sonuçlarından baryum tetraborat bileşiklerine ve yapılan Dy³⁺ metal iyon katılmasına göre hangi dalga boyu aralıklarında pik oluştuğu ve oluşan pike göre enerji geçişleri ile ilgili bilgi edinildi.

2. Materyal ve Metot

2.1 Katihal Sentez Metodu (KSM)

BaCO₃ (%98.5 saflıkta, Merck), H₃BO₃ (%99.5 saflıkta, Merck) ve Dy₂O₃ (%99.9 saflıkta, Aldrich) sitokiyometrik oranda alınarak agat havanda homojen bir karışım elde edinceye kadar karıştırıldı. Beklenen tepkime aşağıdaki şekilde gerçekleşmiştir.

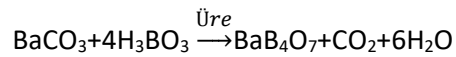


Daha sonra karışım behere aktarılarak üstüne 15 ml distile su eklendi. Homojen bir karışım elde etmek

için beher ısıtıcılara yerleştirildi. Karışım çamursu hale gelene kadar yaklaşık olarak 1-2 saat ısıtılarak karıştırıldı. Çamursu hale gelen karışım beherden porselen krozeze aktarıldı. İlk aşamada ön ısıtma için fırın baryum tetraborat için 400 °C sıcaklıkta 4 °C/dk ısıtma hızı ile 4 saate ayarlandı. Bu aşamada oluşan tepkime sonucu sistemden ayrılması gereken CO₂ gazı ve su buharı çıkışına izin verildi. Oda sıcaklığına kadar soğutulan baryum tetraborat bileşiği agat havan içinde öğütülerek başlangıç maddelerinin birbiri içine daha kolay difüzyonu sağlandı. Ara öğütme işleminden sonra bileşik, tekrar porselen krozeze aktarıldı. İkinci aşama için fırın 800 °C sıcaklıkta 2 °C/dk ısıtma hızı ile 12 saate ayarlandı. Oda sıcaklığına soğutulan baryum tetraborat bileşiğine son olarak öğütme işlemi uygulandı ve bileşiğin sentezi sağlandı.

2.2 Mikrodalga Yardımlı Katihal Sentez Metodu (MDM)

Mikrodalga yardımcı katihal sentez yöntemi için yakıt olarak üre kullanılmıştır. BaCO₃ (%98.5 saflıkta, Merck), H₃BO₃ (%99.5 saflıkta, Merck), CO(NH₂)₂ (%99.5 saflıkta, Merck) ve Dy₂O₃ (%99.9 saflıkta, Aldrich) sitokiyometrik oranda alınarak agat havanda homojen bir karışım elde edinceye kadar karıştırıldı. Daha sonra karışım porselen krozeze konuldu ve mikrodalga fırına yerleştirildi. Bileşik mikrodalga fırında 800 Watt sıcaklıkta 5 dakika fırımlandı. Mikrodalga fırından alınan bileşik 800 °C sıcaklıkta 2 saat ayarlanmış konvansiyonel fırına konulup ısıtıldı. Isıtma işleminden sonra oda sıcaklığına kadar soğuyan bileşik fırından alındı ve agat havanda öğütme işlemi yapıldı. Beklenen tepkime aşağıdaki şekilde gerçekleşmiştir.



2.3 Yüksek Sıcaklık Katihal Sentez Metodu (YSM)

Yüksek sıcaklık katihal sentez yönteminde yakıt olarak üre kullanılmıştır. BaCO₃ (%98.5 saflıkta, Merck), H₃BO₃ (%99.5 saflıkta, Merck), CO(NH₂)₂ (%99.5 saflıkta, Merck) ve Dy₂O₃ (%99.9 saflıkta, Aldrich) sitokiyometrik oranda alınarak agat havanda homojen bir karışım elde edinceye kadar karıştırıldı. Daha sonra karışım porselen krozelere alındı ve konvansiyonel fırına yerleştirildi. Bileşik

800 °C sıcaklıkta 2 saat fırınladı. Isıtma işleminden sonra oda sıcaklığına kadar soğuyan bileşik fırından alındı ve agat havanda öğütme işlemi yapıldı.

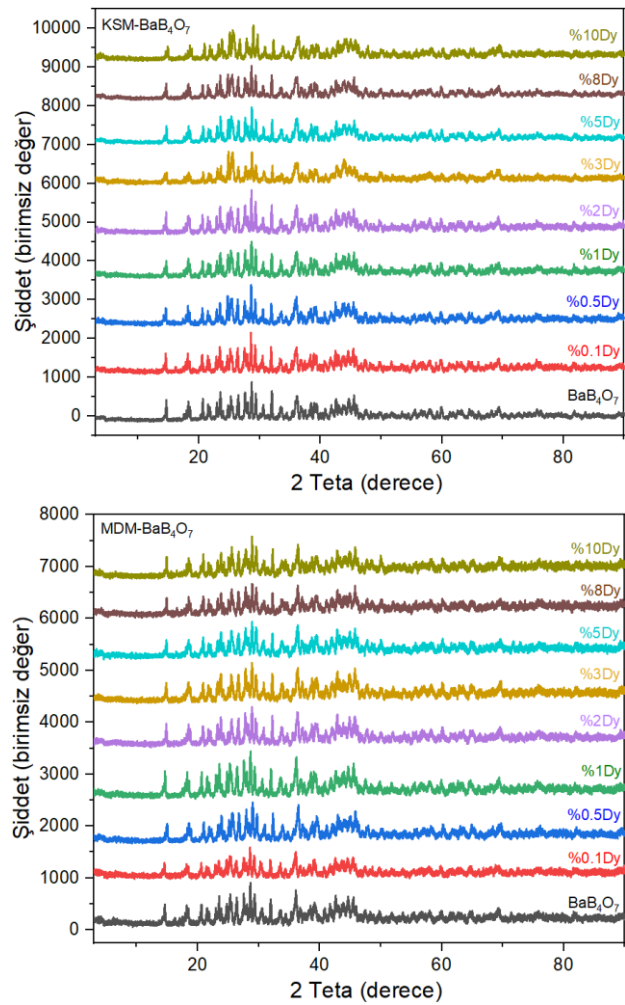
2.4 Karakterizasyon

Baryum tetraborat bileşik sentezi ve Dy³⁺ metal iyon katkılmasından sonra X-ışını Toz Kırınım (XRD) karakterizasyon çalışması yapıldı. Radyasyon kaynağı Cu-K α line ($\lambda=1,54056$ Å) olan Rigaku MiniFlex X-ray powder Diffractometer (XRD) cihazı kullanıldı. Tarama hızı 2°/dk ve 2 θ aralığı ise 3° ile 90° arasında yapıldı. FTIR analizi için VARIAN 1000 FTIR spektrometre kullanılarak 600 cm⁻¹ ve 2000 cm⁻¹ aralığı taranarak sentezlenen maddenin bağ oluşumları ve anyon gruplarının titreşim modları belirlendi. Baryum tetraborat bileşiklerinin fotolüminesans özellikleri Varian Cary Eclipse Floresans Spektrometre cihazı ile belirlendi. Bileşikler cihazın katı örnek haznesi ile toz formunda ölçüldü. Örnek haznesinin pozisyonu optimum sinyal toplayacak şekilde ayarlandı. Işıma spektrumu dakikada 100 nm tarama hızı ile 430-700 nm dalga boyu aralığında ölçüldü. Tüm ölçümler için hem uyarılma hem de ışına yarığı (sliti) 5 nm olacak şekilde ayarlandı. Buna ek olarak, uyarılma filtresi 240-395 nm bant geçiren filtre ve ışına filtresi 430-1100 nm bant geçiren filtre olarak seçildi. Bileşiklerin radyolüminesans spektrum ölçümleri el yapımı X-ışını lüminesans (XL) cihazı ile kaydedildi (Kurt and Çavdar 2017). Cihazda ~40 kV X-ışını kaynağı bulunmaktadır. Cihaz 200-1100 nm spektrum dalga boylarını tarayabilmektedir. Diferansiyel Termal Analiz (DTA) ve Termogravimetrik analiz (TGA) ölçümleri Pyris 1 Perkin Elmer DTA-TGA Analyzer cihazı ile azot ortamında 30 °C ve 800 °C sıcaklık aralığında 10 °C/dk ısıtma hızı ile yapıldı. SEM görüntüleri için Quanta 400F Field Emission yüksek çözünürlüklü taramalı elektron mikroskobu kullanıldı. Cihaz 1.2 nm çözünürlükte ve 1.000.000 büyütme gücüne sahiptir.

3. Bulgular

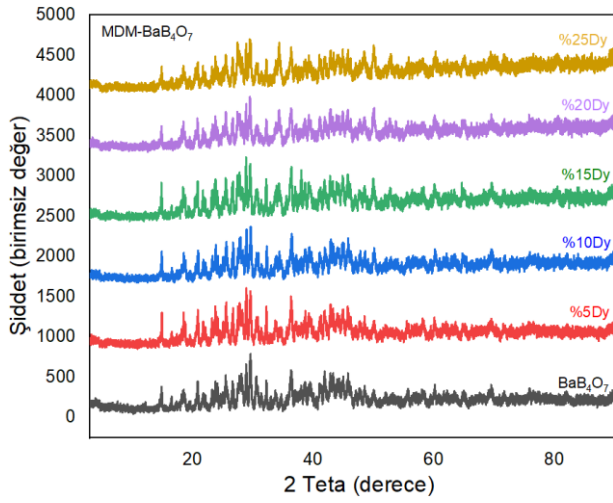
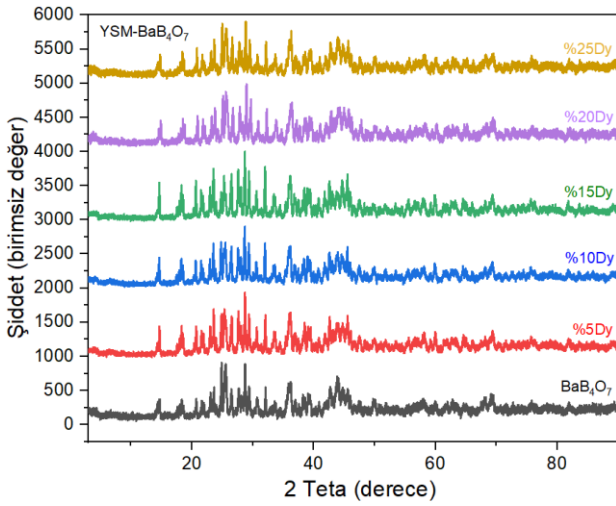
Kristal yapıları ve birim hücre parametreleri JCPDS (Joint Committee of Powder Diffraction System) kart numaralarına göre belirlendi. XRD desenlerine göre difraktogramdaki piklerin büyük bir kısmının

JCPDS kartları ile örtüştüğü görüldü. Baryum tetraborat bileşikler monoclinic yapıda kristalleşir ve birim hücre parametreleri a=10.560 Å, b=8.200 Å ve c=13.010 Å olarak belirlendi. Şekil 1 ve Şekil 2' deki XRD desenlerine göre difraktogramdaki piklerin büyük bir kısmının JCPDS (Card No: 15-0860) kartı ile örtüştüğü görülmüştür (İflazoğlu *et al.* 2020). Başlangıç maddelerine Dy³⁺ metal iyonu eklenerek katkılama yapılan baryum tetraborat örneklerinin XRD pikleri ayrıntılı bir şekilde incelendiğinde katkılama sonrasında baryum tetraborat yapısında herhangi bir değişikliğe neden olmadığı Şekil 1 ve Şekil 2' de görülmektedir.



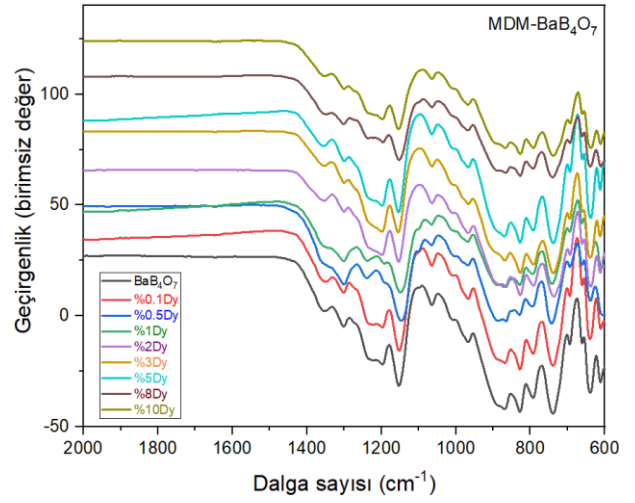
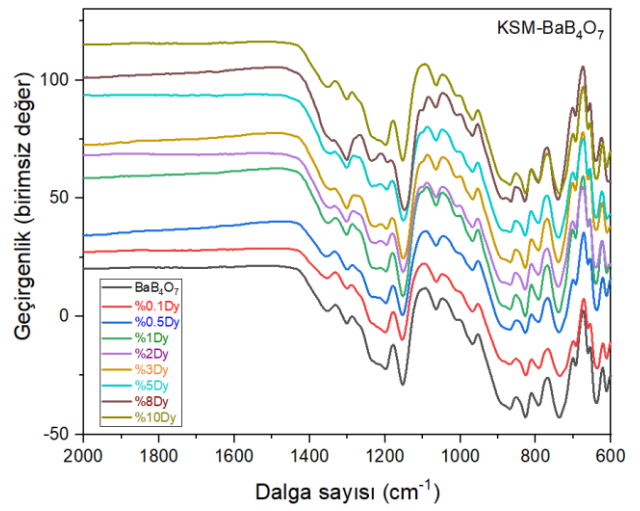
Şekil 1. KSM ve MDM ile Dy³⁺ katkılı BaB₄O₇ bileşiklerinin XRD deseni

XRD sonuçları, JCPDS kartı ile uyumlu olduğundan, Dy³⁺ metal iyon katkılı BaB₄O₇ bileşiğinin farklı yöntemlerle başarılı bir şekilde sentezlendiği görülmektedir.



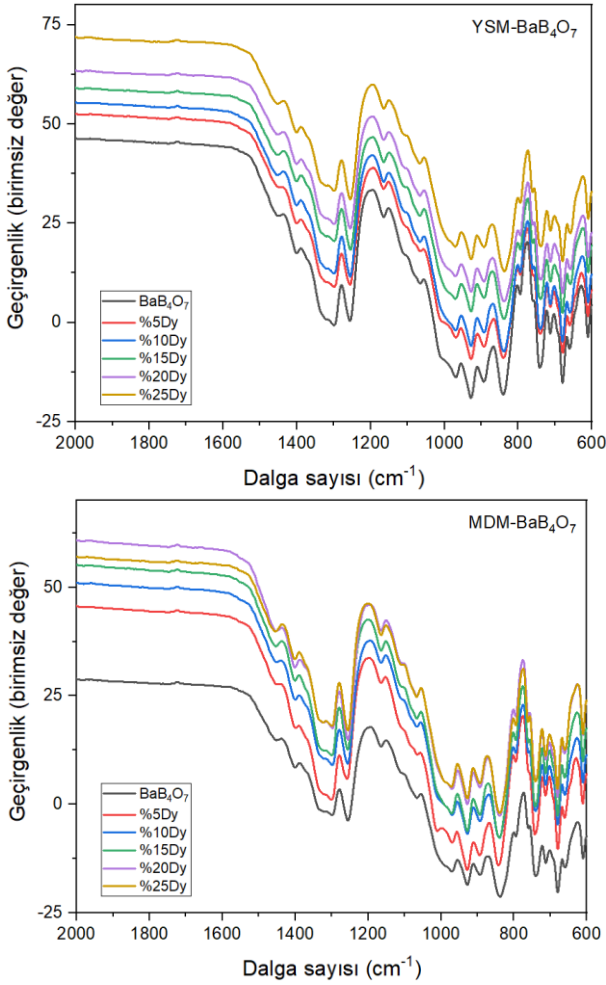
Şekil 2. YSM ve MDM ile Dy³⁺ katkılı BaB₄O₇ bileşiklerinin XRD deseni

FTIR spektrometre yardımıyla titreşim modlarına göre saf ve Dy³⁺ katkılı baryum tetraborat içerisindeki kimyasal bağ oluşumları belirlendi. Şekil 3 ve Şekil 4'te görüldüğü gibi yapı içerisindeki BO₃ ve BO₄ yapılarının titreşim modlarına göre spektrum elde edildi.



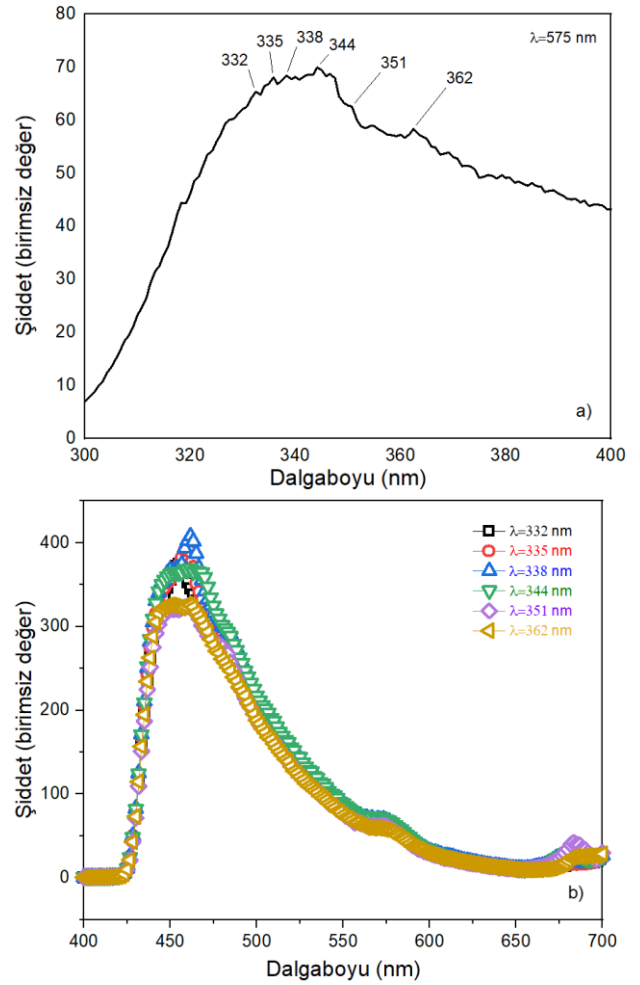
Şekil 3. KSM ve MDM ile Dy³⁺ katkılı BaB₄O₇ bileşiklerine ait FTIR spektrum

1450 cm⁻¹ ve 1300 cm⁻¹ band aralığı içindeki pikler asimetrik BO₃ titreşimlerinden kaynaklanmaktadır. 1200 cm⁻¹ ve 1000 cm⁻¹ aralığında tespit edilmiş pikler asimetrik BO₄ titreşimlerini göstermektedir. 960 cm⁻¹ ve cm⁻¹ band aralığında kaydedilmiş olan pikler simetrik BO₃ titreşimleridir. 890 cm⁻¹ ve 740 cm⁻¹ arasındaki bölge BO₄ simetrik gerilimlerinden oluşan pikleri içerir. 750 cm⁻¹ ve 620 cm⁻¹ band aralığı düzlem dışı BO₃ bükülmelerini gösterir (Rojas *et al.* 2006, Depçi *et al.* 2010, Özdemir *et al.* 2007, Manam and Sharma 2005, Pekpak *et al.* 2011).



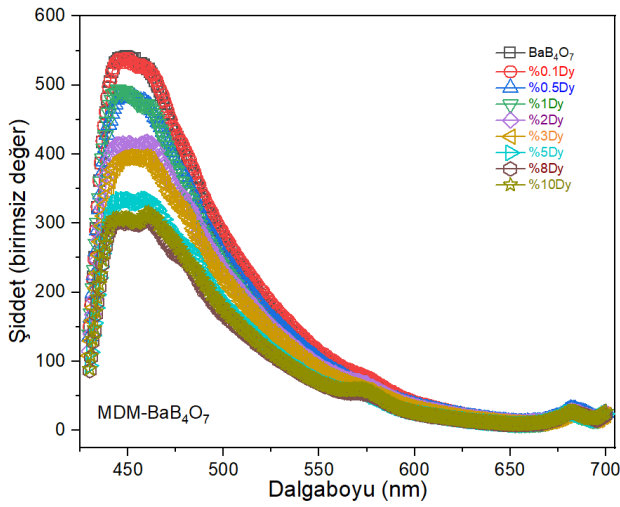
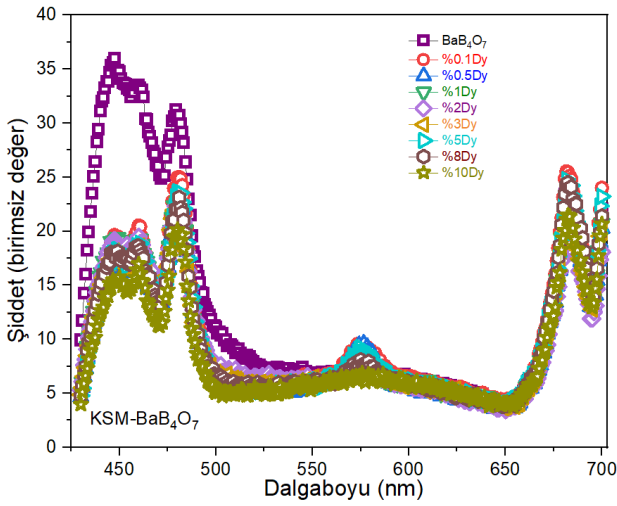
Şekil 4. YSM ve MDM ile Dy³⁺ katkılı BaB₄O₇ bileşiklerine ait FTIR spektrum

Baryum tetraborat bileşiklerinin fotoluminesans ölçümleri alınırken ilk olarak uyarılma için dalga boyu değeri belirlendi. MDM kullanılarak sentezlenen %5Dy³⁺ katkılı BaB₄O₇ bileşiğinin 575 nm'de emisyonu alınarak 300-400 nm aralığında elde edilen uyarılma spektrumu Şekil 5a'da verilmektedir. Uyarılma spektrumunun geniş bir banda sahip olduğu belirlendi. Bileşiğin Şekil 5a' da uyarılma spektrumu üzerinden belirlenen dalga boyları ile ışımaya spektrumu ölçüldü. Buradaki amaç farklı dalga boylarında uyarılarak elde edilen ışımaya eğrilerini karşılaştırmaktır. Şekil 5b'de verilen ışımaya spektrumdan uyarılan her dalga boyunda birbirine yakın şiddet değerinde ışımalar olduğu belirlendi. Literatür taraması yapıldığında Dy³⁺ metal iyonu katkılı bileşiklerin 351 nm'de uyarıldığı görülmektedir (Hussin *et al.* 2010, Wazir *et al.* 2016, Yang *et al.* 2007). Buna bağlı olarak baryum tetraborat bileşiklerinin uyarılma dalga boyu değeri 351 nm olarak belirlendi.



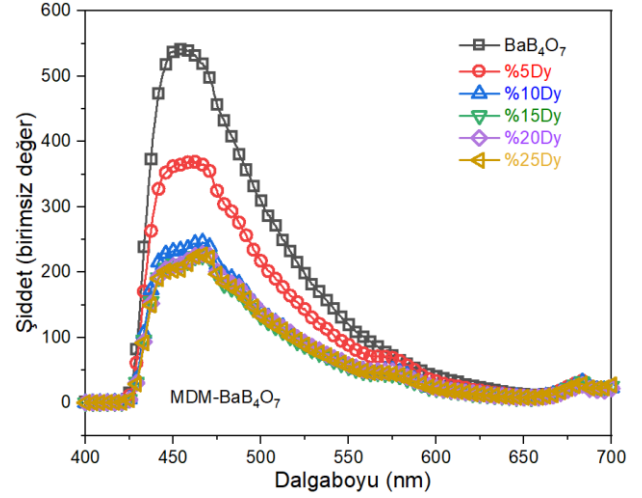
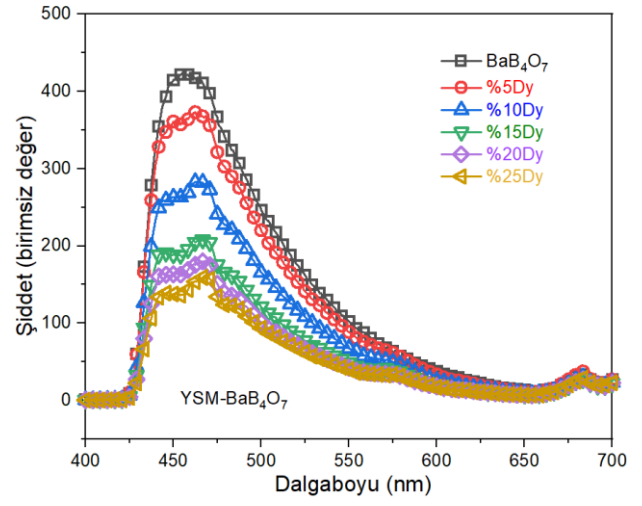
Şekil 5. MDM ile %5Dy³⁺ katkılı BaB₄O₇ bileşiği a) 575 nm'deki uyarılma spektrumu b) Farklı dalga boylarındaki ışımaya spektrumu

Saf baryum tetraborat bileşiği için farklı filtrelerle (uyarılma filtresi 250-395 nm ve emisyon filtresi 360-1100 nm) emisyon spektrumu alınarak, bileşiğin yaklaşık olarak 350 nm yani mor ötesi (UV) tarafında ışımaya verdiği belirlenmiştir. Deneysel sebeplerden, uyarılma ve emisyon bantlarının üst üste çakışmasından dolayı uyarılma filtresi 240-395 nm ve emisyon filtresi 430-1100 nm seçilerek ölçümler alınmıştır (İflazoğlu *et al.* 2020).



Şekil 6. Dy³⁺ katkılı BaB₄O₇ bileşiklerinin 351 nm’de uyarılması ile elde edilen PL ışımaları

Farklı sentez yöntemleri kullanılarak düşük ve yüksek konsantrasyonlarda Dy³⁺ metal iyon katkı baryum tetraborat bileşiklerinin 351 nm’de alınan emisyon spektrumları Şekil 6 ve Şekil 7’de verilmektedir. Şekil 6’da KSM ve MDM ile düşük konsantrasyonlarda Dy³⁺ metal iyonu katkılanan bileşiklerin 351 nm’de uyarılarak elde edilen ışımaları verilmektedir. Bileşiklerin ışımaları kıyaslandığında, KSM ile üretilen bileşiklerin ışımalarının çok daha düşük olduğu görülmektedir. MDM ile düşük konsantrasyonda Dy³⁺ katkılaması yapılarak üretilen bileşiklerin yüksek şiddette ışımaları yapıldığı belirlendi.



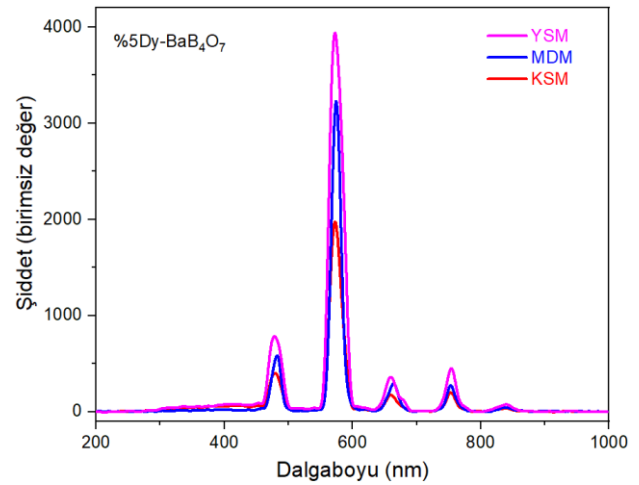
Şekil 7. Dy³⁺ katkılı BaB₄O₇ bileşiklerinin 351 nm’de uyarılması ile elde edilen PL ışımaları

Şekil 7’de YSM ve MDM kullanılarak üretilen bileşiklerin 351 nm’deki ışımaları verilmektedir. Işıma spektrumları incelendiğinde iki farklı sentez metodu ile üretilen ve yüksek konsantrasyonlarda Dy³⁺ metal iyon katkılaması yapılan bileşiklerin ışımalarının birbirine yakın olduğu görülmektedir. YSM ve MDM ile sentezlenen bileşiklerin emisyon spektrumlarında yüksek ışımaya şiddetine ve geniş bir emisyon bandına sahip oldukları görülmektedir. KSM ile sentezlenen bileşiklerde aynı sonuçlar elde edilememiştir. Bu sentez yöntemleri kıyaslandığında, mikrodalga ve yüksek sıcaklık sentez yöntemleri, katı hal sentez metoduna göre çok daha kısa sürede yüksek sıcaklıkta ısıtma ile daha kolay şekilde sentezlenmektedir. Katı hal sentez metoduna göre bu iki sentez yöntemi ile zaman ve enerji tasarrufu sağlanmıştır.

Baryum tetraborat bileşiklerinin ışımaya spektrumlarında Dy³⁺ metal iyonuna ait $^4F_{9/2} \rightarrow ^6H_{15/2}$ (463 nm) ve $^4F_{9/2} \rightarrow ^6H_{13/2}$ (575 nm) ve $^4F_{9/2} \rightarrow ^6H_{11/2}$ (683 nm) enerji geçişlerinin olduğu belirlendi. Bileşiklerin elde edilen ışımaya spektrumları ve enerji geçişleri literatür ile uyumludur (Pawar *et al.* 2017). Ev sahibi bileşik içine Dy³⁺ metal iyonu katkıladıkça fotoluminesans şiddet değerinin düştüğü ışımaya spektrumlarından belirlendi. Tüm sentez metotları ile üretilen bileşiklerde Dy³⁺ metal iyon konsantrasyonu arttıkça ışımaya şiddet değeri düşmüştür. Bu durum ev sahibi bileşik ile katılanan iyon arasında enerji geçişinin görünür bölgede olmadığı yani 430-700 nm dışında bir yerde ışımaya olabileceği ihtimalini vermektedir. Saf baryum tetraborat bileşiğinin yüksek şiddet değerinde ışımaya yaptığı daha önceki çalışmalarda belirlenmişti (İflazoğlu *et al.* 2020). Saf ve katkılı baryum tetraborat bileşiğinin geniş bir spektruma sahip olması yapı içerisinde bazı kusurların ya da safsızlıkların olduğunu ve yapı içerisinde enerji geçişlerinin olabileceğini göstermektedir. Farklı yöntemlerle sentezlenen saf ve Dy³⁺ katkılı baryum tetraborat bileşiklerinde gözlenen geniş emisyon spektrumları, bileşiklerde çeşitli kristal kusurların veya safsızlıkların olabileceğini göstermektedir (Santiago *et al.* 2011, Gou *et al.* 2008, Lavat *et al.* 2004). Bu olası kristal kusurlar ve safsızlıklar için sağlam bir kanıtımız olmamasına rağmen, bunlar anyon, katyon veya oksijen boşluğu olabilmektedir. Ancak bu konuda kesin bir sonuca varmak için daha detaylı deneyler/gözlemler gereklidir. Literatür çalışmalarında, lüminesans materyallerin geniş bir band boşluğuna sahip olduğu ve band boşluğu içerisinde lüminesans merkezlerini oluşturan küçük miktarlarda safsızlıklar olduğu belirtilmektedir. Genellikle, nadir toprak elementleri ve geçiş metal elementleri, ev sahibi materyal içerisinde lüminesans merkezlerinin oluşturabilmek için kullanılmaktadır (Malik *et al.* 2020, Blasse and Grabmaier, 1994).

Katkısız baryum tetraborate bileşiklerinin emisyon pik şiddetinin yüksek olmasından kaynaklı, yasaklı geçiş durumuna sahip yapısal kusurlardan bahsedilebilir. Literatürde bu durumlar ile ilgili çalışmalar vardır. Karbon katkılı Al₂O₃'te lüminesans

emisyonun, oksijen anyon eksikliklerinden (F merkezlerinden) kaynaklandığı belirtilmektedir (Engelsen *et al.* 2020, Zhou *et al.* 2021, Akselrod *et al.* 1998, Lee and Crawford, 1979). Baryum tetraborat bileşiği nominal olarak katkısız olduğundan, gözlemlenen parlak ışımaya (emisyon merkezi) için olası aday olarak oksijen boşluğu kabul edilebilir. Bunun yanında, Dy³⁺ konsantrasyonunun artmasıyla ışımaya şiddetlerinin azalmasına yani sönmeye (Quenching), enerji transferi ve sistemin radyoaktif olmayan ışımaları neden olabilir. Zhang ve arkadaşları yapmış oldukları çalışmada sönmeye işlemini YBO₃ bileşiğinde Bi³⁺'tan Dy³⁺'a bir enerji geçişi olarak açıklamışlardır. Lüminesans şiddetinin sönmeye bir duyarlılaştırıcıdan başka bir aktivatöre enerji transferi olarak belirtmişlerdir (Zhang *et al.* 2014). Tek kristalli beta baryum tetraborat nanoçubukları oda sıcaklığında 250 nm'de uyararak fotoluminesans spektrumu elde edilmiştir. Yaklaşık olarak 382 nm'de (yaklaşık 3.25 eV) geniş güçlü bir emisyon bandı gözlemlenmesi ile yapı içerisindeki kristal kusurların boşluklardan kaynaklı olabileceğini belirtmişlerdir (Zhang *et al.* 2010).

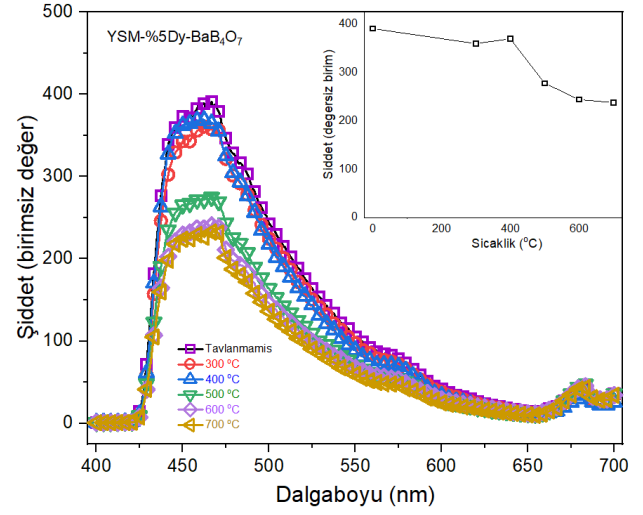


Şekil 8. Farklı sentez metotları ile üretilen %5Dy³⁺ katkılı BaB₄O₇ bileşiklerinin XL spektrumu

Şekil 8, farklı sentez metotları ile üretilen %5Dy³⁺ katkılı BaB₄O₇ bileşiklerinin oda sıcaklığında 1 nm aralıklarda 200-800 nm arasında kaydedilen XL spektrumunu göstermektedir. $4f^9-4f^9$ geçişlerinden kaynaklı Dy³⁺ emisyonuna ait $^4F_{9/2} \rightarrow ^6H_{15/2}$ (463 nm), $^4F_{9/2} \rightarrow ^6H_{13/2}$ (575 nm) ve $^4F_{9/2} \rightarrow ^6H_{11/2}$ (683 nm) enerji geçişleri XL ışımaya spektrumunda görülmektedir

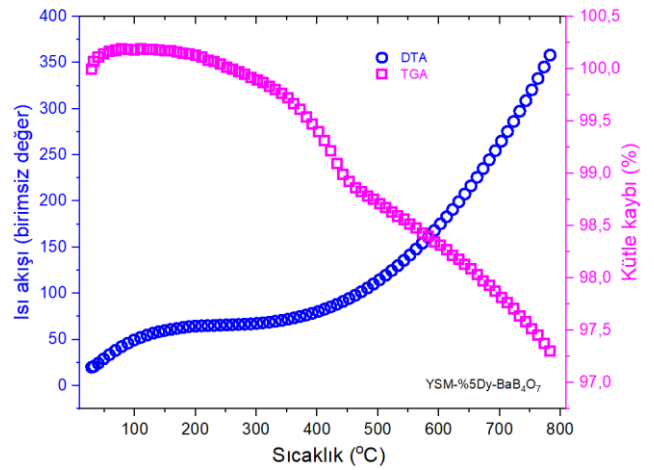
(Rajagukguk *et al.* 2021, Saha *et al.* 2021, Sahu, 2016). XL spektrumuna göre, %5Dy³⁺ katkılı BaB₄O₇ bileşiğinde maksimum pik değeri 575 nm'de belirlendi (Kumamoto *et al.* 2018). Radyolüminesans spektrumu ve uyarım kaynağı farklı olan fotolüminesans spektrumdaki ışımaya aralığı ve enerji geçişleri birbirini desteklemektedir.

Farklı sentez metotları ile üretilen bileşiklerde Dy³⁺ konsantrasyonu arttıkça ışımaya şiddeti azaldığından dolayı enerji tasarruflu ve sentez işlemleri daha kolay olan mikrodalga ve yüksek sıcaklık sentez yöntemleri karşılaştırılması yapılmıştır. Şekil 7'de verilen iki sentez metodu ile üretilen bileşiklerde ışımaya şiddetlerinden en yüksek değeri %5Dy³⁺ katkılı bileşik vermektedir. Yüksek sıcaklık metodu ile mikro dalga yardımcı sentez metodunun %5Dy³⁺ ile üretilen bileşik şiddeti kıyaslandığında birbirine yakın değerler olduğu belirlendi. Termal (DTA/TGA) ve morfolojik (SEM) analizler için mikro dalga yardımcı sentez metoduna göre daha pratik olan yüksek sıcaklık sentezi ile üretilen bileşiğin analizleri yapıldı. Şekil 9'da yüksek sıcaklık metodu ile sentezlenen %5Dy³⁺ katkılı BaB₄O₇ bileşiğinin farklı tavlama sıcaklıklarının ışımaya şiddeti üzerindeki etkisi verilmektedir. 300 °C ve 400 °C sıcaklıkta yapılan tavlama sonucunda ışımaya şiddet değerinde önemli bir değişim gözlenmemiştir. 500 °C'de ışımaya şiddetinde düşme olduğu ve 600 °C ve 700 °C sıcaklıkta şiddet değerinin sabit kaldığı belirlendi. Şekil 10'da yüksek sıcaklık metodu ile sentezlenen %5Dy³⁺ katkılı BaB₄O₇ bileşiğinin DTA/TGA analiz sonuçları verilmektedir. Bileşiğin TGA eğrisi incelendiğinde yaklaşık olarak %2,97'lik bir kütle kaybı olduğu görülmektedir. DTA eğrisinde 30 °C ve 800 °C sıcaklık aralığında pik oluşumu gözlenmediğinden dolayı termal olarak dengede olduğu belirlendi. Sonuç olarak bileşiğin termal olarak kararlı olduğu gözlenmiştir.

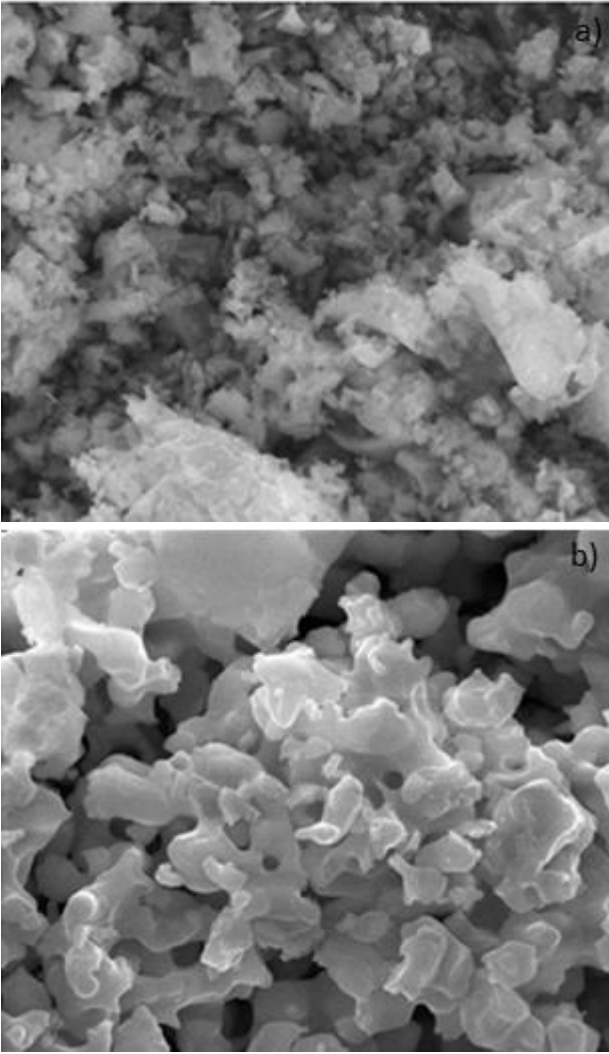


Şekil 9. %5Dy³⁺ katkılı BaB₄O₇ bileşiğinin farklı tavlama sıcaklıklarına göre PL ışımaya spektrumu

Şekil 11'de verilen baryum borat bileşiklerinin SEM görüntüleri 5µm büyüklüğünde incelenmiştir. Şekil 11a'da mikrodalga sentez metodu kullanılarak %5Dy³⁺ katkılanması yapılan baryum tetraborat bileşiğinin SEM görüntüsü parçacıkların küçük boyutlarda topaklanmış olduğu birbirine yapıştığını göstermektedir. Şekil 11b'de yüksek sıcaklık metodu kullanılarak sentezlenen bileşiğin SEM görüntüsünden parçacıkların daha büyük ve yüzeye homojen dağıldığı aynı zamanda ergimiş (aglomere) olduğu belirlenmiştir.



Şekil 10. %5Dy³⁺ katkılı BaB₄O₇ bileşiğinin DTA-TGA spektrumu



Şekil 11. %5Dy³⁺ katkılı BaB₄O₇ bileşiğinin SEM görüntüsü
a) MDM b) YSM

4. Tartışma ve Sonuç

Dy³⁺ katkılı BaB₄O₇ bileşiklerin sentezi için katihal sentez metodu, mikrodalga yardımcı katihal sentez metodu ve yüksek sıcaklık katihal sentez metodu kullanıldı. Dy³⁺ katkılı BaB₄O₇ bileşiğinin kristal yapısı ve birim hücre parametreleri JCPDS (15-0860) kart numarasına göre belirlendi. XRD desenlerine göre difraktogramdaki piklerin büyük bir kısmının JCPDS kartı ile örtüştüğü görüldü. XRD desenlerine göre Dy³⁺ katkılı BaB₄O₇ bileşiklerinin sentezleri başarılı bir şekilde gerçekleşmiştir. Kimyasal bağ oluşumları ve titreşim bantlarının belirlenmesi için FTIR ölçümü alındı. FTIR spektrometre sonuçlarına göre BaB₄O₇ bileşiklerinde beklenen BO₃ ve BO₄ titreşim bantları gözlenmiştir. Termal analizde (DTA/TGA) 30 °C'den 800 °C sıcaklık aralığında BaB₄O₇ bileşiklerinin termal olarak kararlı oldukları görülmüştür. Bileşiklerin SEM görüntülerinden sentez metoduna göre morfolojik

özellikleri belirlenmiştir. BaB₄O₇ bileşikleri 351 nm'de uyarılarak 430-700 nm bölgesindeki ışımaları elde edildi. Fotoluminesans spektrum sonuçlarından Dy³⁺ metal iyonuna ait olan ⁴F_{9/2}→⁶H_{15/2} (463 nm) ve ⁴F_{9/2}→⁶H_{13/2} (575 nm) ve ⁴F_{9/2}→⁶H_{11/2} (683) enerji geçişleri gözlenmiştir. YSM ve MDM ile üretilen bileşiklerin yüksek ışımaya yaptığı fakat Dy³⁺ metal iyonu konsantrasyonu arttıkça ışımaya şiddetinin değerinin düştüğü belirlendi. Bu durum yapı içerisinde Dy³⁺ metal iyonu miktarı arttıkça ev sahibi matris ile enerji geçişlerinin olduğunu ve ışımaya 430-700 nm dışında bir bölgede olduğu olasılığını vermektedir. Fotoluminesans spektrumunda gözlenen enerji geçişleri ve ışımaları X-ışını Lüminesans (XL) tekniği ile doğrulandı. Ülkemizde var olan bor ve bor türevlerinden, borat bileşiklerinin sentezlenmesi, optiksel ve dozimetrik özelliklerini araştırma çalışmalarına devam edilmektedir.

Teşekkür

Bu çalışma TÜBİTAK 2218 Yurt İçi Doktora Sonrası Araştırma Burs Programı kapsamında desteklenmiştir. Bu çalışmayı gerçekleştirirken her türlü imkân ve desteği sağlayan Prof. Dr. Enver BULUR ve Prof. Dr. Ayşen YILMAZ hocalarıma sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

5. Kaynaklar

- Akselrod, M. S., Larsen, N.A., Whitley, V., McKeever, S.W.S., 1998. Thermal quenching of F-center luminescence in Al₂O₃:C. *Journal of Applied Physics*, **84**, 6, 3364-3373.
- Blasse, G., 1988. Luminescence of inorganic solids: From isolated centres to concentrated systems. *Progress in Solid State Chemistry*, **18**, 2, 79 – 171.
- Blasse, G., Grabmaier, B.C., 1994. Luminescent Materials. Springer. VerJag Berlin.
- Depci, T., Ozbayoglu, G., Yilmaz, A., 2010. Comparison of Different Synthesis Methods to Produce Lithium Triborate and Their Effects on Its Thermoluminescent Property. *Metallurgical and Materials Transactions A*, **41**, 2584–2594.
- Dey, R., Pandey, A., Rai, V.K., 2014. The Er³⁺–Yb³⁺ codoped La₂O₃ phosphor in finger print detection and optical heating. *Spectrochimica Acta Part A*, **128**, 508-513.

- Dey, R., Pandey, A., Rai, V.K., 2014. Er³⁺–Yb³⁺ and Eu³⁺–Er³⁺–Yb³⁺ codoped Y₂O₃ phosphors as optical heater. *Sensors and Actuators B*, **190**, 512-515.
- Engelsen, D.D., Fern, G.R., Ireland, T.G., Yang, F., Silver, J., 2020. Photoluminescence and cathodoluminescence of BaAl₂O₄:Eu²⁺ and undoped BaAl₂O₄: evidence for F-centres. *Optical Materials Express*, **10**, 8/1, 1962-1980.
- Fawad, U., Kim, H.J., Khan, S., Khan, M., Ali, L., 2016. Photoluminescent properties of white-light-emitting Li₆Y(BO₃)₃:Dy³⁺ phosphor. *Solid State Sciences*, **62**, 1-5.
- Feldmann, C., Jüstel, T., Ronda, C.R., Schmidt, P.J., 2003. Inorganic Luminescent Materials: 100 Years of Research and Application. *Advanced Functional Materials*, **13**, 7, 511–516.
- Gou, J., Wang, Y., Li, F., 2008. The luminescence properties of Dy³⁺-activated SrB₄O₇ under VUV excitation. *Journal of Luminescence*, **128**, 728–731.
- Gul, G.C., Kurtuluş, F., 2017. RE (Y, Er, Gd, La, Nd, Sm, Dy)-doped SrBPO₅ colorful phosphors: definition of structural unit cell parameters and optical properties. *Optik*, **139**, 265-271.
- Höppe, H.A., 2009. Recent Developments in the Field of Inorganic Phosphors. *Angewandte Chemie International Edition*, **48**, 20, 3572-3582.
- Hussin, R., Hamdan, S., Halim, D.N.F.A., Husin, M.S., 2010. The origin of emission in strontium magnesium pyrophosphate doped with Dy₂O₃. *Materials Chemistry and Physics*, **121**, 1–2, 37–41.
- İflazoğlu, S., Yılmaz, A, Bulur, E., 2020. Structural, photo, optical and thermal luminescent properties of beta barium metaborate. *Journal of Alloys and Compounds*, **829**, 154430.
- Jamalaiah, B.C. and Rasool, S.N., 2016. Luminescence properties of GdAl₃(BO₃)₄: Dy³⁺ phosphors for white-LEDs. *Materials Today: Proceedings*, **3**, 4019-4022.
- Jamalaiah, B.C., Venkatramaiah, N., Rao T.S., Rasool, S.N., Rao, B.N., Ram, D.V.R., Reddy A.S.N., 2020. UV excited SrAl₂O₄:Tb³⁺ nanophosphors for photonic applications. *Materials Science in Semiconductor Processing*, **105**, 104722-104726.
- Jeon, Y., Bharat, L.K., Yu J.S., 2015. Synthesis and Luminescence Properties of Eu³⁺/Dy³⁺ ions co-doped Ca₂La₈(GeO₄)₆O₂ Phosphors for White Light Applications. *Journal of Alloys and Compounds*, **620**, 263-268.
- Kellerman, D.G., Medvedeva, N.I., Kalinkin, M.O., Syurdo, A.I., Zubkov, V.G., 2018. Theoretical and experimental evidences of defects in LiMgPO₄. *Journal Alloys Compounds*, **766**, 626–636.
- Kumamoto, N., Nakauchi, D., Kato, T., Kawano, N., Okada, G., Kawaguchi, N., Yanagida T., 2018. Radioluminescence and photoluminescence properties of Dy-doped 12CaO"7Al₂O₃ single crystals synthesized by the floating zone methods. *Japanese Journal of Applied Physics*, **57**, 02CB12.
- Kumar, V., Pandey, A., Swami, S.K., Ntwaeaborwa, O.M., Swart, H.C., Dutta V., 2018. Synthesis and characterization of Er³⁺–Yb³⁺ doped ZnO upconversion nanoparticles for solar cell application. *Journal of Alloys and Compounds*, **766**, 429-435.
- Kurt, K. and Çavdar, T., 2017. The Equipment Setup for Luminescence Spectrum with X-Ray Excitation. *OMEE Materials for quantum and optoelectronics and detectors of radiation*. Section 5.
- Lavat, A., Graselli C., Santiago, M., Pomarico, J., Caselli, E., 2004. Influence of the preparation route on the optical properties of dosimetric phosphors based on rare-earth doped polycrystalline strontium borates. *Crystal Research and Technology*, **39**, 10, 840 – 848.
- Lee, K.H., Crawford, J.H., 1979. Luminescence of the F center in sapphire. *Physical Review*, **19**,6, 3217-3221.
- Maheshwary, B.P., Singh, R.A., 2016. Effect of annealing on the structural, optical and emissive properties of SrWO₄:Ln³⁺ (Dy³⁺, Eu³⁺ and Sm³⁺) nanoparticles. *Spectrochimica Acta Part A Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. **152**, 199–207.
- Malik, C., Kaur, N., Singh, B., Pandey, A., 2020. Luminescence properties of tricalcium phosphate doped with dysprosium. *Applied Radiation and Isotopes*, **158**,109062.
- Manam, J., Sharma, S.K., 2005. Evaluation of trapping parameters of thermally stimulated luminescence glow curves in Cu-doped Li₂B₄O₇ phosphor. *Journal Radiation Physics and Chemistry*, **72**, 423–427.
- Nikl, M., 2006. Scintillation detectors for X-rays. *Measurement Science and Technology*, **17**, 4, R37-R54.
- Ozdemir, Z., Ozbayoglu, G., Aysen, Y., 2007. Investigation of thermoluminescence properties of metal oxide doped lithium triborate. *Journal Material Science*, **42**, 8501–8508.

- Pandey, A., Rai, V.K., 2014. Pr³⁺–Yb³⁺ codoped Y₂O₃ phosphor for display devices. *Materials Research Bulletin*, **57**, 156-161.
- Pandey, A. Rai, V.K., Kumar, V., Swart, H.C., 2015. Upconversion based temperature-sensing ability of Er³⁺–Yb³⁺ codoped SrWO₄: an optical heating phosphor. *Sensors and Actuators B*, **209**, 352-358.
- Pandey, A., Kumar, Som, S., Yousif, A., Kroon, R.E., Coetsee, E., Swart, H.C., 2017. Photon and electron beam pumped luminescence of Ho³⁺ activated CaMoO₄ phosphor. *Applied Surface Science*, **423**, 1169-1175.
- Pathak, T.K., Kumar, A., Erasmus, L.J.B., Pandey, A., Coetsee, E., Swart, H.C., Kroon R.E., 2019. Highly efficient infrared to visible up-conversion emission tuning from red to white in Eu/Yb co-doped NaYF₄ phosphor. *Spectrochimica Acta Part A*, **207**, 23-30.
- Pawar, P.P., Munishwar, S.R., Gedam, R.S., 2017. Intense white light luminescent Dy³⁺ doped lithium borate glasses for W-LED: A correlation between physical, thermal, structural and optical properties. *Solid State Sciences*, **64**, 41–50.
- Pekpak, E., Yilmaz, A., Ozbayoglu, G., 2011. The effect of synthesis and doping procedures on thermoluminescent response of lithium tetraborate. *Journal of Alloys and Compounds*, **509**, 2466–2472.
- Rajagukguk, J., Sarumaha, C.S., Chanthima, N., Wantana, N., Kothan, S., Wongdamnern, N., Kaewkhao, J., 2021. Radio and photo luminescence of Dy³⁺ doped lithium fluorophosphate scintillating glass. *Radiation Physics and Chemistry*, **185**, 109520.
- Rojas, S.S., Yukimitu, K., de Camargo, A.S.S., Nunes, L.A.O., Hernandez, A.C., 2006. Undoped and calcium doped borate glass system for thermoluminescent dosimeter. *Journal of Non-Crystalline Solids*, **352**, 3608–3612.
- Saha, S., Kim, H.J., Khan, A., Cho, J., Kang, S., Ntarisa, A.V., 2021. Synthesis and luminescence studies of Dy³⁺ doped Li₃Sc(BO₃)₂ polycrystalline powder for warm white light. *Ceramics International*, Available online 11 January 2022.
- Sahu, I.P., 2016. Studies on the luminescence properties of dysprosium doped strontium metasilicate phosphor by solid state reaction methods. *Journal Material Science: Mater Electron*, **27**, 9094–9106.
- Santiago, M., Marcazzó, J., Grasselli, C., Lavat, A., Molina, P., Spano, F., Caselli, E., 2011. Thermo- and radioluminescence of undoped and Dy-doped strontium borates prepared by sol-gel methods. *Radiation Measurements*, **46**, 1488-1491.
- Som, S., Kumar, V., Gohain, M., Pandey, A., Duvenhage, M.M., Terblans, J.J., Bezuidenhoud, B.C.B., Swart, H.C., 2016. Dopant distribution and influence of sonication temperature on the pure red light emission of mixed oxide phosphor for solid-state lighting. *Ultrasonics Sonochemistry*, **28**, 79-89.
- Wazir, N., Kumar, V., Sharma, J., Ntwaeaborwa, O.M., Swart, H.C., 2016. Synthesis and photoluminescence study of a single dopant near white light emitting Li₄CaB₂O₆: Dy³⁺ nanophosphor. *Journal of Alloys and Compounds*, **688**, 939-945.
- Xie, R.J., Hirotsaki N., 2007. Silicon-based oxynitride and nitride phosphors for white LEDs. *Science and Technology of Advanced Materials*, **8**, 7–8, 588-600.
- Yang, C.H., Pan, Y.X., Zhang, Q.Y., 2007. Enhanced White Light Emission from Dy³⁺/Ce³⁺ codoped GdAl₃(BO₃)₄ Phosphors by combustion synthesis. *Materials Science and Engineering*, **137**, 195-199.
- Yen, W.M., Shionova, S., Yamamoto, H., 2007. Phosphor Handbook, CRC Press, Boca Raton.
- Yousif, A., Abbas, B.H., Kumar, V., Pandey, A., Swart, H.C., 2018. Luminescence properties of Eu³⁺ activated Y₂O₃ red phosphor with incorporation of Ga³⁺ and Bi³⁺ trace hetero-cations in the Y₂O₃ lattice. *Vacuum*, **155**, 73-75.
- Zhang, J., He, G., Li, R., Chen, X., 2010. Fabrication and optical properties of single-crystalline beta barium borate nanorods. *Journal of Alloys and Compounds*, **489**, 504–508.
- Zhang, W., Liu, S., Hu, Z., Liang, Y., Feng, Z., Sheng X., 2014. Preparation of YBO₃:Dy³⁺,Bi³⁺ phosphors and enhanced photoluminescence. *Materials Science and Engineering B*, **187**, 108–112.
- Zheng, J., Cheng, Q., Chen W., Guo Z., Chena C., 2015. Luminescence Properties of an Orange-Red Ba₅(BO₃)₂(B₂O₅): Sm³⁺ Phosphor with High Color Purity. *Solid State Sciences*, **4**, R72-R77.
- Zheng, J., Cheng, Q., Wu, J., Jui, X., Chen, R., Chen, W., 2015. A Novel Single Phase White Phosphor NaBaBO₃: Dy³⁺ K⁺ for Near-UV White Light-emitting Diodes. *Materials Research Bulletin*, **73**, 38-47.
- Zhou, Q., Zhu, S., Ma, Z., Liu, Y., Liu, L., Gao L., 2021. Experimental and first-principles study on the effect of oxygen vacancy on infrared emissivity of CeO₂. *Ceramics International*. Available online 1 January 2022.

Ham Portakal Kabuğu ile Sulu Çözeltilerden Mangan (II) İyonlarının Uzaklaştırılması: Denge, Kinetik ve Termodinamik Çalışmalar

Yalçın ALTUNKAYNAK*¹, Mutlu CANPOLAT²

^{1,2}Batman Üniversitesi, Teknik Bilimler Meslek Yüksekokulu, Kimya ve Kimyasal İşleme Teknolojileri Bölümü, 72100, Batman, Türkiye

Sorumlu yazar e-posta: ¹altunkaynak4772@gmail.com ORCID ID: <http://orcid.org/0000-0003-2562-9297>
e-posta: ²drmutlucanpolat@gmail.com ORCID ID: <http://orcid.org/0000-0002-3771-6737>

Geliş Tarihi: 03.12.2021

Kabul Tarihi: 18.01.2022

Öz

Bu çalışma, sulu çözeltilerden Mn^{2+} iyonlarının uzaklaştırılması için ham portakal kabuğunun (HPK) değerlendirilmesini anlatmaktadır. Adsorpsiyon verimi için pH, başlangıç metal iyonu derişimi, temas süresi ve sıcaklık gibi farklı değişkenlerin etkileri araştırıldı. Mn^{2+} iyonu için, en iyi başlangıç konsantrasyonunun 100 mg/L, adsorpsiyon temas süresinin 100 dakika ve çözelti pH'ının 5.37 olduğu şartların en uygun çalışma koşulları olduğu belirlendi. Portakal kabuğu atığının yüzey özellikleri, taramalı elektron mikroskobu (SEM), enerji dağılımlı spektroskopisi ve Fourier dönüşümü kızılötesi spektroskopisi (FT-IR) kullanılarak araştırıldı. Sonuçlar, izoterm verilerinin, kimyasal adsorpsiyona ve işlemin olası tersinmezliğine karşılık gelen Langmuir izoterm modeline (Freundlich, Dubinin-Radushkevich ve Temkin modelleriyle karşılaştırıldığında) uyduğunu gösterdi. Adsorpsiyon kapasitesinin Mn^{2+} için 298, 308 ve 318 K'de sırasıyla 7.6923, 7.3964 ve 8.1632 mg/g olduğu hesaplanmıştır. Adsorpsiyon kinetik verileri sonucunda Mn^{2+} metal iyonunun kinetiği incelendiğinde, (Yalancı birinci derece, Yalancı ikinci derece, Weber-Morris ve Elovich kinetik modelleri) adsorpsiyonunun Yalancı ikinci derece kinetik modele (pseudo-second-order) uyduğu belirlendi. Termodinamik çalışmalar Mn^{2+} iyonunun portakal kabuğu üzerine adsorpsiyonunun kendiliğinden ve endotermik olduğunu gösterdi. Atık portakal kabuklarının, yüksek uzaklaştırma kapasitesi, kolay bulunabilirliği, düşük maliyeti, kullanılabilir bir tarımsal atık olması, geri dönüşümü ve çevreye zarar vermemesi gibi nedenlerle sulu ortamdan Mn^{2+} iyonlarının alınmasında farklı adsorbanlarla karşılaştırıldığında, etkili ve alternatif bir malzeme olduğu görülmüştür.

Anahtar kelimeler

Adsorpsiyon;
Portakal Kabuğu;
Mangan;
Kinetik;
İzoterm

Removal of Manganese (II) Ions from Aqueous Solutions with Raw Orange Peel: Equilibrium, Kinetic and Thermodynamic Studies

Abstract

This study describes the evaluation of raw orange peel (HPK) for removal of Mn^{2+} ions from aqueous solutions. The effects of different variables such as pH, initial metal ion concentration, contact time and temperature were investigated for adsorption efficiency. It was determined that the best starting concentration was 100 mg/L, the adsorption contact time was 100 minutes, and the solution pH was 5.37 as the most suitable working conditions. The surface properties of the orange peel waste were investigated using scanning electron microscopy (SEM), energy dispersive spectroscopy and Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR). The results showed that the isotherm data fit the Langmuir isotherm model (compared to the Freundlich, Dubinin-Radushkevich, and Temkin models) corresponding to chemical adsorption and possible irreversibility of the process. The adsorption capacity for Mn^{2+} was calculated to be 7.6923, 7.3964 and 8.1632 mg/g at 298, 308 and 318 K, respectively. As a result of the adsorption kinetic data, when the kinetics of the Mn^{2+} metal ion were examined (Pseudo-first-order, False-second-order, Weber-Morris and Elovich kinetic models), it was determined that its adsorption conformed to the pseudo-second-order kinetic model. Thermodynamic studies showed that the adsorption of Mn^{2+} ion on orange peel is spontaneous and endothermic. HPK has been found to be an effective and alternative material for the uptake of Mn^{2+} ions from the aqueous medium due to its high removal capacity, availability and low cost.

Keywords

Adsorption;
Orange Peel;
Manganese;
Kinetic;
Isotherm

1. Giriş

Ağır metal iyonlarının neden olduğu su kirliliği ciddi bir sorun oluşturmaktadır. Bu toksik iyonlar, biyolojik olarak parçalanamayan özellikleri nedeniyle ekolojik sistem ve insan sağlığı için ciddi tehdit oluşturmaktadır (Altunkaynak *et al.* 2021). Mn, doğal ortamda sadece hayvan ve bitki büyümesi için gerekli bir mikro besin maddesi olarak değil, aynı zamanda yaygın bir çevresel kirlenici olarak da bulunan bir eser elementtir (Neculita and Rosa 2019). Mn^{2+} genellikle pil, alaşım ve metalurji endüstrilerinden deşarj edilir (Huang *et al.* 2019). Mn^{2+} alımı halüsinasyonlara, psikiyatrik anormalliklere ve şiddet eylemlerine neden olabilir (Tang *et al.* 2016). Bu nedenle, sulu çözeltilerden Mn^{2+} 'nin uzaklaştırılması, çevre kirliliğinin iyileştirilmesi için büyük önem taşımaktadır.

Geçmişte, ağır metal iyonlarının sudan uzaklaştırılması için çeşitli analitik teknikler geliştirilmiş ve test edilmiştir. Bu teknikler arasında adsorpsiyon, çökeltme, iyon değişimi, ters ozmoz, nanofiltrasyon ve membran ayırma yer alır (Aguado *et al.* 2009, Samanta *et al.* 2018). Gerçekten de bu yöntemler, yüksek konsantrasyonlarda ağır metal iyonlarının sudan uzaklaştırılmasında oldukça etkilidirler. Bununla birlikte, ilgili tekniklerin kullanımındaki gelişmeler, düşük konsantrasyonlarda ağır metal iyonlarının uzaklaştırılması için yetersizdir. Kabul edilen yöntemler arasında adsorpsiyon, düşük maliyetli, zararlı bir maddenin verimli bir şekilde geri kazanılması ve birçok metal iyonunun seyreltik çözeltilerinden uzaklaştırılması için yüksek etkinliğine atfedilebilen umut verici ve pratik bir işlemdir. Bu nedenle, toksik metal iyonlarının sudan seçici adsorpsiyonu ve etkin bir şekilde uzaklaştırılması için çeşitli malzemeler geliştirilmiştir (Ren *et al.* 2017). Her malzeme, çeşitli fizikokimyasal etkileşimler nedeniyle belirli bir metal iyonu için seçiciliğe sahip olduğundan, sulu çözeltilerden Mn^{2+} gibi ağır metal iyonlarının konsantrasyonunu izin verilen sınırın altına indirebilen yeni bir adsorban her zaman tercih edilir.

Son zamanlarda ağır metallerin uzaklaştırılmasında tarım atıklarının kullanımı, hem düşük maliyetleri

hem de ikincil bir atık oluşturmamaları nedeniyle oldukça artmıştır. Portakal kabuğu atıkları gıda işleme endüstrilerinden maliyetsiz olarak elde edilebilir; Bu yüzden son zamanlarda adsorpsiyon çalışmalarında en çok tercih edilen adsorbanlardandır. Ekonomik değeri çok düşük olan portakal kabuğu genellikle çevreye atılır ve böylelikle çevre kirliliğine yol açar. Karbonca zengin tarımsal atıklar, düzenli şekilde depolanıp adsorban olarak atık sulardan ağır metal iyonlarının uzaklaştırılmasında kullanılırsa hem tarımsal atıkların ekonomik değeri artar, hem de bu atıkların çevre kirliliği üzerine olumsuz etkisi azaltılmış olur (Altunkaynak *et al.* 2021).

Bu çalışmada, atık portakal kabuğunun adsorban olarak kullanılarak sulu çözeltilerden Mn^{2+} iyonlarının uzaklaştırılması araştırıldı. Başlangıç metal iyon konsantrasyonu, çözelti pH'ı, temas süresi ve sıcaklık gibi çalışma parametrelerinin, metal iyonlarının portakal kabuğu tarafından uzaklaştırılması üzerine etkisi incelendi. Denge izotermi, kinetik ve termodinamik parametreler değerlendirildi ve adsorpsiyon kapasitesi belirlendi.

2. Materyal ve Metot

2.1 Portakal Kabuğu

Bu çalışmada tarımsal kalıntı olarak kullanılan portakal kabuğu Batman (Türkiye) ilinden bir marketten alınan Finike türü portakal türünden elde edilmiştir. Portakal kabukları yıkandıktan sonra oda sıcaklığında 7 gün süreyle kurutuldu. Kurutulan portakal kabukları blender yardımı ile öğütülerek toz haline getirildi ve çapı 100 μm partikül boyutunun altına elendi. Hazırlanan bu portakal kabukları hiçbir kimyasal işlem uygulanmadan kullanıldı.

2.2 Metal İyon Çözeltilerinin Hazırlanması

Adsorpsiyon çalışmasında kullanılacak Mn^{2+} iyon çözeltisi, stok çözelti olarak 1000 mgL^{-1} konsantrasyonda Sigma Aldrich'ten temin edilen mangan (II) sülfat monohidrat ($MnSO_4 \cdot H_2O$)'tan deiyonize su kullanılarak hazırlandı. Adsorpsiyon çalışmalarında kullanılacak farklı konsantrasyon aralığındaki metal iyon çözeltileri bu stok çözeltilerden hazırlandı. Her adsorpsiyon çalışması yeni seyreltmeler yapılarak gerçekleştirildi. 0.1 M NaOH

ve 0.1 M HCl çözeltileri kullanılarak farklı pH'larda çözeltiler hazırlandı. Çalışmada kullanılan tüm kimyasallar Merck ve Sigma Aldrich'ten satın alınmıştır.

2.3 Seri Deneyler

Portakal kabuğunun adsorpsiyon kinetiği, 100-1000 mgL⁻¹ derişim aralığında 25 mL Mn²⁺ çözeltileri 0.5 g HPK üzerine ilave edilerek gerçekleştirildi. 298, 308 ve 318 K sıcaklıklarda, 100 rpm karıştırma hızıyla dengelendi. Denge süresinden sonra, Mn²⁺ konsantrasyonu, kalibrasyon eğrisi yöntemi ile Perkin-Elmer Analyst AA2-400 atomik absorpsiyon spektroskopisi (AAS) ile belirlendi. Adsorbanın birim kütlesi başına adsorbe edilen Mn²⁺ iyonlarının miktarı, t (qt, mg/g) zamanında, aşağıdaki Denklem 1 ile hesaplandı:

$$q_e = \frac{C_0 - C_t}{m} V \quad (1)$$

Burada q_e (mg/g), dengede adsorban kütle birimi başına uzaklaştırılan Mn²⁺ iyonunun miktarıdır, C_0 ve C_e (mg/L) sırasıyla metal iyonunun başlangıç konsantrasyonu ve denge konsantrasyonudur, V (L) çözeltili hacmidir ve m (g) adsorban kütlesidir.

Derişiminin adsorpsiyon üzerine etkisini belirlemek için, Mn²⁺ iyonu stok çözeltisinden 100 ila 1000 mg/L arasındaki değişik metal iyonu çözeltileri hazırlandı. Hazırlanan çözeltilerden 0.5 g portakal kabuğu üzerine (De Souza *et al.* 2012) 25 mL ilave edilerek 298, 308 ve 318 K sıcaklıklarda 120 dk süreyle çalkalandı. Çözeltiler 120 dk boyunca çalkalandıktan sonra adsorplanmadan kalan metal iyonları konsantrasyonları AAS cihazı ile belirlendi. Denklem 1'den yararlanarak adsorplanan metal miktarı hesaplandı. Maksimum adsorpsiyonun gerçekleştiği başlangıç derişimleri belirlendi. Bu deney, dengenin karakterizasyonu için adsorpsiyon izotermelerinin elde edilmesine imkan sağladı.

Adsorpsiyon üzerine temas süresinin etkisini belirlemek amacıyla, 0.5 g HPK üzerine 100 mg/L Mn²⁺ iyonu çözeltisi ilave edildi. Dengeye ulaşması için çalkalayıcıda 10 - 120 dakika arasında 10'ar dakikalık zaman aralıklarında numunelerde bulunan Mn²⁺ konsantrasyonları AAS cihazı ile belirlendi. Elde

edilen verilerden yararlanarak Mn²⁺ çözeltisinin doygunluğa ulaştığı adsorpsiyon süresi belirlendi.

Sıfır yük noktası (PZC), adsorban yüzeyinin nötr bir yüke sahip olduğu pH olarak tanımlanır. Bu çalışmada, PZC'yi belirlemek için 0,5 g HPK (30 °C), farklı başlangıç pH değerlerinde (1.93, 3.04, 3.98, 4.95, 5.93, 6.96, 8.04, 9.07, 9.95 ve 11.22) hazırlanan 50 mL çözeltiler ile karıştırılmıştır. HCl ve NaOH çözeltileri kullanılarak çözeltinin iyonik gücü 0.1 mol/L KCl eklenerek değiştirildi. Dengeye ulaştıktan sonra (24 saat), son pH değeri ölçüldü, bu verilere dayalı olarak, son pH'a karşı ilk pH grafiği çizilerek son pH sabit değerine karşılık gelen PZC'nin pH'ı belirlendi (Guilarduci *et al.* 2006).

pH'ın adsorpsiyon kapasitesi üzerindeki etkisini incelemek için 0.5 g HPK üzerine 25 mL 125 mg/L Mn²⁺ iyon çözeltisi eklenmiş ve pH=2 ile pH=7 arasında deneyler yapılmıştır. Belirlenen optimum çalkalama süreleri içinde çalkalandıktan sonra AAS cihazı ile adsorbe edilmemiş metal iyonlarının konsantrasyonları belirlendi. Elde edilen verilerle adsorbe edilen miktar (q_e) hesaplanmış ve doygunluğa ulaştığı optimum pH değeri belirlenmiştir. İstenilen pH değeri, HCl ve NaOH çözeltileri ile ayarlanmıştır.

2.4 Adsorban Karakterizasyonu

Portakal kabuğunda bulunan fonksiyonel grupların bağlanma modellerini değerlendirmek için Fourier Dönüşümlü Kızılötesi (FTIR) spektroskopisi kullanıldı. Yüzey morfolojisi ve temel analiz, enerji dağılımlı X-ışını spektroskopisi (EDS) ile birleştirilmiş taramalı elektron mikroskobu (SEM) JEOL (model JSM-6010LA) kullanılarak incelenmiştir.

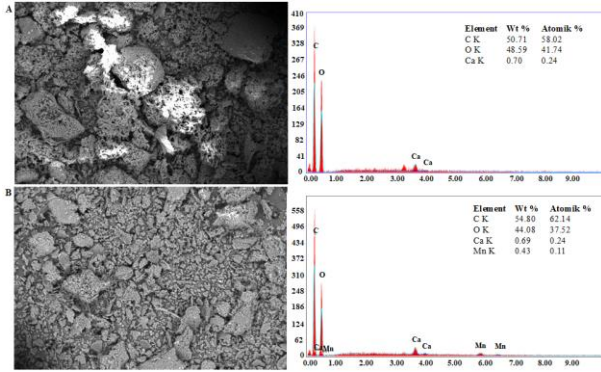
3. Sonuçlar ve Tartışma

3.1. Adsorpsiyon Öncesi ve Sonrası Adsorbanın Karakterizasyonu

3.1.1. SEM/EDS ve Spesifik Yüzey Alanı Analizi

Adsorban malzemenin yüzey morfolojisi, uzaklaştırma işlemi sırasında yüzey değişikliklerini gözlemlemek için taramalı elektron mikroskobu ile incelenmiştir. Malzemenin adsorpsiyondan önceki

SEM mikrografları, Şekil 1A düzensiz ve açılal şekillere ve geniş bir boyut aralığına sahip iyi tanımlanmış parçacıkların varlığını göstermektedir. Mn^{2+} alımından sonra, HPK'nın morfolojisi biraz değişti ve daha büyük kristaller üzerinde dağılmış küçük topaklanma meydana gelmiştir, bu da Mn^{2+} adsorpsiyonu için Şekil 1B'de gösterildiği gibi yüzeyde yeni kimyasal türlerin oluştuğunu gösterir. HPK yüzeyindeki bu yeni doku, metal iyonlarının sulu çözeltilerden uzaklaştırılması sırasında bir çözünme-çökme mekanizmasının gerçekleştiğini göstermektedir (De Angelis *et al.* 2017).

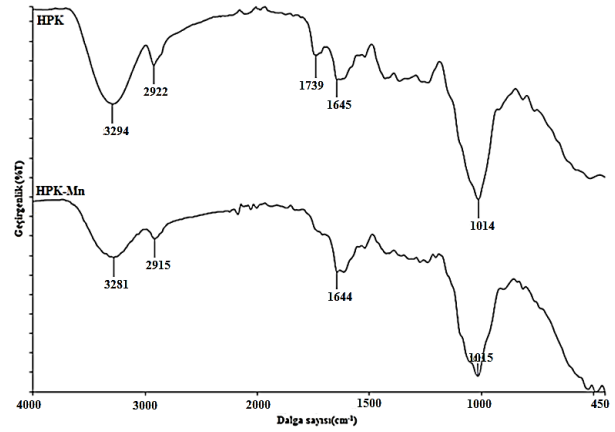


Şekil 1. HPK'nın SEM mikrografisi ve EDS: A) Adsorpsiyondan önce B) Adsorpsiyondan sonra.

3.1.2. FTIR analizi

FTIR spektrumları, portakal kabuğu yüzeyinde, metal iyonlarının adsorbana bağlanmasından sorumlu karbonil, amin, amid, hidroksil gibi potansiyel adsorpsiyon bölgelerini belirlemek için kullanıldı. FTIR spektrumları, Şekil 2'de gösterildiği gibi, Mn^{2+} adsorpsiyonundan önce ve sonra kaydedildi. HPK, 3294 cm^{-1} de O-H titreşimleri olarak tanımlanan tepe noktası olan farklı fonksiyonel gruplar gösterirken, 2922 cm^{-1} tepe noktası, Alkanlar grubu (-CH) gerilmesi olarak tanımlandı. 1645 cm^{-1} tepe noktası, karbonil(C=O) gruplarının gerilmesidir. 1014 cm^{-1} 'de gösterilen pik, esterlerin ve karboksilik asit gruplarının C-O bağına atıfta bulunulabilir (Ofudje *et al.* 2013). Mn^{2+} iyonlarının alınması üzerine, bu fonksiyonel grupların olası katılımını gösteren tepe konumlarında kaymalar gözlemlendi. Örneğin, 2922 ve 1014 cm^{-1} 'de görülen pikler sırasıyla 2915 ve 1015 cm^{-1} e kayarken, 3294 ile 1645 cm^{-1} deki pikler ise

sırasıyla 3281 ve 1644 cm^{-1} şeklinde kayma meydana gelmiştir.

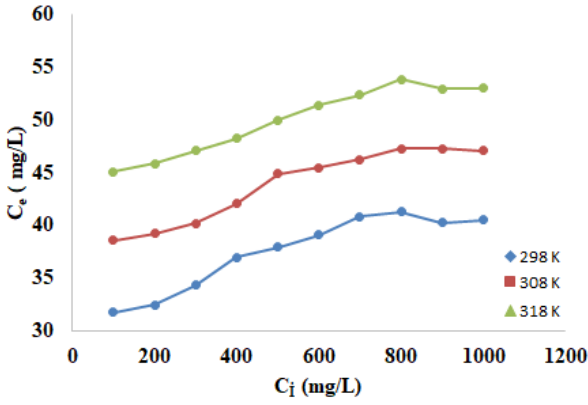


Şekil 2. HPK ve HPK-Mn'nin FTIR spektrumları.

3.2. Seri Deneyler

3.2.1. Başlangıç Konsantrasyonun Etkisi

Çözeltinin başlangıç konsantrasyonu adsorpsiyon işlemi üzerinde önemli bir etkiye sahiptir. Bu çalışmada, kinetik parametrelerin, adsorpsiyon süresi ve başlangıç konsantrasyonunun fonksiyonu olarak adsorpsiyon oranlarında olası değişiklikler gösterdiği düşünülmektedir. Bu etkiyi belirlemek için; 100 ile 1000 mg/L arasında değişen konsantrasyonlarda 25 mL Mn^{2+} metal iyonu çözeltileri alınarak 0.5 g portakal kabuğuna ilave edildi ve bir çalkalayıcıda 298, 308 ve 318 K'de 120 dakika süreyle çalkalandı. Daha sonra adsorplanmadan kalan metal iyonu miktarı Atomik Adsorpsiyon Spektrofotometresi kullanılarak ölçüldü. HPK ile sulu çözeltilerden uzaklaştırılan metal iyonlarının miktarına başlangıç konsantrasyonunun etkisi Şekil 3'te gösterilmektedir. Metal iyon çözeltilerinin konsantrasyonu arttıkça Mn^{2+} iyonlarının adsorpsiyonu belli bir derişime kadar artarken sonrasında sabit kaldığı görülmüştür. Bu muhtemelen, HPK'nın aktif bölgelerinin Mn^{2+} iyonlarıyla doyunluğa ulaşmasından dolayıdır (Li *et al.* 2018). Şekil 3'te de görüldüğü gibi, 298, 308, 318 K'de adsorplanan metal iyonu derişimi sırasıyla 41.25, 47.30 ve 53.87 mg/L olarak belirlenmiştir. Bu durum sıcaklığın artmasıyla adsorpsiyonun arttığını gösterir. Elde edilen bu verilere dayanarak çalışmanın bundan sonraki aşamalarında 100 mg/L Mn^{2+} iyon çözeltisi ile çalışılmıştır.



Şekil 3. HPK ile Mn²⁺'nin uzaklaştırılmasında başlangıç konsantrasyonunun etkisi (0.5 g adsorban kütle, C₀ = 100 -1000 mg/L ve V = 25 mL).

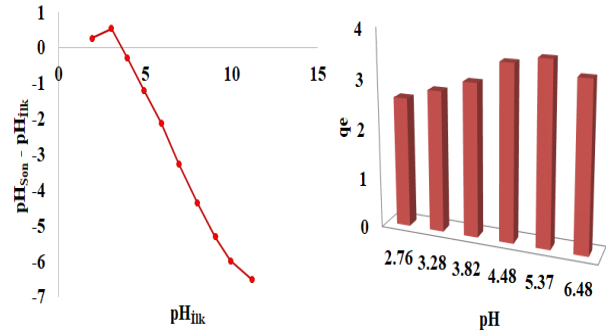
3.2.2. pH'in Adsorpsiyon Üzerindeki Etkisi

PZC, bir yüzeydeki elektrik yükü yoğunluğunun sıfır olduğu durumu tanımlar ve adsorban yüzey yükünün ağırlıklı olarak pozitiften negatife değiştiği pH'ı kontrol etmek için belirlenir. Portakal kabuğu numunelerinin adsorpsiyon kapasitesi, iyon değişimi ve fiziksel adsorpsiyon ile ilgilidir. Bu mekanizmalar genellikle, adsorpsiyon sürecini etkileyen pH değişimi ile değiştirilebildikleri sulu bir ortamda metal türlerini yakalayıp tutabilen yüzey gruplarını içerir (Aksu and Işoğlu, 2005). Bu nedenle, portakal kabuğunun asit-baz davranışına ilişkin bir ön çalışma, PZC tayini yoluyla gerçekleştirilmiştir (Şekil 4A).

PZC pH değeri 3.66 olarak bulundu. PZC'den daha düşük pH değerlerinde çözeltiler için, adsorban genel olarak pozitif yüzey yükleri ve daha yüksek pH değerlerinde yüzey yükleri negatif olacaktır (De Souza *et al.* 2012). HPK için, çoğunlukla PZC'nin pH 5.0'ın altında olduğu gözlemlendi ve pozitif metal iyonlarını ağırlıklı olarak çeken negatif yüzey yükleri gösterdi.

Çözeltinin pH'ı, metal iyonlarının çözünürlüğü ve adsorpsiyon işlemi üzerinde önemli bir etkiye sahiptir. HPK ile sulu çözeltilerden uzaklaştırılan metal iyonlarının miktarına çözelti pH'ının etkisi Şekil 4B'de gösterilmektedir. Metal iyon çözeltisinin pH'ı azaldıkça Mn²⁺ iyonlarının adsorpsiyon miktarı azalır. Bu muhtemelen, HPK'nın aktif bölgeleri için Mn²⁺ iyonlarıyla rekabet eden düşük pH'ta fazla H⁺ iyonlarının varlığından kaynaklanmaktadır. Yüksek pH'da adsorpsiyon verimindeki azalma, esas olarak

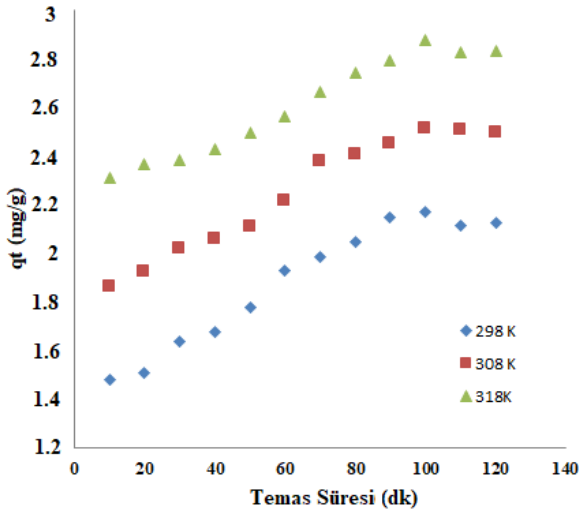
çözünür hidroksil komplekslerinin oluşumundan kaynaklanmaktadır (Vimala and Das, 2009). Bu işlem için, 0.5 g HPK üzerine 25 mL 150 mg/L Mn²⁺ iyon çözeltisi eklenmiş ve pH=2 ile pH=7 arasında yapılan deneyler sonucunda adsorpsiyon kapasitesinin 2.61 ile 3.62 mg/g arasında değiştiği hesaplanmıştır. Komplekslerin oluşumunu önlemek için tüm deneyler, 5.37'lik doğal çözelti pH'ında gerçekleştirilmiştir.



Şekil 4. A) HPK sıfır yük noktası (PZC) karakterizasyonu. B) HPK ile Mn²⁺'nin uzaklaştırılmasında pH'in etkisi, pH 2.0–7.0 (0.5 g adsorban kütle, C₀ = 125 mg/L ve V = 25 mL)

3.2.3. Temas Süresinin Etkisi

Adsorpsiyon çalışmalarında önemli parametrelerden biri, adsorban ile çözeltilerdeki metal iyonları arasındaki temas süresidir. HPK ile Mn²⁺ giderimi üzerine temas süresinin etkisi Şekil 5'te gösterilmiştir. Adsorpsiyon, 100 mg/L Mn²⁺ çözeltisi ve 0.5 g adsorban alınarak optimum pH'da ve 298, 308, 318 K sıcaklıklarda gerçekleştirilmiştir. 10-120 dakikalık bir zaman aralığında elde edilen verilerle q_e grafiğinin zamana karşı grafiği çizilerek denge süresinin 100 dakika olduğu belirlendi Şekil 5. Mn²⁺ giderimi başlangıçta 100 dakikaya kadar düzgün bir artış gösterdi. Adsorpsiyon süresinin artmasıyla Mn²⁺ iyonlarının uzaklaştırılmasındaki artışın 100 dakika sonra sabit kalma eğiliminde olmasının nedeni muhtemelen mevcut alanların doygunluğa ulaşmasından kaynaklanmaktadır (Li *et al.* 2018). Şekil 5'te, 100 mg/L başlangıç konsantrasyonunda 298, 308, 318 K çalışma sıcaklıklarında dengede tutulan Mn²⁺ iyonlarının miktarı sırasıyla 2.06 mg/g, 2.36 mg/g ve 2.69 mg/g olarak belirlenmiştir.



Şekil 5. HPK üzerine Mn^{2+} adsorpsiyonuna temas süresinin etkisi. (0.5 g adsorban kütle, $C_0 = 100$ mg/L, $V = 25$ mL ve $pH = 5.37$)

3.2.4. Kinetik Çalışmalar

Portakal kabuğu atığı üzerine Mn^{2+} iyonlarının adsorpsiyonunda zaman ve hız sınırlayıcı adımın etkisini belirlemek için çeşitli kinetik modeller kullanıldı. Bunlar; yalancı birinci derece, yalancı ikinci derece, Elovich ve Weber-Morris kinetik modelleridir. Lagergren'in yalancı birinci dereceden denklemi Denklem 2 aşağıdaki gibi ifade edilir (Guo and Wang, 2019).

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (2)$$

Burada q_e ve q_t (mg/g) sırasıyla dengede ve t zamanında adsorbe edilen miktarlardır. k_1 (dak^{-1}) yalancı birinci dereceden hız sabitidir. k_1 sabiti ve q_e değeri, $\ln(q_e - q_t)$ ve t arasındaki grafiğin eğim ve kaydırma değerinden hesaplanır.

Ho-McKay'in yalancı ikinci mertebeden denklemi aşağıdaki Denklem 3 gibi ifade edilir.

$$\frac{t}{qt} = \frac{t}{q_e} + \frac{1}{k_2(q_e)^2} \quad (3)$$

Burada, k_2 (g/mg-dak) yalancı ikinci dereceden hız sabiti ve q_e denge adsorpsiyon kapasitesidir. q_e değeri ve k_2 sabiti, $t/qt - t$ grafiğinin eğim ve kayma değerinden hesaplanır (Ho and McKay, 1998).

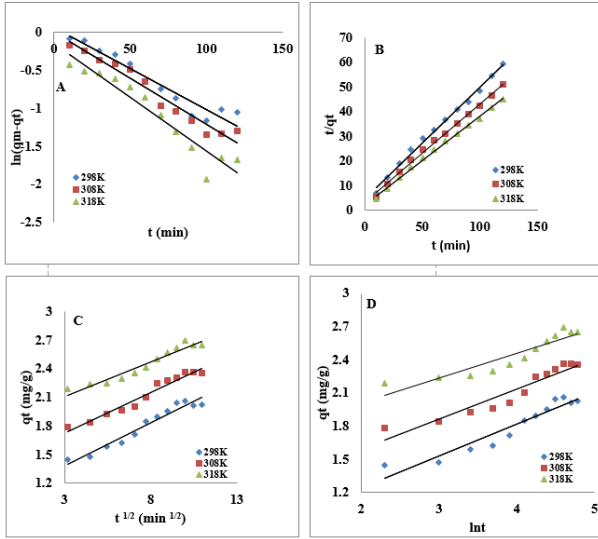
Elovich denklemi Denklem 4 teki gibi ifade edilir.

$$q_t = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha\beta) + \frac{1}{\beta} \ln t \quad (4)$$

Burada α (mg/g.dak.) başlangıç sorpsiyon hızıdır ve β (g/mg) kimyasal adsorpsiyon aktivasyon enerjisi ve yüzey kaplaması ile ilgilidir. $1/\beta$, serbest adsorpsiyon bölgelerini temsil eder; grafik qt 'ye karşı $\ln t$ 'dir ve genel Elovich denklemi adsorpsiyonda kimyasal adsorpsiyonu. Parçacık içi difüzyon (Weber-Morris) kinetik modeli Denklem 5'te olduğu gibi ifade edilir (Abukhadra *et al.* 2018).

$$q_t = k_d t^{0.5} + C \quad (5)$$

Burada K_d ($\text{mg/g.min}^{0.5}$) reaksiyon hız sabiti, C ise oluşan sınır tabakasının kalınlığına bağlı olarak elde edilebilecek kesişim noktasıdır. Weber-Morris modeline (Wu *et al.* 2009) göre, K_d , qt 'ye karşı $t^{0.5}$ grafiğinin eğiminden hesaplanır ve C , kesişim noktasından hesaplanır Şekil 6C. Grafiklerdeki eğriler tam olarak doğrusal değildir ve başlangıç noktasından sapmıştır. Bu, adsorpsiyon işleminin iki farklı adımda gerçekleştiğini gösterir. İlk adımda yüzey adsorpsiyonu (sınır tabakası etkisi) gerçekleşirken, ikinci adımda partikül içi veya gözenek difüzyonu gerçekleşir. İlk aşamadaki düz çizginin Şekil 6'daki grafikte başlangıç noktasından geçmemesi, HPK tarafından Mn^{2+} metal iyonlarının adsorpsiyonunda partikül içi difüzyonun tek kontrol adımı olmadığını göstermektedir (Wu *et al.* 2009). İyonların adsorban yüzeye doğru hareketliliğini varsayan partikül içi difüzyon modeline göre, Mn^{2+} için K_d değeri 298, 308 ve 318 K 'te sırasıyla 0.089, 0.087 ve 0.072 $\text{mg/g.dak}^{0.5}$ olarak hesaplanmıştır. Aynı çalışma şartlarında Mn^{2+} için C parametresi sırasıyla 1.11, 1.46 ve 1.89 mg/g ' dir. C değeri, hız sınırlayıcı adımı önemli ölçüde etkileyen sınır tabakanın kalınlığını gösterdiğinden, C değeri daha büyük olduğunda dış kütle transferine karşı bir direnç olma olasılığı vardır.



Şekil 6. HPK üzerinde Mn^{2+} adsorpsiyonu (A) Yalancı birinci derece (B) Yalancı ikinci derece (C) Weber-Morris (D) Elovich modeli grafikleri (0.5 g adsorban kütle, $C_0 = 100$ mg/L ve $V = 25$ mL).

Mn^{2+} 'in HPK üzerine adsorpsiyonu için kinetik parametreler Çizelge 1'de gösterilmektedir. R^2 belirleme katsayısının düşük değerleri ve $q_{Deneyisel}$ ve q_{Teorik} arasındaki fark yalancı birinciden, partikül içi difüzyon ve Elovich modellerinin bu çalışmada kullanılan katyonların adsorpsiyonunu açıklamak için uygun olmadığını gösterir. Öte yandan, deneylerle belirlenen değere yakın teorik adsorpsiyon kapasitesi ve nispeten yüksek R^2 değerleri, yalancı ikinci dereceden modelin HPK tarafından metal katyonları adsorpsiyonunun kinetiğini tatmin edici bir şekilde tanımladığını gösterir. Hesaplanan k_2 Mn^{2+} değerleri sıcaklık 298'den 318 K'ne yükseldikçe artar ve bu da etkileşimlerin sıcaklığa bağlı olduğunu gösterir.

Çizelge 1; adsorpsiyonun reaksiyon hız sabitlerinin (k_2) sıcaklıktaki artışla arttığını göstermektedir ve bu

değerler, lineerleştirilmiş Arrhenius denklemi Denklem 6 ile aktivasyon enerjisi E_a (J/mol)'yı belirlemek için kullanılmıştır. Bu denklemde, A Arrhenius üstel faktörü, R gaz sabiti ve T (K) çözeltinin sıcaklığıdır. Aktivasyon enerjileri, Arrhenius grafiğinin ($\ln k_2$ 'ye karşı $1/T$) düz çizgilerinin eğimlerinden ($-E_a/R$) kolayca belirlenebilir. HPK üzerinde Mn^{2+} adsorpsiyonu için E_a 'nın sonucu 10.28 kJ/mol'dir. Adsorpsiyon sürecinin doğası dikkate alındığında, zayıf kuvvetler baskın olduğundan fiziksel soğurma için aktivasyon enerjisi 4,2 kJ/mol'den daha azdır (Taha *et al.* 2016). Öte yandan, kemisorpsiyonda yer alan daha güçlü kuvvetler, aktive edilmiş işlemler için 8.4 ile 83.7 kJ/mol arasında aktivasyon enerjisi değerlerine yol açar. Bu nedenle, bu çalışmada hesaplanan E_a değerleri, HPK üzerindeki metal iyonlarının adsorpsiyonunu kontrol eden ana olay olarak aktifleştirilmiş kemisorpsiyon olduğunu göstermektedir. Ek olarak, E_a 'nın pozitif değeri, sıcaklıktaki artışın adsorpsiyonu desteklediğini göstermektedir.

$$\ln k_2 = \ln A - \frac{E_a}{RT} \quad (6)$$

Çizelge 1. Mn²⁺ 'in farklı sıcaklıklarda HPK üzerine adsorpsiyonu için kinetik parametreler.

Yalancı Birinci Derece Denklem Modeli					Yalancı İkinci Derece Denklem Modeli			
(K)	Doğru denklemi	R ²	k ₁	q _m	Doğru denklemi	R ²	k ₂	q _m
298	y=-0.0108x+0.0604	0.9286	0,0108	1.0623	y=0.4512x+4.8472	0.9941	0.0420	2.2163
308	y=-0.0121x+0.0044	0.9579	0.0121	1.0044	y=0.3964x+3.4773	0.9956	0.0452	2.5227
318	y=-0.0141x-0.1525	0.9176	0.0141	0.8586	y=0.3585x+2.3519	0.9966	0.0546	2.7894
Weber- Morris Modeli					Elovich Modeli			
(K)	Doğru denklemi	R ²	K _a	C _b	Doğru denklemi	R ²	β	α
298	y=0.0899x+1.1144	0.9496	0.0899	1.1144	y=0.2876x+0.6656	0.9114	3.4771	2.9099
308	y=0.0857x+1.4681	0.9607	0.0857	1.4681	y=0.2722x+1.0482	0.9088	3.6737	12.8025
318	y=0.0721x+1.8954	0.9381	0.0721	1.8954	y=0.2256x+1.5561	0.8598	4.4326	223.323

3.2.5. Denge Çalışmaları

Atık portakal kabuğunun denge davranışını araştırmak için Langmuir, Freundlich, Temkin ve Dubinin-Radushkevich izoterm modelleri kullanılmıştır. İzoterm modelleri, adsorban malzemenin yüzey özelliklerini ve adsorban tarafından adsorbe edilen adsorbat miktarı ile çözeltide adsorbe edilmeden kalan adsorbat miktarı arasındaki ilişkiyi ifade eder (Foo and Hameed, 2010). Langmuir izoterm modeli, HPK üzerinde Mn²⁺ iyonlarının tek tabakalı adsorpsiyonuna dayanmaktadır. Langmuir adsorpsiyon izoterminin lineer formu Denklem 7'de verilmiştir.

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_{max}K_L} + \frac{C_e}{q_{max}} \quad (7)$$

Bu denklemde; q_e (mg/g); birim kütle başına adsorbe edilen metal iyonlarının miktarı, C_e (mg/L); denge anında çözeltide bulunan metal iyon derişimi, q_{max} (mg/g); maksimum adsorpsiyon kapasitesi, K_L (L/mg); bağlanma bölgelerinin afinitesine ve adsorpsiyon enerjisine karşılık gelen ampirik sabittir. K_L ve q_{max} değeri, C_e/q_e ve C_e arasındaki grafiğin eğim ve kaydırma değerinden hesaplanır.

Freundlich izoterm modeli, çok katmanlı adsorpsiyon, adsorban yüzeyinin heterojenliği ve adsorban ile adsorbat arasındaki moleküler etkileşimleri dikkate alır. Freundlich izoterm modelinin lineer formu aşağıda verilen Denklem 8 ile ifade edilir.

$$\log q_e = \log K_f + (1/n) \log C_e \quad (8)$$

Bu denklemde; q_e (mg/g); birim kütle başına adsorbe edilen metal iyonlarının miktarı, C_e (mg/L);

denge çözeltide kalan metal iyon konsantrasyonu, K_f ve n sırasıyla adsorpsiyon yoğunluğunu ve adsorpsiyon kapasitesini gösteren Freundlich sabitleridir.

Dubinin-Radushkevich izoterm modeli, adsorpsiyonun homojen ve heterojen yüzeylerde meydana gelebileceğini öngörerek fiziksel ve kimyasal adsorpsiyonun ayırt edilmesini sağlar (Nguyen and Do, 2007). Bu model Denklem 9 ve 10'da verilmiştir.

$$\ln q_e = \ln q_{max} - K_{DR} \varepsilon^2 \quad (9)$$

$$\varepsilon = RT \ln \left(1 + \frac{1}{C_e} \right) \quad (10)$$

Burada K_{DR}, Dubinin-Radushkevich sabitidir, q_e denge adsorbe edilen maksimum adsorbat miktarıdır, q_m (mg/g) maksimum adsorpsiyon miktarıdır, ε Polanyi potansiyelidir, R gaz sabiti ve T sıcaklığı (K) ifade eder.

Temkin izoterm modeli, tüm moleküllerin adsorpsiyon ısısının artan yüzey kaplaması ile lineer olarak azaldığını varsayarak, heterojen sistemlerde adsorban-adsorbat etkileşimlerini hesaba katar (Wu et al. 2016). Ek olarak, maksimum bağlanma enerjisine kadar düzgün bir bağlanma enerjisi dağılımı Temkin modelini karakterize eder. Bu özellikler, Denklem 11'de verilen matematiksel modelde maksimum bağlanma enerjisine karşılık gelen denge bağlanma sabiti A_T (L/mg) ve adsorpsiyon ısısıyla ilgili b_T (J/mol) ile temsil edilir.

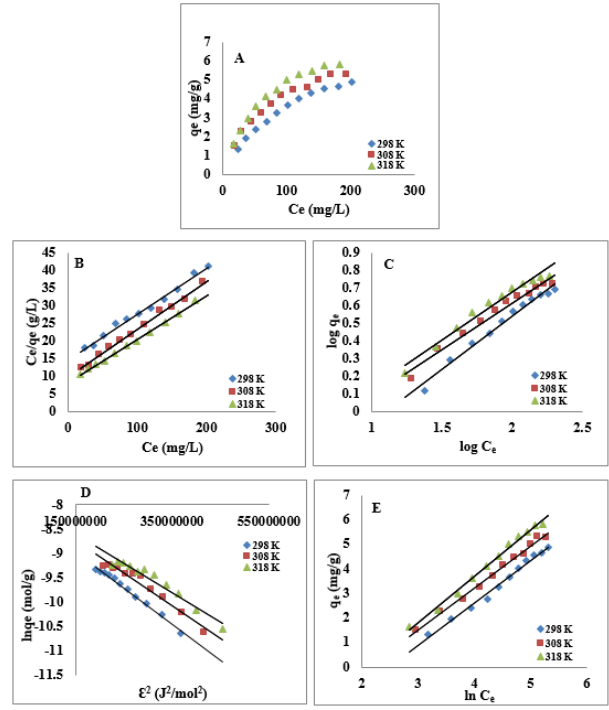
$$q_e = \frac{RT}{b_T} + \ln (K_T C_e) \quad (11)$$

Langmuir, Freundlich, Dubinin-Radushkevich, Temkin izoterm modellerinin adsorpsiyon denge verileri Şekil 7'de gösterilmiştir. Bu 4 farklı izoterm modelinin hesaplanan parametreleri de Çizelge 2'de listelenmiştir. R^2 değerleri karşılaştırıldığında, Langmuir modeli, HPK üzerinde Mn^{2+} adsorpsiyonu için en uygun izoterm modelidir. Bu modelin uygunluğu aynı zamanda işlemin kimyasal adsorpsiyonunu ve olası tersinmezliğini de doğrular. Mn^{2+} 'nin HPK üzerindeki Langmuir maksimum adsorpsiyon kapasitesi 298, 308 ve 318 K'de sırasıyla 7.69, 7.39 ve 8.16 mg/g olarak belirlenmiştir. Bu, tek katmanlı bir kaplamaya karşılık geldi. Bu özellik, HPK'nın Mn^{2+} iyonu için iyi bir adsorpsiyon kapasitesine sahip olduğunu gösterir.

Mn^{2+} iyonlarının sulu çözeltilerden adsorpsiyonu için daha önce benzer çalışmalar yapılmıştır Çizelge 3. Bu çalışmada elde edilen maksimum adsorpsiyon kapasitelerini literatürde bildirilen diğer bazı değerlerle karşılaştırmaktadır. Sonuçlar incelendiğinde, HPK kullanılarak sulu çözeltilerden Mn^{2+} iyonlarının uzaklaştırılmasındaki adsorpsiyon kapasitesinin, benzer adsorbanlar kullanılarak bulunan değerlerin bazılarında daha iyi olduğu görülmüştür. Ancak adsorpsiyon kapasitesinin modifikasyon işlemi uygulanan adsorbanların bazılarında daha düşük olduğu da görülmektedir.

Çizelge 2. HPK üzerine Mn^{2+} iyonlarının adsorpsiyon izoterm parametreleri

	Sabitler	298 K	308 K	318 K
Langmuir	K_L (L/mg)	0.0088	0.0136	0.0148
	q_{max} (mg/g)	7.6923	7.3964	8.1632
	R^2	0.9919	0.9951	0.9964
Freundlich	n	1.6553	1.8950	1.8501
	K_f	0.2141	0.3608	0.3912
	R^2	0.9824	0.9768	0.9704
Temkin	K_T (L/g)	0.0823	0.1212	0.1282
	b_T (J/mol)	1428.57	1500.56	1390.55
	R^2	0.9897	0.9931	0.9933
D-R	K_{D-R}	7.10^{-9}	7.10^{-9}	6.10^{-9}
	E (kJ/mol)	8.45	8.45	9.12
	R^2	0.9912	0.9615	0.9511



Şekil 7. (A) Mn^{2+} adsorpsiyon konsantrasyonunun HPK üzerindeki etkisi. (B) Langmuir izoterm grafikleri; (C) Freundlich izoterm grafikleri; (D) Dubinin-Radushkevich izoterm grafikleri; (E) Temkin izoterm grafikleri (0.5 g adsorban kütle, $C_0 = 50 - 300$ mg/L ve $V = 25$ mL)

Çizelge 3. Mn^{2+} uzaklaştırılması için farklı adsorbanların adsorpsiyon kapasitelerinin karşılaştırılması

Adsorban	Adsorpsiyon kapasitesi (mg/g)	Kaynak
Bitki odunu (lignin)	5	(Baltrėnaitė-Gedienė et al. 2020)
Muz Kabuğu	0.8	(Kim et al. 2020)
Modifiye edilmiş alümina	2.04	(Khobragade et al. 2014)
Doğal zeolit	7.68	(Ates et al. 2014)
Kaolin	0.446	(Yavuz et al. 2003)
Ham portakal kabuğu	7.69 (298K)	Bu Çalışma
	7.39 (308K)	
	8.16 (318K)	

3.2.6. Termodinamik çalışma

Sıcaklığın Mn^{2+} 'nin HPK ile adsorpsiyonuna etkisi araştırıldı ve termodinamik sabitler Çizelge 4'te verildi. Serbest enerji değişim değerleri (ΔG^0) Denklem 12'deki ilişkiden hesaplandı.

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0 = -RT \ln K_e^0 \quad (12)$$

Burada R ideal gaz sabiti, T Kelvin cinsinden sıcaklık ve K_e^0 denge sabitidir ve Denklem 13'ten (Lima *et al.* 2019) hesaplanabilir. Bu denklem, denge sabitini (K)

en iyi izoterm modelinden boyutsuz bir termodinamik denge sabitine dönüştürür.

$$K_e^0 = \frac{(1000KM)[\text{Adsorbate}]^0}{\gamma} \quad (13)$$

Denklem 13'te, M adsorbat molekül ağırlığı, [Adsorbat]⁰ standart adsorbat konsantrasyonu (1 mol/L) ve γ , adsorbat çözeltisi seyreltildiğinde üniter olan aktivite katsayısıdır (boyutsuz) (Lima *et al.* 2019).

Entalpi ve entropi değişiklikleri, Denklem 14'teki Langmuir denge sabiti ile ilgilidir. ΔS° ve ΔH° , $\ln K_e^0$ ile $1/T$ arasındaki grafiğin kesişiminden ve eğiminden elde edilebilir.

$$\ln K_e^0 = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{RT} \quad (14)$$

Beklendiği gibi, dağılım sabiti ($\ln K_d$) sıcaklığa güçlü bir bağımlılık gösterdi ve sıcaklık arttıkça Mn^{2+} adsorpsiyonu için daha yüksek değerler elde edildi. ΔS° , bir sistemin kaos derecesini tanımlar. Bu parametrenin pozitif değeri, adsorpsiyon işlemi sırasında katı/sıvı ara yüzeyindeki serbestlik derecesinin arttığını gösterir (Gupta, 1998). Mn^{2+} için pozitif bir ΔH° (+13.78 KJ/mol) değeri, HPK üzerinde Mn^{2+} adsorpsiyonunun endotermik bir süreç olduğunu gösterir. Negatif ΔG° değerleri, HPK üzerinde Mn^{2+} adsorpsiyonunun termodinamik olarak kendiliğinden ve doğal olduğunu gösterdi. Ayrıca artan sıcaklıkla ΔG° 'deki azalma, Mn^{2+} adsorpsiyon işleminin daha yüksek sıcaklıklarda daha uygun hale geldiğini göstermektedir.

Çizelge 4. HPK üzerinde Mn^{2+} adsorpsiyonunun hesaplanan Gibbs serbest enerji, entalpi ve entropi değerleri

Metal	Sıcaklık (K)	$\ln K_d$	ΔG° (kJ/mol)	ΔH° (kJ/mol)	ΔS° (J/mol K)
Mn^{2+}	298	5.22	-12.95	13.78	89.70
	308	5.41	-13.85		
	318	5.57	-14.74		

4. Sonuçlar

Bu çalışmada, portakal kabuğu atığı üzerine Mn^{2+} iyonunun adsorpsiyonu araştırılmıştır. Bu kapsamda optimum çalışma koşullarının belirlenmesi için; pH, başlangıç konsantrasyonu, temas süresi, sıcaklık etkisi gibi farklı parametreler için adsorpsiyon

denepleri gerçekleştirildi. Mn^{2+} 'nin sudan uzaklaştırılmasında başlangıç çözelti konsantrasyonu, zaman ve pH'ın etkileri belirlendi. 0.5 g HPK kullanılarak sulu çözeltilerden maksimum Mn^{2+} iyonlarının uzaklaştırılması için en uygun çalışma koşulları; başlangıç metal iyon konsantrasyonu 100 mg/L, ortam pH'ının çözeltinin doğal pH değeri olan 5.37 ve temas süresi 100 dakika olarak belirlendi. HPK, Mn^{2+} iyonu (7.69 (298K), 7.39 (308K), 8.16 (318K) mg/g) için iyi uzaklaştırma kapasitesi sundu. 120 dakikalık bir temas süresi ve 25 mL Mn^{2+} çözeltisi ile gerçekleştirilen denge çalışması sonucunda, Langmuir izotermi kullanılarak Mn^{2+} 'nin adsorpsiyon izotermi tanımlanmıştır. Kinetik çalışmalar sonucunda elde edilen kinetik veriler, Mn^{2+} 'nin HPK üzerine adsorpsiyonunun yalancı ikinci dereceden kinetik denklem ile modellenebileceğini göstermiştir. Adsorpsiyon işleminden önce ve sonra HPK'nın SEM ve FTIR analizleri ile yüzey özellikleri incelendi. Bu analizler sonucunda Mn^{2+} iyonlarının HPK yüzeyünde kümelenildiği görüldü. Hesaplanan termodinamik parametreler ile Mn^{2+} iyonlarının HPK üzerine adsorpsiyonunun kendiliğinden ve endotermik olduğu belirlendi. Bu çalışmanın sonuçları portakal kabuğu atığının sulu çözeltilerden Mn^{2+} giderimi için ekonomik, çevre dostu ve bol miktarda kolay bulunabilen bir kaynak olarak kullanılabilirliği gibi yüksek maliyetli adsorbanlara da alternatif olabileceği sonucunu ortaya çıkarmıştır.

Çıkar Çatışması

Çıkar çatışması bildirmemişlerdir.

5. Kaynaklar

Abukhadra, M. R., Dardir, F. M., Shaban, M., Ahmed, E. A., & Soliman, M. F. 2018. Superior removal of Co^{2+} , Cu^{2+} and Zn^{2+} contaminants from water utilizing spongy Ni/Fe carbonate–fluorapatite; preparation, application and mechanism. *Ecotoxicology and environmental safety*, **157**, 358-368. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2018.03.085>

Aguado, J., Arsuaga, J. M., Arencibia, A., Lindo, M., & Gascón, V. 2009. Aqueous heavy metals removal by adsorption on amine-functionalized mesoporous silica. *Journal of hazardous materials*, **163(1)**, 213-

221.

- Aksu, Z., & İsoğlu, İ. A. 2005. Removal of copper (II) ions from aqueous solution by biosorption onto agricultural waste sugar beet pulp. *Process Biochemistry*, **40(9)**, 3031-3044.
- Altunkaynak, Y., Canpolat, M. & Yavuz, Ö. 2021. Adsorption of cobalt (II) ions from aqueous solution using orange peel waste: equilibrium, kinetic and thermodynamic studies. *Journal of the Iranian Chemical Society*, <https://doi.org/10.1007/s13738-021-02458-8>
- Ates, A. 2014. Role of modification of natural zeolite in removal of manganese from aqueous solutions. *Powder Technology*, **264**, 86-95.
- Baltrėnaitė-Gedienė, E., Leonavičienė, T., & Baltrėnas, P. 2020. Comparison of CU (II), MN (II) and ZN (II) adsorption on biochar using diagnostic and simulation models. *Chemosphere*, **245**, 125562.
- De Angelis, G., Medeghini, L., Conte, A. M., & Mignardi, S. 2017. Recycling of eggshell waste into low-cost adsorbent for Ni removal from wastewater. *Journal of Cleaner Production*, **164**, 1497-1506. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2017.07.085>
- De Souza, J. V. T. M., Diniz, K. M., Massocatto, C. L., Tarley, C. R. T., Caetano, J., & Dragunski, D. C. 2012. Removal of Pb (II) from aqueous solution with orange sub-products chemically modified as biosorbent. *BioResources*, **7(2)**, 2300-2318.
- Foo, K. Y., & Hameed, B. H. 2010. Insights into the modeling of adsorption isotherm systems. *Chemical engineering journal*, **156(1)**, 2-10. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2009.09.013>
- Guilarduci, V. V. D. S., Mesquita, J. P. D., Martelli, P. B., & Gorgulho, H. D. F. 2006. Phenol adsorption on commercial active carbon under alkaline conditions. *Química Nova*, **29(6)**, 1226-1232.
- Guo, X., & Wang, J. 2019. A general kinetic model for adsorption: theoretical analysis and modeling. *Journal of Molecular Liquids*, **288**, 111100. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2019.111100>
- Gupta, V. K. 1998. Equilibrium uptake, sorption dynamics, process development, and column operations for the removal of copper and nickel from aqueous solution and wastewater using activated slag, a low-cost adsorbent. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **37(1)**, 192-202.
- Ho, Y. S., & McKay, G. 1998. A comparison of chemisorption kinetic models applied to pollutant removal on various sorbents. *Process safety and environmental protection*, **76(4)**, 332-340. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2007.05.070>
- Huang, M., Zhang, Y., Xiang, W., Zhou, T., Wu, X., & Mao, J. 2019. Efficient adsorption of Mn (II) by layered double hydroxides intercalated with diethylenetriaminepentaacetic acid and the mechanistic study. *Journal of Environmental Sciences*, **85**, 56-65.
- Khobragade, M. U., & Pal, A. 2014. Investigation on the adsorption of Mn (II) on surfactant-modified alumina: Batch and column studies. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, **2(4)**, 2295-2305.
- Kim, H., Ko, R. A., Lee, S., & Chon, K. 2020. Removal efficiencies of manganese and iron using pristine and phosphoric acid pre-treated biochars made from banana peels. *Water*, **12(4)**, 1173.
- Li, X., Zhang, D., Sheng, F., & Qing, H. (2018). Adsorption characteristics of Copper (II), Zinc (II) and Mercury (II) by four kinds of immobilized fungi residues. *Ecotoxicology and environmental safety*, **147**, 357-366. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2017.08.058>
- Lima, E. C., Hosseini-Bandegharaei, A., Moreno-Piraján, J. C., & Anastopoulos, I. 2019. A critical review of the estimation of the thermodynamic parameters on adsorption equilibria. Wrong use of equilibrium constant in the Van't Hoof equation for calculation of thermodynamic parameters of adsorption. *Journal of molecular liquids*, **273**, 425-434. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2018.10.048>
- Neculita, C. M., & Rosa, E. 2019. A review of the implications and challenges of manganese removal from mine drainage. *Chemosphere*, **214**, 491-510.
- Nguyen, C., & Do, D. D. 2001. The Dubinin–Radushkevich equation and the underlying microscopic adsorption

description. *Carbon*, **39(9)**, 1327-1336.

[https://doi.org/10.1016/S0008-6223\(00\)00265-7](https://doi.org/10.1016/S0008-6223(00)00265-7).

<https://doi.org/10.1016/j.bej.2015.08.017>

Ofudje, E. A., Williams, O. D., Asogwa, K. K., & Awotula, A. O. 2013. Assessment of Langmuir, Freundlich and Rubinin-Radushhkevich Adsorption Isotherms in the study of the biosorption of Mn (II) ions from aqueous solution by untreated and acid-treated corn shaft. *international journal of scientific and engineering research*, **4(7)**, 1628-1634.

Yavuz, Ö., Altunkaynak, Y., & Güzel, F. 2003. Removal of copper, nickel, cobalt and manganese from aqueous solution by kaolinite. *Water research*, **37(4)**, 948-952.

Ren, C., Ding, X., Li, W., Wu, H., & Yang, H. 2017. Highly efficient adsorption of heavy metals onto novel magnetic porous composites modified with amino groups. *Journal of Chemical & Engineering Data*, **62(6)**, 1865-1875.

Samanta, A., Das, S., & Jana, S. 2018. Exploring β -FeOOH nanorods as an efficient adsorbent for arsenic and organic dyes.

Taha, A. A., Shreadah, M. A., Ahmed, A. M., & Heiba, H. F. 2016. Multi-component adsorption of Pb (II), Cd (II), and Ni (II) onto Egyptian Na-activated bentonite; equilibrium, kinetics, thermodynamics, and application for seawater desalination. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, **4(1)**, 1166-1180. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2016.01.025>

Tang, W., Gong, J., Wu, L., Li, Y., Zhang, M., & Zeng, X. 2016. DGGE diversity of manganese mine samples and isolation of a *Lysinibacillus* sp. efficient in removal of high Mn (II) concentrations. *Chemosphere*, **165**, 277-283.

Vimala, R., & Das, N. 2009. Biosorption of cadmium (II) and lead (II) from aqueous solutions using mushrooms: a comparative study. *Journal of hazardous materials*, **168(1)**, 376-382.

Wu, F. C., Tseng, R. L., & Juang, R. S. 2009. Initial behavior of intraparticle diffusion model used in the description of adsorption kinetics. *Chemical engineering journal*, **153(1-3)**, 1-8.

Wu, Y., Fan, Y., Zhang, M., Ming, Z., Yang, S., Arkin, A., & Fang, P. 2016. Functionalized agricultural biomass as a low-cost adsorbent: utilization of rice straw incorporated with amine groups for the adsorption of Cr (VI) and Ni (II) from single and binary systems. *Biochemical Engineering Journal*, **105**, 27-35.

Gümüş Nitrat Katkılı Modifiye Nanofiber Membranların Hazırlanması, Karakterizasyonu ve Antibakteriyel Özellikleri

Burcu ÖZCAN¹, Esengül KIR¹, Nalan ÇİÇEK BEZİR, Tuğba SARDOHAN KÖSEOĞLU^{3*}, İsmail ÖZMEN¹, Atilla EVCİN⁴

¹ Süleyman Demirel Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü, Isparta.

² Süleyman Demirel Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Fizik Bölümü, Isparta.

³ Isparta Uygulamalı Bilimler Üniversitesi, Teknoloji Fakültesi, Biyomedikal Mühendisliği Bölümü, Isparta.

⁴ Afyon Kocatepe Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Bölümü, Afyonkarahisar.

*Sorumlu yazar e-posta: tugbakoseoglu@isparta.edu.tr

burcuozcn88@gmail.com

esengulkir@sdu.edu.tr

nalancicek@sdu.edu.tr

ismailozmen@sdu.edu.tr

evcin@aku.edu.tr

ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0002-0707-9191>

ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0003-0267-1353>

ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0002-6641-3444>

ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0002-5708-1521>

ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0002-5457-8188>

ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0002-0163-5097>

Geliş Tarihi: 02.02.2021

Kabul Tarihi: 23.02.2022

Öz

Son yıllarda, fonksiyonelleştirilmiş, elektro lif çekimi yöntemi ile hazırlanmış nanofiber membranlar ile antibakteriyel malzeme üretimi oldukça dikkat çekmektedir. Modifiye edilmiş nanofiber membranların üretiminde polimerik materyaller ile nanopartiküllerin kombinasyonu gerçekleştirilmektedir. Ag, Cu, Ce, ZnO ve TiO₂ gibi birçok nanopartikülün kullanımı artmış ve antibakteriyel aktiviteleri üzerine çalışmaları hız kazanmıştır. Bu nedenle, bu çalışmada, elektro lif çekimi tekniği kullanılarak poliviniliden florür (PVDF) destek tabakası üzerine gümüş nitrat ilavesi ile modifiye nanofiber membranlar hazırlanmıştır. Kitosan (CS), polivinil alkol (PVA), polivinil prolidon (PVP) ve TiO₂ gibi kimyasallar bu membranların hazırlanmasında kullanılmıştır. Modifiye nanofiber membranların karakterizasyonu ise taramalı elektron mikroskobu (SEM), enerji dağılım X-ışınları spektroskopisi (EDS) ve atomik güç mikroskobu (AFM) teknikleri kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Karakterizasyon teknikleri, hazırlanan nanofiber membranların nano yapıda olduklarını kanıtlamıştır. Farklı miktarlarda AgNO₃ içeren modifiye nanofiber membranların antibakteriyel özellikleri, seçilen *E. coli* (25922), *S. aureus* (ATCC 25923, ATCC 6538) ve *P. aeruginosa* (ATCC 35032) bakterilerine karşı iki farklı metot kullanılarak (Agar disk difüzyon ve yayma plak) test edilmiştir. Sonuç olarak, modifiye nanofiber membranların antibakteriyel aktiviteleri, gümüş iyonlarının ilavesi ile tüm bakterilere karşı artmıştır.

Anahtar kelimeler

Antibakteriyel;
Karakterizasyon;
Membran; Nanofiber

Preparation, Characterization and Antibacterial Properties of Silver Nitrate Doped Modified Nanofiber Membranes

Abstract

In recent years, production of antibacterial material using functionalized nanofiber membranes prepared by electro-spinning method has attracted much attention. In the production of modified nanofiber membranes, the combination of polymeric materials with nanoparticles has been performed. The use of many nanoparticles such as Ag, Cu, Ce, ZnO and TiO₂ has increased and studies on their antibacterial activities have accelerated. Therefore, in this study, modified nanofiber membranes were prepared by adding silver nitrate on the polyvinylidene fluoride (PVDF) support layer using electrospinning technique. Chitosan (CS), poly(vinyl alcohol) (PVA), polyvinyl prolidone (PVP) and TiO₂ were used to prepare these membranes. Characterization of the modified nanofiber membranes was also performed by using scanning electron microscopy (SEM), energy dispersive X-ray spectroscopy (EDS), and atomic force microscopy (AFM) techniques. The characterization techniques have proven that the prepared nanofiber membranes are nano-structured. The antibacterial properties of modified nanofiber membranes containing different amounts of AgNO₃ were tested against selected *E. coli* (25922), *S. aureus* (ATCC 25923, ATCC 6538) and *P. aeruginosa* (ATCC 35032) bacteria by using two different methods (Agar disc diffusion and Baird Parker agar plate). As a result, the antibacterial

Keywords

Antibacterial;
Characterization;
Membrane; Nanofiber

1. Giriş

Son zamanlarda, membrana dayalı teknolojiler, yüksek ayırma verimleri, nispeten düşük maliyetler ve işlem kolaylığı nedeniyle sıklıkla tercih edilmektedir. Membran sistemlerinden biri olan polimerik nanofiberler, düşük ağırlık, yüksek yüzey alanı, yüksek hava ve su geçirgenliği ve gözenekli yapısı nedeni ile etkili membran malzemeleri olarak kullanılmaktadır. Polimerik nanofiberler, elektro lif çekimi yöntemi, çok bileşenli eğirme, erime-üfleme, flaş eğirme, şablon sentezi, kendi halinde oluşma ve nanolitografi gibi birçok proses ile üretilebilmektedir. Bu teknikler arasında yer alan, elektro lif çekimi yöntemi, çok sayıdaki polimerik materyallerden daha pürüzsüz nanofiberleri üretmek için kullanılan çok yönlü bir tekniktir. Elektro lif çekimi yöntemi, nanometrik çaplara sahip nanofiberlerin üretiminde kullanılan basit, etkili ve yaygın bir yöntem olarak bilinmektedir (Gao *et al.* 2014). Nanofiberler sürekli olarak polimer çözeltisi üzerinde oluşturulan bir dış elektrik alan yardımı ile üretilebilmektedir. Elektro lif çekimi yöntemi, yüksek voltajın oluşturduğu elektriksel alan ile yüklenen polimer çözeltisinin, topraklanmış ya da zıt kutup ile yüklenmiş yüzey (toplayıcı) üzerinde dağınık bir şekilde nanofiber oluşturulması esasına dayanan en yeni ve en etkin nanofiber üretim tekniğidir. Bu yöntemle pek çok polimerden 3 ile 1000 nm arasında çaplara sahip nanofiberlerin elde edilmesi mümkündür. Hızla gelişen bu teknik ile elde edilen fiberlerin özelliklerinin iyileştirilmesi için birçok modifikasyon yapılabilmektedir. Elektro lif üretim işlemi 1600'lü yıllarda William Gilbert'in elektro-manyetizmanın sıvılar üzerine etkisini gözlemlemesiyle ortaya çıkmıştır. Bu gözlem elektro püskürtme ve elektro üretim işlemlerinin başlangıcı sayılmaktadır (Tucker *et al.* 2012, Baştürk 2012).

Nanofiberler, geniş serbest yüzey alanları, çoklu yüzey modifikasyonları ve üstün mekanik özellikler gibi kendilerine özgü fizikokimyasal özellikleri

nedeniyle son yıllarda büyük ilgi görmektedirler. Nanofiberler, biyosensör (Kwoun *et al.* 2001), elektronik ve biyomedikal aletler (Zhang *et al.* 2005), doku mühendisliği (Laurencin *et al.* 1999), implant malzemeler (Fujihara *et al.* 2003), yara bandı (Zhang *et al.* 2007, Zhang *et al.* 2010) ve medikal tekstil materyallerini (Ignatova *et al.* 2013) içeren birçok tıp uygulamasında (Huang *et al.* 2003, Teo and Ramakrishna 2006, Burger *et al.* 2006, Lu and Ding 2008) sıklıkla kullanılmaktadır. Elektro lif çekimi yöntemi ile üretilen nanofiberler ile yüzeyleri daha işlevsel olan nanofiber membranlar hazırlanabilmektedir (Zeytuncu 2014).

Nanofiber membranlara, nanopartiküllerin eklenmesi ile membranların yüzey özellikleri iyileşmekte, membranların kirlenme kapasiteleri azalmakta ve antimikrobiyal yetenekleri artmaktadır. Çalışmamızda, elektro lif çekimi tekniği kullanılarak poliviniliden florür (PVDF) destek tabakası üzerine gümüş nitrat ilavesi ile birlikte kitosan (CS), polivinil alkol (PVA), Polivinil prolidon (PVP) ve titanyum dioksit (TiO₂) kullanılarak modifiye nanofiber membranlar hazırlanmıştır.

Gümüş nanopartiküller (AgNPs), diğer nanomateriyallere göre insan hücrelerine gösterdiği düşük toksisite ve mükemmel antibakteriyel özellikleri nedeniyle biyomedikal ve klinik alanlarda geniş bir uygulama alanı bulmaktadır (Fabrega *et al.* 2009, Liang *et al.* 2016). Gümüş, çok eski tarihlerden bu yana yaraların ve yanıkların tedavisinde de kullanılmıştır. Bu nedenle, gümüş nanopartiküllerin bir membranın seçici tabakasına tutturularak ya da membran yüzeyine aşılacak yapılar için birçok çalışma rapor edilmiştir (Yuan *et al.* 2010, Hong and Jeong 2011, Mahapatra *et al.* 2012, Tian *et al.* 2013, Abdelgawad *et al.* 2014).

PVA, çeşitli kompozit membranların hazırlanmasında yaygın olarak kullanılmaktadır. PVA, yüksek kimyasal direnç, iyi mekanik

özelliklere, OH gruplarına ve hidrojen bağı oluşturma yeteneğine sahip olan yarı kristalli ve suda çözünebilen sentetik bir polimerdir (Ohkawa *et al.* 2004, Jia *et al.* 2007, Zhang *et al.* 2007).

Kitin, tabiatta yaygın olan en önemli doğal polimerlerden biridir. Başlıca kaynakları ise deniz kabukları, karides ve yengeçlerdir. CS, kitinin deasetilasyonu ile elde edilmektedir. CS, biyoyumlu, antibakteriyel, antifungal özellikte olması ve toksik özellik göstermemesi sebebiyle medikal uygulamalarda çok kullanılan doğal bir polimerdir. CS, çeşitli bakteri ve mantarlara karşı antibakteriyel aktivite göstermektedir. CS'in antibakteriyel etkisinin esas nedeni moleküler ağırlığı ve konsantrasyonudur. Günümüzde, CS nanofiberleri kapsamlı bir şekilde araştırılmakta ve elektro lif çekimi yöntemi ile CS içeren çeşitli nanofiber ürünleri sentezlenmiştir (Lim and Hudson 2003, Rinaudo 2006, Pokhrel *et al.* 2015).

CS ve gümüşün tek başlarına sahip oldukları antibakteriyel özelliğin kompozit oluşturduktan sonra daha da artması söz konusudur (Hang *et al.* 2010, Zhang *et al.* 2012). Nitekim, Adipzadeh vd. (2014)' de yaptıkları çalışmada, 70/30 oranında CS/PVA homojen karışımına AgNO₃ eklemişler ve bu karışımı homojen olana kadar karıştırdıktan sonra elektro lif çekimi yöntemiyle nanofiberler üretmişlerdir. Üretilen bu nanofiberlerin yapıları ve özellikleri taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile ve kimyasal yapısında gümüş nanopartikül oluşumu ise Fourier Transform Infrared (FTIR) spektroskopi ile incelenmiştir. CS/PVA nanofiberlerinin antibakteriyel özellikleri, antibakteriyel test yöntemleri kullanılarak *Escherichia coli* içeren fosfat tampon çözeltisi içinde incelenmiştir. Antibakteriyel test sonuçları, AgNO₃ eklenmesi ile CS/PVA nanofiberlerinin antibakteriyel filtrasyon verimliliğinin önemli ölçüde arttığını göstermiştir (Adipzadeh *et al.* 2014).

Beypınar (2014), yapmış olduğu çalışmada, elektro lif çekimi yöntemiyle, PVA sulu çözeltisinden nanofiber membranlar hazırlamıştır. Değişik miktarlarda akrilli polietilenimin (PEI) içeren çözeltiler PVA çözeltisiyle karıştırılmıştır. UV ve elektro lif çekimi yönteminin eş zamanlı

kullanılmasıyla çapraz bağlı akrilli PEI esaslı nanofiberler elde edilmiştir. Nanofiberlerin kimyasal yapıları FTIR ile karakterize edilmiştir. Nanofiberlerin termal özellikleri de termogravimetrik analiz (TGA) ve diferansiyel taramalı kalorimetri (DSC) ile incelenmiştir. Nanofiberlerin yüzey morfolojileri ve ortalama fiber çapları ise SEM ile aydınlatılmıştır (Beypınar 2014).

Yapılan literatür taraması sonucunda özellikle elektro lif çekimi yöntemi kullanılarak CS ve Ag ilaveli nanofiber membran çalışmalarına rastlanılmıştır. Bu çalışmada ise, mevcut çalışmalardan farklı ve onlara ilave olarak, elektro lif çekimi yöntemi kullanılarak PVDF destek tabakası üzerine gümüş nitrat ilavesi ve CS, PVA, TiO₂, PVP gibi kimyasalların kullanımı ile modifiye nanofiber membranlar hazırlanmış ve karakterize edilmiştir. Hazırlanan modifiye nanofiber membranların antibakteriyel özellikleri de *Escherichia coli* (*E. coli*), *Staphylococcus aureus* (*S. aureus*) ve *Pseudomonas aeruginosa* (*P. aeruginosa*) bakterilerine karşı test edilmiştir. *E. coli* ve *P. aeruginosa*, gram negatif bakteri grubuna girmektedir. *E. coli*, birçok omurgalı canlının ince ve kalın bağırsağında yaşamaktadır. Bağırsakta yaşadığı için, *E. coli* 'nin çevresel sularda varlığı dışkı kirlenmesinin bir belirtisidir. *E. coli*, sindirim sistemi, üriner sistem enfeksiyonları gibi rahatsızlıklara sebep olabilmektedir (Omerovic *et al.* 2017). *P. aeruginosa* ise yaygın olarak toprak ve suda bulunmaktadır. Nemli ortamlarda kolaylıkla çoğalabilmektedir. İmmun sistemi zayıf olan konakçılarda yaygın olarak enfeksiyonlara sebep olabilmektedir. Kronik akciğer enfeksiyonu başta olmak üzere pek çok enfeksiyonun ortaya çıkmasına sebep olduğu görülmektedir (Sırıken ve Öz 2017). *S. aureus* gram pozitif bakteri grubuna girmektedir. *S. aureus* doğada yaygın olarak bulunmaktadır. Burun ve boğaz boşluğunda, insan ve hayvan dışkısında, apseleri yaralarda bulunabilmektedir. Bulaşıcılığı daha çok insan kaynaklı olarak görülmektedir. *S. aureus*, pnömoni, eklem enfeksiyonları, endokardit, apse/çıban ve diğer cilt enfeksiyonları gibi birçok rahatsızlığa sebep olabildiği bilinmektedir (Gülbandılar 2009).

2. Materyal ve Metod

2.1 Kullanılan kimyasal maddeler

Deneyleerde kullanılan kimyasal maddeler Çizelge 1.'de verilmiştir. Tüm kimyasal maddeler Merck, Carlo Erba ve Fluka firmalarından temin edilmiş ve analitik saflıktadır.

Çizelge 1. Çalışmada kullanılan kimyasal maddeler ve formülleri

Kimyasal Madde	Formülü
Polivinil alkol (PVA)	(C ₂ H ₄ O) _n
Kitosan (CS)	C ₅₆ H ₁₀₃ N ₉ O ₃₉
Gümüş nitrat	AgNO ₃
Polivinil prolidon (PVP)	(C ₆ H ₉ NO) _n
Titanyum dioksit	TiO ₂
Asetik asit	CH ₃ COOH
Dimetil formamid (DMF)	C ₃ H ₇ NO
Dietanolamin	C ₄ H ₁₁ NO ₂
Polietilen glikol (PEG)	HO(C ₂ H ₄ O) _n H
Hidroklorik asit	HCl
Tetra-n-butil ortotitanat	C ₁₆ H ₃₆ O ₄ Ti
Etanol	C ₂ H ₅ OH

Membranların hazırlanmasında kullanılan membran destek tabakası PVDF'dür. Bu destek tabakaları, yüksek sıcaklıklara ve kimyasallara karşı dayanıklıdır. Modifiye nanofiber membranları hazırlamada kullanılan membran destek tabakası PVDF, Millipore firmasından temin edilmiştir. Çizelge 2' de orijinal PVDF destek tabakasının özellikleri verilmiştir.

Çizelge 2. Orijinal PVDF destek tabakasının özellikleri

Membran	Orijinal PVDF
Gözenek Çapı	0.22 µm ve 0.45 µm
Kalınlığı	0.11 µm
Yapısı	Hidrofil
Geçirgenlik	%70
Membran Türü	Poliviniliden florür

2.2 Nanofiber membranların hazırlanması

Gümüş nitrat katkı modifiye nanofiber membranların hazırlanmasında farklı oranlarda çözeltiler hazırlanmış ve bu çözelti karışımları ile nanofiberler, PVDF destek tabakası üzerine üretilmiştir. Bu çözelti karışımları aşağıda verilmiştir.

a) Ag-CS nanofiber membran üretimi (AKN2): Ag-CS nanofiber membran üretimi, Adibzadeh vd. (2014) tarafından yapılan çalışmadan yararlanılarak ve bazı modifikasyonlar yapılarak gerçekleştirilmiştir (Adibzadeh *et al.* 2014). 20 mL saf su içerisine 2 g PVA alınarak çözülmüştür. Aynı bir beherde de %3'lük 1 g CS alınarak 20 mL %2'lik asetik asit çözeltisi içerisinde çözünmesi sağlanmıştır. Bir sonraki aşamada, iki çözelti toplam hacmi 10 mL (3 mL CS + 7 mL PVA) olacak şekilde karıştırılmış ve içine 0.2 g AgNO₃ ilave edilmiştir. Çözelti homojen oluncaya kadar karıştırılmıştır. Hazırlanan bu çözelti karışımı 10 mL'lik şırıngaya çekilerek elektro lif çekimi düzeneğine yerleştirilmiştir. 0.1 mL/h sabit akış hızı ve 5 dk süre ile nanofiberler 0.45 µm' lik çapa sahip PVDF destek tabakası üzerinde üretilmiştir.

b) Ag-TiO₂ nanofiber membran üretimi (ATN1 ve ATN2): Ag-TiO₂ nanofiber membran üretimi, Adibzadeh vd. (2014) tarafından yapılan çalışmadan yararlanılarak ve bazı modifikasyonlar yapılarak gerçekleştirilmiştir (Adibzadeh *et al.* 2014). İlk olarak, TiO₂ çözeltisi hazırlanmıştır. Bunun için 3.6 mL tetra-n butil ortotitanat cam behere alınmış ve üzerine 100 mL etanol ve 2.4 mL dietanol amin ilave edilmiştir. Manyetik karıştırıcıda 1 saat karıştırıldıktan sonra üzerine 0.24 mL polietilen glikol damla damla ilave edilerek 1 saat daha karıştırılmıştır. Başka bir beherde ise 100 mL %99'luk etanol içerisinde 10 g PVP çözülmüştür. Toplam TiO₂ ve PVP miktarı 17 mL olacak şekilde bu iki çözelti karıştırılmıştır. Bir sonraki aşamada, hazırlanan çözelti karışımı içine 6 mL DMF içinde 0.34 g AgNO₃ (%2) çözümlenerek ilave edilmiştir (14 mL PVP + 3 mL TiO₂ + 0.34 g AgNO₃ (%2)). ATN1 ve ATN2 modifiye nanofiber membranlar aynı şekilde hazırlanmıştır. ATN1 için 0.22 µm PVDF destek tabakası, ATN2 için ise 0.45 µm PVDF destek tabakası kullanılmıştır. Hazırlanan bu çözelti karışımı 10 mL'lik şırıngaya çekilerek elektro lif çekimi düzeneğine yerleştirilmiştir. 0.1 mL/h sabit akış hızı ve 5 dk süre ile nanofiberler PVDF destek tabakaları üzerinde üretilmiştir.

2.3 Deney düzeneği

Elektro lif çekimi deneyleri, Süleyman Demirel Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Fizik Bölümü, Güneş Enerjisi Araştırma Laboratuvarında mevcut olan top syringe pump top-5300 model elektro lif çekimi cihazı ile yapılmıştır. Yüksek voltajlı güç kaynağı ise Gamma ES30 marka DC güç kaynağıdır.

2.4 Kullanılan cihazlar

2.4.1 Taramalı elektron mikroskobu (SEM)

Üretilen nanofiberlerin morfolojik özelliklerinin belirlenmesi için SEM kullanılmıştır. Tüm analizler FEI QUANTA FEG 250 model SEM cihazı ile gerçekleştirilmiştir. Malzemelerin yüzey morfolojilerinin incelenmesi yanında element analizi de Enerji Dağılımlı X-Işını Spektroskopisi (EDS) ile yapılmıştır. Hazırlanan modifiye membranların SEM ve EDS ölçümleri nanofiberlerin yoğun bir şekilde biriktiği 7.07 cm² çapa sahip olan membranların orta kısmından alınarak gerçekleştirilmiştir.

2.4.2 Atomik kuvvet mikroskobu (AFM)

Hazırlanan modifiye nanofiber membranların yüzey özellikleri, ez-AFM Nanomagnetics model AFM cihazı ile gerçekleştirilmiştir.

2.5 Antibakteriyel ölçümler için kullanılan malzemeler

Çalışmada kullanılan *E. coli* (25922), *S. aureus* (ATCC 25923) ve *P. aeruginosa* (ATCC 35032) test bakterileri Adnan Menderes Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Biyoloji Bölümü Mikrobiyoloji Anabilim Dalı'ndan temin edilmiştir. Yayma plak metodu deneyleri ise Afyon Kocatepe üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Gıda Mühendisliği bölümünde gerçekleştirilmiştir. Bakterilerin aktiveştirilmesi için Nutrient agar (Merck) ve antibakteriyel etki testlerinde de Caso Soy Broth (Merck) besiyerleri kullanılmıştır.

2.6 Antibakteriyel ölçümler için kullanılan metotlar

Hazırlanan modifiye nanofiberlerin antibakteriyel özellik gösterip göstermediğinin tespiti için Agar disk difüzyon metodu ve Yayma plak metodu olmak üzere iki metot denenmiştir.

2.6.1 Agar disk difüzyon metodu

Agar disk difüzyon metodu kullanılarak hazırlanan nanofiber membranların antibakteriyel özellikleri test edilmiştir. Agar disk difüzyon metodu, Biswas vd. (2014) tarafından yapılan çalışmadan yararlanılarak ve bazı modifikasyonlar yapılarak gerçekleştirilmiştir (Biswas *et al.* 2014).

Test edilecek mikroorganizma Miller Hinton agar üzerinde aktiveştirildikten sonra bir lop alınarak 5 mL Caso broth'a ekilmiştir. 37°C'de 180 rpm'de 0.5 McFarland standardına ulaşıncaya kadar inkübasyon yapılmıştır. %0.85 w/v NaCl ile $1-1.5 \times 10^7$ hücre içeren bakteri süspansiyonu hazırlanmıştır. Hazırlanan bakteri süspansiyonundan petri kaplarına 100 µL eklenerek drigalski spatülü yardımıyla Miller Hinton agar üzerine yayılmıştır. 15 dk agarın üzerinin kuruması beklenmiştir. Bu işlemin ardından, 6 mm çapında hazırlanmış membran agar üzerine yerleştirilmiştir. Bu işlemden sonra petri kapları düz bir şekilde 37°C'de 24 saat inkübe edilmiştir. Zon oluşturup oluşturmadıkları belirlenmiştir.

2.6.2 Yayma plak metodu

Staphylococcus aureus (ATCC 6538) bakterilerinin sayısı, yayma plak yöntemiyle Baird Parker agar kullanılarak yapılmıştır. Öncelikle analizlerde kullanılacak bakteri olan *Staphylococcus aureus* (ATCC 6538) bakterileri nutrient broth içerisinde 24 saat 37°C'de çoğaltılmıştır. Çoğaltılan mikroorganizmadan, her bir numune yüzeyine cm² de 106 kob/mL bakteri olacak şekilde aşılama yapıldıktan sonra steril pipet ile yüzeye homojen bir şekilde yayılmıştır. Numuneler deneme düzeyine uygun süre ve ortamlarda bekletildikten sonra her bir numuneden steril swap yardımı ile yüzeyden

örnekler alınmış ve swaplar içlerinde steril 10 mL ringer bulunan tüpler içerisine aktarılmıştır. Bu tüplerden seri dilüsyonlar hazırlandıktan sonra her dilüsyondan çift paralel olacak şekilde baired parker agara ekim yapılmış ve steril bir drigalski spatülü yardımı ile homojen bir şekilde yayılmıştır.

Analizlerde kullanılacak besiyeri otoklavda 121°C'de, 1 atmosfer basınç altında 20 dakika boyunca sterilize edildikten sonra oda sıcaklığına kadar soğutulmuştur. Bu şekilde her ekim yapılacak numune için 3'er adet karanlık, aydınlık ve UV ışıkta bakılmak üzere dilüsyon hazırlanmıştır. Besiyerinin numuneyi emmesi beklendikten sonra besiyerleri 24 saat 37°C'de etüvde inkubasyona bırakılmıştır. İnkubasyon sonrasında 0.5 mm'den daha büyük etrafı beyaz zonlu siyah renkli koloniler sayılarak örneklerin cm² sindeki bakteri sayısı Eşitlik (1)'e göre hesaplanmıştır (Nickerson and Sinskey 1974, Depkes 1989, Halkman ve Yücel 2005).

$$N = C/[Vx(n_1 + 0.1xn_2)xd] \quad (1)$$

Burada;

N: Örneğin 1 g ya da 1 mL'sindeki mikroorganizma sayısı

C: Sayımı yapılan tüm petri kaplarındaki koloni sayısının toplamı

V: Sayımı yapılan petri kaplarına aktarılan hacim (mL)

n₁: İlk seyreltiden yapılan sayımlarda sayım yapılan petri kabı adedi

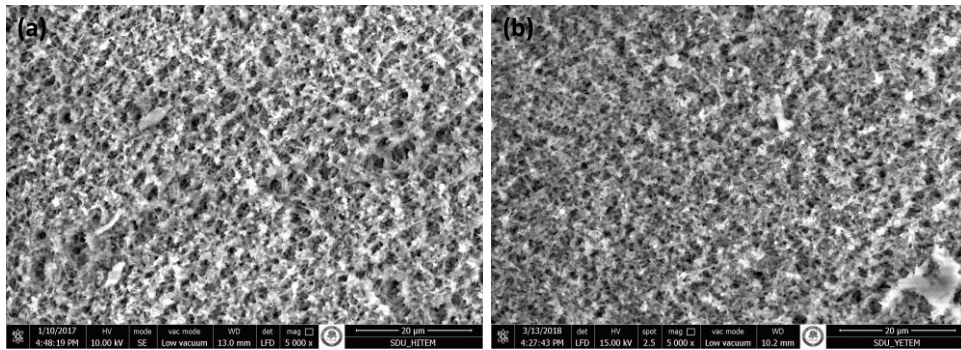
n₂: İkinci seyreltiden yapılan sayımlarda sayım yapılan petri kabı adedi

d: Sayımın yapıldığı ardışık iki seyreltiden daha konsantre olanın seyrelme oranı

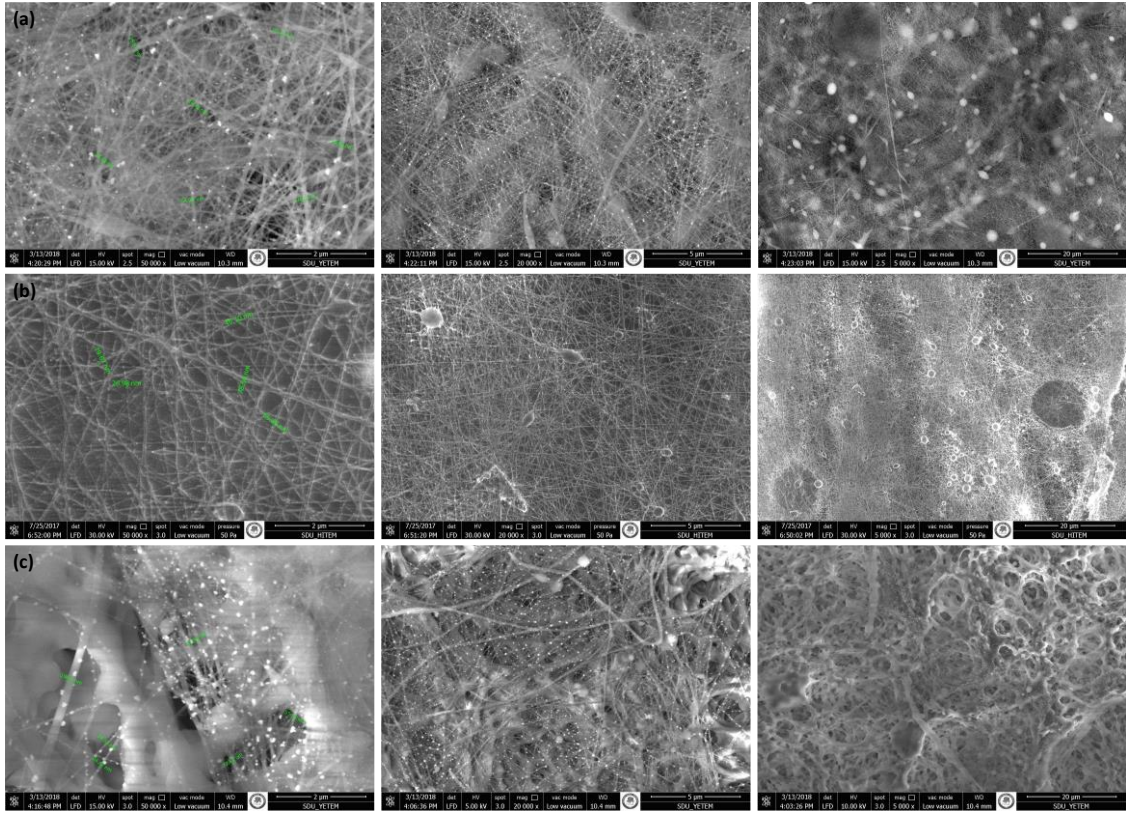
3. Bulgular

3.1 SEM ölçümleri

Orijinal PVDF destek tabakalarının SEM görüntüleri Şekil 1'de verilmiştir. Hazırlanan tüm modifiye nanofiber membranların (AKN2, ATN1, ATN2) SEM görüntüleri ise Şekil 2'de verilmiştir. SEM görüntülerinden görülebileceği gibi orijinal PVDF destek tabakalarına kıyasla diğer modifiye nanofiber membranların morfolojik yapıları farklıdır. Orijinal PVDF destek tabakalarında gözenekli bir yapı görülmektedir. AKN2, ATN1 ve ATN2 nanofiber membranlarda ise fiber yapılar net olarak gözlenmektedir. Şekil 2 (a-c)'de her üç nanofiber membran için verilen ve birinci SEM görüntülerinden elde edilen nanofiberlerin yarıçap değerleri görülmektedir.



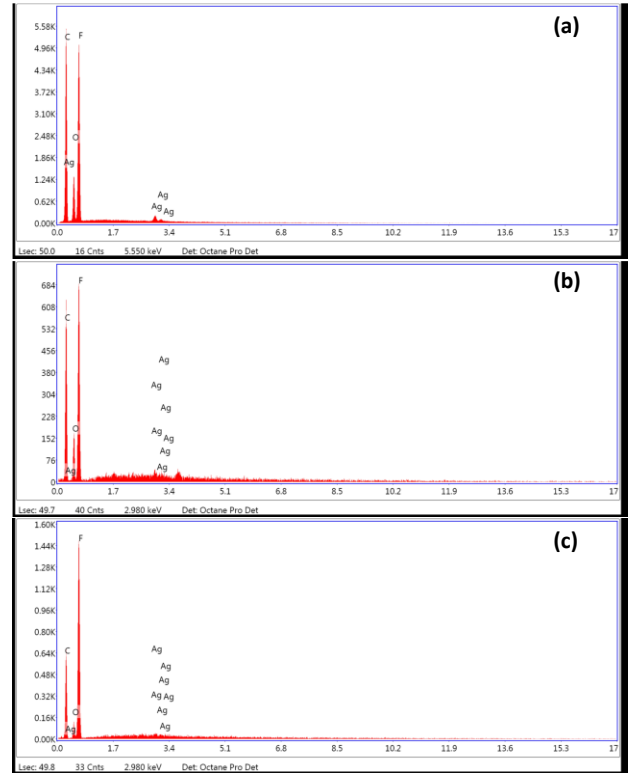
Şekil 1. Orijinal PVDF destek tabakalarının SEM görüntüleri (a) 0.22 µm Orijinal PVDF (b) 0.45 µm Orijinal PVDF



Şekil 2. Gümüş nitrat katkıli modifiye nanofiber membranların SEM görüntüleri (a) AKN2 (b) ATN1 (c) ATN2

3.2. EDS Ölçümleri

AKN2, ATN1 ve ATN2 modifiye nanofiber membranları için elde edilen SEM-EDS sonuçları Şekil 3 (a-c)' de ve Çizelge 3'te verilmiştir. Şekil 3'te nanofiber membranlara Ag iyonunun dahil edildiği görülmektedir. Çizelge 3'ten de görüldüğü gibi AKN2, ATN1 ve ATN2 modifiye nanofiber membranları için sırasıyla, yaklaşık olarak %2.20, % 0.38 ve %0.34 oranında Ag iyonu membran yapısına (ölçüm alınan alan kapsamında) dahil edilmiştir.



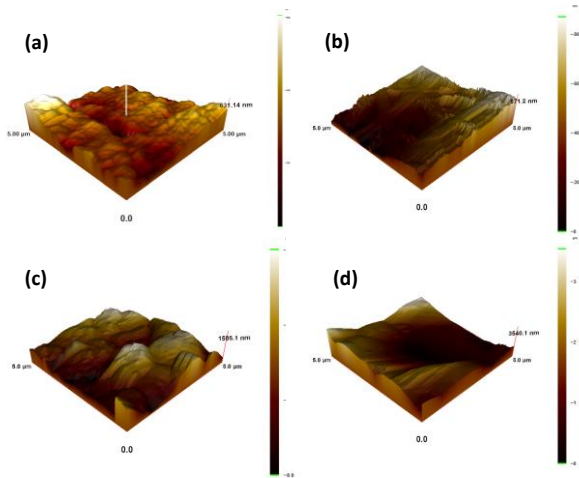
Şekil 3. Gümüş nitrat katkıli modifiye nanofiber membranların EDS spektrumu (a) AKN2 (b) ATN1 (c) ATN2

Çizelge 3. Hazırlanan nanofiber membranların atom miktarları

Membran Kodu	Element	Ağırlık %	Atomik %	Net Int.	Error %	Kratio	Z	R	A	F
AKN2	C K	47.16	58.23	505.38	6.64	0.2644	1.0606	0.9817	0.5287	0.0000
	O K	13.18	12.22	134.49	19.98	0.0363	1.0087	1.0007	10.2728	1.0000
	F K	37.46	29.25	586.98	8.41	0.1192	30.9353	1.0088	0.3403	1.0000
	Ag L	2.20	0.30	30.34	16.32	0.0168	0.6596	1.2409	1.1175	1.0379
ATN1	C K	47.99	58.37	60.38	8.65	0.2205	1.0459	0.9849	0.4392	1.0000
	O K	13.07	11.94	16.51	14.71	0.0199	1.0071	1.0046	0.1511	1.0000
	F K	38.56	29.65	78.75	10.76	0.0602	0.9385	1.0133	0.1664	1.0000
	Ag L	0.38	0.05	3.38	40.75	0.0038	0.7212	1.2886	1.3302	1.0536
ATN2	C K	42.88	53.85	64.93	8.97	0.1807	1.0560	0.9829	0.3991	1.0000
	O K	6.80	6.41	12.39	15.41	0.0114	1.0170	1.0027	0.1646	1.0000
	F K	49.98	39.69	173.55	9.64	0.1012	0.9477	1.0114	0.2137	1.0000
	Ag L	0.34	0.05	3.96	48.11	0.0034	0.7285	1.2870	1.3089	1.0514

3.3. AFM Ölçümleri

Orijinal PVDF destek tabakasının ve hazırlanan modifiye nanofiber membranların (AKN2, ATN1 ve ATN2) AFM görüntüleri Şekil 4' te verilmiştir. Şekil 4(a-d)'den de görüldüğü gibi orijinal PVDF destek tabakası ve AKN2, ATN1 ve ATN2 modifiye nanofiber membranların yüzey morfolojileri farklıdır. Orijinal PVDF'nin yüzeyinde yükseklikler ve çöküntüler bulunurken, AKN2, ATN1 ve ATN2 nanofiber membranlarının yüzeyi daha düz ve homojendir. Ayrıca çöküntülerde kaybolmuştur. Orijinal PVDF ye göre hazırlanan modifiye nanofiber membranların yüzeylerindeki bu çöküntülerin kaybolması nanofiber yapının oluştuğunun göstergelerinden biridir.



Şekil 4. Gümüş nitrat katkılı modifiye nanofiber membranların AFM görüntüleri (a) Orijinal PVDF destek tabakası, (b) AKN2, (c) ATN1, (d) ATN2.

3.4. Agar Disk Difüzyon ve Yayma Plak Ölçüm Sonuçları

AKN2, ATN1 ve ATN2 modifiye nanofiber membranlarının antibakteriyel özellikleri ilk olarak agar disk difüzyon metodu ile incelenmiştir. Hazırlanan modifiye nanofiber membranların *S. aureus*, *P. aeruginosa* ve *E. coli* bakterilerine karşı zon çapları ölçülmüştür. Çizelge 4'ten de görüldüğü gibi AKN2, ATN1 ve ATN2 membranlarının diğer bakterilere göre *S. aureus*'a karşı daha iyi antibakteriyel etki gösterdiği tespit edilmiştir. Bakteri sayımı (*S. aureus*) ise yayma plak metodu kullanılarak AKN2 ve ATN1 modifiye nanofiber membranlar için yapılmıştır. Sonuçlar Çizelge 5'te verilmiştir. Çizelge 5'ten de görüldüğü gibi AKN2 ve ATN1 membranların kullanıldığı ortamdaki bakteri sayımı karanlık, aydınlık ve UV de gerçekleştirilmiştir. Bu sonuçlara göre AKN2 modifiye nanofiber membranı eklenen bütün *S. aureus* bakterilerini yok ederken ATN1 membranı ise bu bakterilerin sayısını azaltmıştır.

AgNO₃ katkılı modifiye nanofiber membranların mikroorganizmalar üzerinde gösterdiği önerilen inhibitor mekanizması, bakteri hücre zarlarının negatif yüklü olması ve pozitif yüklü CS' in bu hücre zarları ile etkileşime geçerek bakterilerin hücre zarı geçirgenliğini etkileyebilmesi ve değiştirebilmesi şeklindedir. Bu durum, bakterilerin doğal bileşenlerine ve hücre zarlarına zarar vermekte ve

sonuçta bakterinin ölümüne yol açmaktadır (Xu *et al.* 2007).

Çizelge 4. Modifiye nanofiber membranların zon çapları

Membran kodu	<i>E. coli</i> 25922 Zon çapı mm (10^8 cfu mL ⁻¹ 1 cm ²)	<i>E. coli</i> 25922 Zon çapı mm (10^3 cfu mL ⁻¹ , 6.06 mm çap)	<i>S. aureus</i> ATCC 25923 Zon çapı mm (2.1×10^7 cfu mL ⁻¹ , 6.06 mm çap)	<i>P. aeruginosa</i> ATCC 35032 Zon çapı mm (10^7 cfu mL, 6.06 mm çap)
AKN2	2.81	Çok az	9	9
ATN1	3.16	-	10	7
ATN2	1.13	-	8	Çok az

Çizelge 5. AKN2 ve ATN1 membranlarının bakterisidal özellikleri

Eklenen Bakteri Sayısı	Bakteri Sayımı (kob (cm ²) ⁻¹)		
	Karanlık	UV	Aydınlık
AKN2	0	0	0
ATN1	9×10^2	1.1×10^2	1.4×10^3

4. Sonuç

Bu çalışmada, elektro lif çekimi yöntemi kullanılarak PVDF destek tabakası üzerine gümüş nitrat ilavesi ile modifiye nanofiber membranların hazırlanması amaçlanmıştır. Yapılan literatür taramaları sonucunda elektro lif çekimi yöntemi kullanılarak PVDF destek tabakası üzerine CS, TiO₂ ve AgNO₃ ilaveli nanofiber membran çalışmalarına bizim bilgimiz dahilinde rastlanılmamıştır. Bu çalışmada, elektro lif çekimi yöntemi kullanılarak PVDF destek tabakası üzerine gümüş nitrat ilavesi ile modifiye nanofiber membranlar hazırlanmış ve karakterize edilmiştir. Bu anlamda yeni tür nanofiber membranlar hazırlanmış ve antibakteriyel özellikleri incelenmiştir.

Hazırlanan modifiye nanofiber membranların morfolojisi SEM ile aydınlatılmış ve nanofiber yapının PVDF destek tabakası üzerinde oluştuğu gösterilmiştir. Nanofiber membranların elemental analizi ise EDS tekniği ile araştırılmış ve yaklaşık olarak %2.20, % 0.38 ve %0.34 oranlarında Ag iyonunun membran yapısına ilave edildiği görülmüştür. Membranların yüzeyine eklenen fonksiyonel grupların yoğunlukları ve yapının oluşturduğu pürüzlülük de AFM ile araştırılmıştır. Orijinal PVDF yüzeyinin yükselti ve çöküntülere

sahip bir yapıda olduğu görülmüştür. AKN2, ATN1 ve ATN2 nanofiber membranların yüzeyinde ise çöküntüler kaybolmuş ve daha düz, homojen bir yapı görülmüştür. Modifiye nanofiber membranların yüzeylerindeki çöküntülerin kaybolması, nanofiber yapının oluşmasından kaynaklanmaktadır.

Modifiye nanofiber membranların antibakteriyel özellikleri ilk olarak agar disk difüzyon metodu ile araştırılmıştır. Bakteri sayımı ise yayma plak metodu kullanılarak yapılmıştır. Deney sonuçları incelendiğinde, AKN2, ATN1 ve ATN2 nanofiber membranların özellikle *S. aureus* başta olmak üzere *E. coli* ve *P. aeruginosa* bakterilerine antibakteriyel etki gösterdiği tespit edilmiştir. Bu araştırmadan elde edilen bulgular *E. coli* (25922), *S. aureus* (ATCC 25923, ATCC 6538) ve *P. aeruginosa* (ATCC 35032)'a bağlı enfeksiyonlarda, çalışmamızda hazırlanan nanofiber membranların tedavi amaçlı kullanılabileceğini düşündürmektedir. Bunun yanısıra, hazırlanan modifiye nanofiber membranların biyoyuyluluk çalışmaları yapılarak, yara bandı, sargı bezi vb. medikal uygulamaları üzerine araştırmalar da yapılabilir.

Kaynaklar

- Abdelgawad, A.M., Hudson, S.M., Rojas, O.J., 2014. Antimicrobial wound dressing nanofiber mats from multicomponent (Chitosan/Silver-Nps/Polyvinyl Alcohol) systems. *Carbohydrate Polymers*, **100**, 166-178.
- Adibzadeh, S., Bazgir, S., Katbab, A.A., 2014. Fabrication and characterization of chitosan/poly(vinyl alcohol) electrospun nanofibrous membranes containing silver nanoparticles for antibacterial water filtration. *Iranian Polymer Journal*, **23**, 645-654.
- Au, H.T., Pham, L.N., Vu, T.H.T., Park, J.S., 2012. Fabrication of an antibacterial non-woven mat of a poly(lactic acid)/chitosan blend by electrospinning. *Macromolecular Research*, **20**, 51-58.
- Baştürk, E., 2012. Çapraz bağlı PVA/B nanofiberlerin elektrospin yöntemi ile hazırlanması ve karakterizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, Marmara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 132.
- Beypinar, F., 2014. Polietilenimin esaslı nanofiberlerin hazırlanması ve karbon dioksit gazı geçirgenliğinin incelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Marmara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 67.
- Biswas, C., Zuo, X., Chen, S.C., Schibeci, S.D., Forwood, J.K., Jolliffe, K.A., Sorrell, T.C., Djordjevic, J.T., 2014. Functional disruption of yeast metacaspase, Mca1, leads to miltefosine resistance and inability to mediate miltefosine-induced apoptotic effects. *Fungal Genetics and Biology*, **67**, 71-81.
- Burger, C., Hsiao, B.S., Chu, B., 2006. Nanofibrous materials and their applications. *Annual Review of Materials Research*, **36**, 333-368.
- Depkes, R.I., 1989. *Materia Medika Indonesia*, Jilid V. Jakarta: Departemen Kesehatan Republik Indonesia. Halaman, 549-553.
- Fabrega, J., Fawcett, S.R., Renshaw, J.C., Lead, J.R., 2009. Silver nanoparticle impact on bacterial growth: effect of pH, concentration, and organic matter. *Environmental Science & Technology*, **43**, 7285-7290.
- Fujihara, K., Huang, Z.M., Ramakrishna, S., Satknanantham, K., Hamada, H., 2003. Performance study of braided carbon/PEEK composite compression bone plates. *Biomaterials*, **24(15)**, 2661-2667.
- Gao, Y., Truong, Y.B., Zhu, Y., Kyratzis, I.L., 2014. Electrospun antibacterial nanofibers: production, activity, and in vivo applications. *Journal of Applied Polymer Science*, **131(18)**, 1-13.
- Gülbandılar, A., 2009. Kütahya yöresinde burun mukozasındaki Staphylococcus aureus taşıyıcılığının ve antibiyotik duyarlılığının araştırılması. *Dumlupınar Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi (Journal of Scientific Reports-A)*, **18**, 1-6.
- Halkman, B.D.H., Yücel, K.P., 2005. Gıdalarda Radyasyon Uygulamalarının Mikroorganizmalar Üzerine Etkileri, *Gıda*, **30(6)**, 409-416.
- Hang, A.T., Tae, B., Park, J.S., 2010. Non-woven mats of poly(vinyl alcohol)/chitosan blends containing silver nanoparticles: Fabrication and characterization. *Carbohydrate Polymers*, **82**, 472-479.
- Hong, H.F., Jeong, S., 2011. Effect of nano sized silver on electrospun nylon-6-fiber. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, **11(1)**, 372-376.
- Huang, Z.M., Zhang, Y.Z., Kotaki, M., Ramakrishna, S., 2003. A review on polymer nanofibers by electrospinning applications in nanocomposites. *Composites Science and Technology*, **63**, 2223- 2253.
- Ignatova, M., Rashkov, I., Manolova, N., 2013. Drug-loaded electrospun materials in wound-dressing applications and in local cancer treatment. *Expert Opinion on Drug Delivery*, **10**, 469- 483.
- Jia, Y.T., Gong, J., Gu, X.H., Kim, H.Y., Dong, J., Shen, X.Y., 2007. Fabrication and characterization of poly(vinyl alcohol)/chitosan blend nanofibers produced by electrospinning method. *Carbohydrate Polymers*, **67**, 403-409.
- Kwoun, S.J., Lec, R.M., Han, B., Ko, F.K., 2001. Polymer nanofiber thin films for biosensor applications. In: Proceedings of the IEEE 27th Annual Northeast Bioengineering Conference, 9– 10.
- Laurencin, C.T., Ambrosio, A.M.A., Borden, M.D., Cooper Jr, J.A., 1999. Tissue engineering: orthopedic applications. *Annual Review of Biomedical Engineering*, **1**, 19–46.
- Liang, D., Lu, Z., Yang, H., Gao, J., Chen, R., 2016. Novel asymmetric wettable AgNPs/Chitosan wound dressing: In Vitro and In Vivo evaluation. *ACS Applied Materials & Interfaces*, **8(6)**, 3958-3968.
- Lim, S.H., Hudson, S.M., 2003. Review of chitosan and its derivatives as antimicrobial agents and their uses as textile chemicals. *Journal of Macromolecular Science: Part C: Polymer Reviews*, **C43**, 223-269.
- Lu, P., Ding, B., 2008. Applications of electrospun fibers. *Recent Patents on Nanotechnology*, **2**, 169-182.

- Mahapatra, A., Garg, N., Nayak, B.P., Mishra, B.G., Hota, G., 2012. Studies on the synthesis of electrospun PAN-Ag composite nanofibers for antibacterial application. *Journal of Applied Polymer Science*, **124(2)**, 1178-1185.
- Nickerson, J.T., Sinskey, A.J., 1974. *Microbiology of Foods And Food Processing*, American Elsevier Publishing Co., Inc. New York, **18(4)**: 471.
- Ohkawa, K., Cha, D.I., Kim, H., Nishida, A., Yamamoto, H., 2004. Electrospinning of chitosan. *Macromolecular Rapid Communications*, **25**, 1600-1605.
- Omerovic, M., Müştak, H.K., Kaya, İ.B., 2017. *Escherichia coli* patotiplerinin virülens faktörleri. *Etlik Veteriner Mikrobiyoloji Dergisi*, **28(1)**, 1-6.
- Pokhrel, S., Yadav, P.N., Adhikari, R., 2015. Applications of chitin and chitosan in industry and medical science: A Review. *Nepal Academy of Science and Technology*, **16**, 99-104.
- Rinaudo, M., 2006. Chitin and chitosan: Properties and applications. *Progress in Polymer Science*, **31**, 603-632.
- Sırıken, B., Öz, V., 2017. *Pseudomonas aeruginosa*: özellikleri ve quorum sensing mekanizması. *Gıda ve Yem Bilimi Teknolojisi Dergisi*, **18**, 42-52.
- Teo, W.E., Ramakrishna, S., 2006. A Review on electrospinning design and nanofibre assemblies. *Nanotechnology*, **17**, R89-R106.
- Tian, L., Wang, P., Zhao, Z., Ji, J., 2013. Antimicrobial activity of electrospun poly(butylene succinate) fiber mats containing PVP-capped silver nanoparticles. *Applied Biochemistry and Biotechnology*, **171(7)**, 1890-1899.
- Tucker, N., Stanger, J.J., Staiger, M.P., Razzaq, H., Hofman, K., 2012. The history of the science and technology of electrospinning from 1600 to 1995. *Journal of Engineered Fibers and Fabrics*, **7**, 63-73.
- Xu, H., Ma, L., Shi, H., Gao, C., Han, C., 2007. Chitosan-hyaluronic acid hybrid film as a novel wound dressing: in vitro and in vivo studies. *Polymers for Advanced Technologies*, **18**, 869-875.
- Yuan, J., Geng, J., Xing, Z., Shen, J., Kang, I.K., Byun, H., 2010. Electrospinning of antibacterial poly(vinylidene fluoride) nanofibers containing silver nanoparticles. *Journal of Applied Polymer Science*, **116(2)**, 668-672.
- Zahedi, P., Rezaeian, I., Ranaei-Siadat S.O., Jafari, S.H., Supaphol, P., 2010. A Review on wound dressings with an emphasis on electrospun nanofibrous polymeric bandages. *Polymers for Advanced Technologies*, **21**, 77- 95.
- Zeytuncu, B., 2014. Elektrospinning tekniği ve UV ışımalarının eşzamanlı olarak uygulanması ile nanofiber membranların hazırlanması ve kıymetli metallerin adsorpsiyonunda uygulanması. Doktora Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 172.
- Zhang, Y.Z., Lim, C.T., Ramakrishna, S., Huang, Z.M., 2005. Recent development of polymer nanofibers for biomedical and biotechnological applications. *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, **16**, 933-946.
- Zhang, Y., Huang, X., Duan, B., Wu, L., Li, S., Yuan, X., 2007. Preparation of electrospun chitosan/poly(vinyl alcohol) membranes. *Colloid and Polymer Science*, **285**, 855-863.
- Zhang, W., Xing, M.M.Q., Maibach, H.I., 2010. Nanofibrous materials for wound care. *Cutaneous and Ocular Toxicology*, **29**, 143-152.
- Zhang, L., Bai, X., Tian, H., Zhong, L., Ma, C., Zhou, Y., Chen, S., Li, D., 2012. Synthesis of antibacterial film CTS/PVP/TiO₂/Ag for drinking water system. *Carbohydrate Polymers*, **89**, 1060-1066.

Zero-Divisor Graphs of Order-Decreasing Full Transformation Semigroups

Kemal TOKER^{1,*}, Zeynep EŞİDİR²

¹ Harran Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Matematik Bölümü, Şanlıurfa, TÜRKİYE.

² Harran Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Matematik Bölümü, Şanlıurfa, TÜRKİYE.

Corresponding author* e-posta: ktoker@harran.edu.tr

ORCID ID: <http://orcid.org/0000-0003-3696-1324>

zeynep_esidir@hotmail.com ORCID ID: <http://orcid.org/0000-0002-0862-8744>

Geliş Tarihi: 26.10.2021

Kabul Tarihi: 14.02.2022

Abstract

Keywords

Zero-divisor graph;
Order-decreasing
transformations;
Diameter; Clique
number

Let $n \in \mathbb{Z}^+$ and $X_n = \{1, 2, \dots, n\}$ be a finite set. Let D_n be the order-decreasing full transformation semigroup on X_n . In this paper, we find the left zero-divisors, the right zero-divisors and two sided zero-divisors of D_n . Moreover, for $n \geq 4$ we define an undirected graph $\Gamma(D_n)$ whose vertices are two-sided zero divisors of D_n excluding the zero element θ of D_n . In the graph, distinct two vertices α and β are adjacent if and only if $\alpha\beta = \theta = \beta\alpha$. In this paper, we prove that $\Gamma(D_n)$ is a connected graph, and we find diameter, girth, the degrees of all vertices, the maximum degree and the minimum degree in $\Gamma(D_n)$. Moreover, we give lower bounds for clique number and chromatic number of $\Gamma(D_n)$.

Sıra Azaltan Dönüşüm Yarıgruplarının Sıfır-Bölen Çizgesi

Öz

Anahtar kelimeler

Sıfır-bölen çizge; Sıra azaltan dönüşümler; Çap; Klik sayısı

$n \in \mathbb{Z}^+$ olmak üzere $X_n = \{1, 2, \dots, n\}$ sonlu bir küme olsun. X_n üzerindeki tüm sıra azaltan dönüşümlerin yarı grubu D_n olsun. Bu çalışmada D_n yarı grubunun sol sıfır bölenleri, sağ sıfır bölenleri ve iki-yönlü sıfır bölenleri bulunmuştur. Ayrıca, $n \geq 4$ için köşeleri D_n yarı grubunun sıfır elemanı θ dışındaki iki-yönlü sıfır bölenleri olmak üzere $\Gamma(D_n)$ yönsüz çizgesi tanımlanmıştır. Bu çizgede α ve β farklı köşeler olmak üzere bu iki köşenin çizgede bir kenar oluşturması için gerek ve yeter koşul $\alpha\beta = \theta = \beta\alpha$ olmasıdır. Bu çalışmada $\Gamma(D_n)$ çizgesinin bağlantılı olduğu ispatlanmış olup, çizgenin çapı, çizgedeki en kısa devir uzunluğu, tüm köşelerin dereceleri, en büyük derece ve en küçük derece bulunmuştur. Ayrıca, $\Gamma(D_n)$ çizgesinde klik ve kromatik sayıları için bir alt sınır bulunmuştur.

© Afyon Kocatepe Üniversitesi

1. Introduction and Definitions

The zero-divisor graphs were first defined on commutative rings by Beck (Beck 1988). The zero element of ring is a vertex in the zero-divisor graph within Beck's definition, then the standart zero-divisor graphs on commutative rings were defined by Anderson and Livingston (Anderson and Livingston 1999). Let R be a commutative ring and $Z(R)$ be the set of zero-divisor elements of R . The zero-divisor graph of R is defined by the vertex set $Z(R) \setminus \{0\}$ and distinct two vertices α and β are adjacent if and only if $\alpha\beta = 0$. The zero-divisor

graph of R is denoted by $\Gamma(R)$. DeMeyer *et al.* have considered this definition on commutative semigroups, they found some basic properties of zero-divisor graphs of commutative semigroups (DeMeyer *et al.* 2002, DeMeyer *et al.* 2005). There are some papers about zero-divisor graphs of some special classes of commutative semigroups (Das *et al.* 2013, Toker 2016). Redmond defined some zero-divisor graphs for the noncommutative rings (Redmond 2002). Let R be a noncommutative ring and $Z_T(R)$ be the set of two-sided zero-divisor elements of R . Then zero-divisor graph of R is defined by the vertex set $Z_T(R) \setminus \{0\}$ and distinct two vertices α and β are adjacent if and only if $\alpha\beta =$

$0 = \beta\alpha$. The zero-divisor graph of R is denoted by $\Gamma(R)$. If R is a noncommutative ring, then $\Gamma(R)$ does not need to be connected graph. Moreover, these definitions can be considered on noncommutative semigroups. Let S be a semigroup with 0 (zero), $S^* = S \setminus \{0\}$ and

$$T(S) = \{z \in S \mid zx = 0 = yz \text{ for some } x, y \in S^*\}.$$

If $T(S) \setminus \{0\} \neq \emptyset$, then we similarly define the (undirected) zero-divisor graph $\Gamma(S)$ whose the set of vertices is $T(S) \setminus \{0\}$ and distinct two vertices x and y are adjacent by an edge if and only if $xy = 0 = yx$ for some $x, y \in T(S) \setminus \{0\}$.

Recently, some properties of zero-divisor graphs of Catalan monoid and zero-divisor graphs of partial transformation semigroups researched (Toker 2021, Toker 2021). In this paper, our aim is research of zero-divisor graphs of order-decreasing transformation semigroups. Let $n \in \mathbb{Z}^+$ and $X_n = \{1, 2, \dots, n\}$ be a finite set. Let T_n and D_n be the full transformation semigroup on X_n , order-decreasing full transformation semigroup on X_n , respectively. Then,

$$D_n = \{\alpha \in T_n \mid (\forall x \in X_n) x\alpha \leq x\}.$$

D_n is a noncommutative semigroup for $n \geq 3$ and it is also a monoid. Let 1_{D_n} be the identity element of D_n . Then $x1_{D_n} = x$ for all $x \in X_n$. Umar studied some algebraic properties of $D_n \setminus \{1_{D_n}\}$ (Umar 1992).

It is clear that $|D_n| = n!$ and $1\alpha = 1$ for all $\alpha \in D_n$. Let $\theta \in D_n$ such that $x\theta = 1$ for all $x \in X_n$. Then we have $\alpha\theta = \theta\alpha = \theta$ for all $\alpha \in D_n$, so θ is the zero element of D_n . Throughout the paper, the zero element of D_n is denoted by θ . Let $D_n^* = D_n \setminus \{\theta\}$ for $n \geq 2$. We define the following sets

$$L = L(D_n) = \{\alpha \in D_n \mid \alpha\beta = \theta \text{ for some } \beta \in D_n^*\},$$

$$R = R(D_n) = \{\alpha \in D_n \mid \beta\alpha = \theta \text{ for some } \beta \in D_n^*\},$$

$$T = T(D_n) = \{\alpha \in D_n \mid \alpha\beta = \gamma\alpha = \theta \text{ for some } \gamma, \beta \in D_n^*\}$$

which are called the set of left zero-divisors, right zero-divisors and two-sided zero-divisors of D_n . Then it is clear that $T = L \cap R$.

For semigroup terminology see (Howie 1995) and graph theory terminology see (Thulasiraman *et al.* 2015).

2. Preliminaries

In this section, we find the set of left zero-divisors, right zero-divisors and two sided zero-divisors of D_n , and then we find their numbers.

Lemma 2.1 Let $n \geq 2$. If $\alpha, \beta \in D_n$, then $\alpha\beta = \theta$ if and only if $\text{Im}(\alpha) \subseteq 1\beta^{-1}$. In particular, $\alpha^2 = \theta$ if and only if $\text{Im}(\alpha) \subseteq 1\alpha^{-1}$.

Proof: Let $\alpha, \beta \in D_n$. If $\alpha\beta = \theta$, then we have $x(\alpha\beta) = (x\alpha)\beta = x\theta = 1$ for all $x \in X_n$. So we have $y\beta = 1$ for all $y \in \text{Im}(\alpha)$. It follows that $\text{Im}(\alpha) \subseteq 1\beta^{-1}$. If $\text{Im}(\alpha) \subseteq 1\beta^{-1}$, then we have $x(\alpha\beta) = (x\alpha)\beta = 1$ for all $x \in X_n$, it follows that $\alpha\beta = \theta$.

Lemma 2.2 For $n \geq 2$, let L be the set of left zero-divisors of D_n and R be the set of right zero-divisors of D_n . Then, $L = D_n \setminus \{1_{D_n}\}$, $R = \{\alpha \in D_n \mid |1\alpha^{-1}| \geq 2\}$. Moreover, $|L| = n! - 1$ and $|R| = n! - (n - 1)!$.

Proof: Let $n \geq 2$. Let L be the set of left zero-divisors of D_n and $\alpha \in D_n \setminus \{1_{D_n}\}$. Then we have $\text{Im}(\alpha) \neq X_n$ from the definition of D_n . Let $\beta \in T_n$ such that $x\beta = 1$ for all $x \in \text{Im}(\alpha)$ and $y\beta = 2$ for all $y \in X_n \setminus \text{Im}(\alpha)$. Then we have $\beta \in D_n^*$ and $\alpha\beta = \theta$. Thus, α is a left zero-divisor of D_n . If $\alpha = 1_{D_n}$ and $\alpha\beta = \theta$ for any $\beta \in D_n$, then $\beta = \theta$ since $\text{Im}(\alpha) = X_n$ and by Lemma 2.1. Thus, 1_{D_n} is not a left zero-divisor of D_n . So $L = D_n \setminus \{1_{D_n}\}$ and it is clear that

$|L| = n! - 1$. Let R be the set of right zero-divisors of D_n and $\alpha \in \{\alpha \in D_n \mid |1\alpha^{-1}| \geq 2\}$. Then we have $t\alpha = 1$ for some $t \in X_n \setminus \{1\}$. Let $\beta \in T_n$ such that $x\beta = 1$ for all $x < t$ and $x\beta = t$ for all $x \geq t$. So $\beta \in D_n^*$ and $\beta\alpha = \theta$. Thus, α is a right zero-divisor of D_n . If $\alpha \in D_n$ and $\alpha \notin \{\alpha \in D_n \mid |1\alpha^{-1}| \geq 2\}$, then we have $x\alpha \neq 1$ for all $x \geq 2$ and $1\alpha^{-1} = \{1\}$. Let $\beta\alpha = \theta$ for any $\beta \in D_n$. Then we have $\text{Im}(\beta) = \{1\}$ by Lemma 2.1 and so $\beta = \theta$. If $\alpha \in D_n$ and $\alpha \notin \{\alpha \in D_n \mid |1\alpha^{-1}| \geq 2\}$, then α is not a right zero-divisor of D_n . So $R = \{\alpha \in D_n \mid |1\alpha^{-1}| \geq 2\}$. Let

$$B = \{\alpha \in D_n \mid |1\alpha^{-1}| = 1\}$$

$$= \{\alpha \in D_n \mid 1\alpha^{-1} = \{1\}\}.$$

It is clear that $|B| = (n - 1)!$. Moreover, $R \cup B = D_n$ and $R \cap B = \emptyset$. So we have $|R| = |D_n| - |B| = n! - (n - 1)!$.

We have the following corollary since $T = L \cap R$ and $R \subseteq L$.

Corollary 2.3 For $n \geq 2$, let T be the set of (two-sided) zero-divisors of D_n . Then $T = L \cap R = R$. So $|T| = n! - (n - 1)!$.

3. Results and Discussions

Let $G = (V(G), E(G))$ be an undirected graph where $V(G)$ denotes the vertex set of G and $E(G)$ denotes the edge set of G . A graph whose edge set is empty set is called as a null graph. If G does not have any loops and multiple edges, then G is called a simple graph. We consider simple graphs for the following definitions. If $u, v \in V(G)$ and there is a path from u to v , then it is said u and v are connected vertices in G . If all vertices are connected in G , then G is called a connected graph, otherwise G is called a disconnected graph. A simple graph is called complete graph if every pair of distinct vertices is connected by an edge. The complete graph on n vertices is denoted by K_n . Now we give some examples about those definitions.

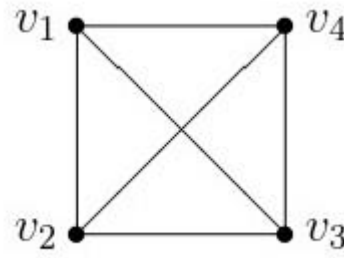


Figure 1. (Complete graph with 4 vertices) K_4 .

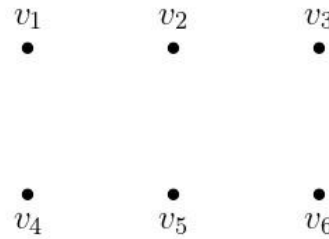


Figure 2. Null graph with 6 vertices.

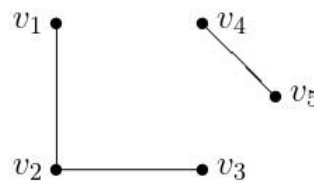


Figure 3. (Disconnected graph) G .

v_1 and v_2 are adjacent and connected vertices in G , v_1 and v_3 are not adjacent vertices but they are connected vertices since there is a path from v_1 to v_3 . There is not any path from v_1 to v_4 , so G is a disconnected graph.

Let $u, v \in V(G)$, the length of the shortest path between u and v is denoted by $d_G(u, v)$. The diameter of G is denoted by $\text{diam}(G)$ and defined by

$$\text{diam}(G) = \max\{d_G(u, v) \mid u, v \in V(G)\}.$$

The degree of a vertex $v \in V(G)$ is denoted by $\text{deg}_G(v)$ and defined as the number of adjacent vertices to v in G . Among all the vertex degrees in G , the maximum degree in G is denoted by $\Delta(G)$ and the minimum degree in G is denoted by $\delta(G)$.

The length of the shortest cycle in G is called girth of G and it is denoted by $gr(G)$. If G does not have any cycles, then its girth is defined to be infinity. Let C be the nonempty subset of $V(G)$. If u and v are adjacent vertices for all $u, v \in C$ in G , then C is called a clique. The number of vertices in any maximal clique in G is called clique number of G , it is denoted by $\omega(G)$. The chromatic number of G is defined by the number of the minimum number of colours required to colour all the vertices of G with the rule no two adjacent vertices have the same colour, and it is denoted by $\chi(G)$.

Let $I \subseteq V(G)$. If G' be a subgraph of G which has vertex set I and edge set consists of all of the edges in $E(G)$ that have both endpoints in I , then G' is called (vertex) induced subgraph of G .

In this section, we prove that $\Gamma(D_n)$ is a connected graph for $n \geq 4$. We find diameter, girth, the vertex degrees, the maximum degree, the minimum degree and we give lower bounds for clique number and chromatic number of $\Gamma(D_n)$ for $n \geq 4$. In this paper, we use Γ instead of $\Gamma(D_n)$. Let $T^* = T \setminus \{\theta\}$. Then we have $T^* = V(\Gamma)$ and

$$|T^*| = [n! - (n - 1)!] - 1.$$

Let $\alpha, \beta \in V(\Gamma)$. α and β are adjacent vertices if and only if $Im(\alpha) \subseteq 1\beta^{-1}$ and $Im(\beta) \subseteq 1\alpha^{-1}$ by Lemma 2.1.

Lemma 3.1 Γ is a connected graph for $n \geq 4$.

Proof: Let $n \geq 4$. Let $\bar{\alpha} \in T_n$ such that $x\bar{\alpha} = 1$ for $1 \leq x \leq n - 1$ and $n\bar{\alpha} = 2$. So

$$\bar{\alpha} = \begin{pmatrix} 1 & 2 & \dots & n-1 & n \\ 1 & 1 & \dots & 1 & 2 \end{pmatrix}.$$

Then $\bar{\alpha} \in V(\Gamma)$. Let $\beta \in V(\Gamma) \setminus \{\bar{\alpha}\}$, we will show that there is a path from β to $\bar{\alpha}$ in Γ .

Case 1: If $\beta \in V(\Gamma) \setminus \{\bar{\alpha}\}$ such that $2\beta = 1$ and $n\beta \neq n$, then $\bar{\alpha}$ and β are adjacent vertices in Γ by Lemma 2.1.

Case 2: Let $\beta \in V(\Gamma) \setminus \{\bar{\alpha}\}$ such that $2\beta = 2$ and $n\beta \neq n$. If there exists $t \in X_n$ such that $2 < t < n$ and $t\beta = 1$, then there exists $\gamma \in T_n$ such that $x\gamma = 1$ for $1 \leq x \leq n - 1$ and $n\gamma = t$. So $\gamma \in V(\Gamma)$ and there is a path in Γ such that $\beta - \gamma - \bar{\alpha}$ by Lemma 2.1. Othercase, we have $2\beta = 2$, $n\beta = 1$ and $t\beta \neq 1$ for $2 \leq t \leq n - 1$ since $|1\beta^{-1}| \geq 2$. There exists $\rho \in T_n$ such that $x\rho = 1$ for $1 \leq x \leq n - 1$ and $n\rho = n$, $\eta \in T_n$ such that $3\eta = 2$ and $x\eta = 1$ for $x \in X_n \setminus \{3\}$. Then there is a path in Γ such that $\beta - \rho - \eta - \bar{\alpha}$ by Lemma 2.1.

Case 3: Let $\beta \in V(\Gamma) \setminus \{\bar{\alpha}\}$ such that $2\beta = 1$ and $n\beta = n$. Then there exists $k \in X_n$ such that $1 < k < n$ and $k \notin Im(\beta)$. Let $\lambda \in T_n$ such that $k\lambda = 2$ and $x\lambda = 1$ for all $x \in X_n \setminus \{k\}$, $\tau \in T_n$ such that $3\tau = 3$ and $x\tau = 1$ for all $x \in X_n \setminus \{3\}$. Then we have $\lambda, \tau \in V(\Gamma)$. If $k \neq 2$, then there is a path in Γ such that $\beta - \lambda - \bar{\alpha}$ by Lemma 2.1. If $k = 2$, then there is a path in Γ such that $\beta - \lambda - \tau - \bar{\alpha}$ by Lemma 2.1.

Case 4: Let $\beta \in V(\Gamma) \setminus \{\bar{\alpha}\}$ such that $2\beta = 2$ and $n\beta = n$. Let $A = \{x \in X_n \setminus \{1\} | x\beta = 1\}$ and $B = \{x \in X_n | x \notin Im(\beta)\}$. Then it is clear that $A \neq \emptyset$, $B \neq \emptyset$, $2 \notin A$ and $n \notin B$. Let $k = \min A$ and $t = \max B$. We have $k \neq n$ and $t \neq 2$. Moreover, we have $t \geq k$ from definition of D_n . Let $\mu \in T_n$ such that $t\mu = k$ and $x\mu = 1$ for all $x \in X_n \setminus \{t\}$. Then $\mu \in V(\Gamma)$ and there is a path in Γ such that $\beta - \mu - \bar{\alpha}$ by Lemma 2.1.

Thus, Γ is a connected graph for $n \geq 4$.

Lemma 3.2 $diam(\Gamma) = 4$ for $n \geq 4$.

Proof: For $n \geq 4$, let $\alpha, \beta \in V(\Gamma)$ and α, β be different vertices. First of all, we will show that $d_\Gamma(\alpha, \beta) \leq 4$. If α and β are adjacent vertices in Γ , then $d_\Gamma(\alpha, \beta) = 1$. Suppose that α and β are not adjacent vertices in Γ . Let

$$A = \{x \in X_n \setminus \{1\} | x\alpha = 1\},$$

$$B = \{x \in X_n | x \notin Im(\alpha)\},$$

$$C = \{x \in X_n \setminus \{1\} | x\beta = 1\},$$

$$D = \{x \in X_n | x \notin Im(\beta)\}.$$

Let $k_1 = \min A$, $t_1 = \max B$, $k_2 = \min C$ and $t_2 = \max D$. Let $\gamma \in T_n$ such that $t_1\gamma = k_1$ and $x\gamma = 1$ for all $x \in X_n \setminus \{t_1\}$. Let $\rho \in T_n$ such that $t_2\rho = k_2$ and $x\rho = 1$ for all $x \in X_n \setminus \{t_2\}$. We have $t_1 \geq k_1$, $t_2 \geq k_2$ and it is clear that $\gamma, \rho \in V(\Gamma)$. Moreover, α and γ are adjacent vertices in Γ , similarly β and ρ are adjacent vertices in Γ by Lemma 2.1. If $k_1 \neq t_2$ and $k_2 \neq t_1$ then γ and ρ are adjacent vertices in Γ by Lemma 2.1 and so $d_\Gamma(\alpha, \beta) \leq 3$. Let $k_1 = t_2$. Then we have $k_1 \geq k_2$ since $t_2 \geq k_2$. If $t_1 = k_1 = k_2$, then $\rho = \gamma$ and so $d_\Gamma(\alpha, \beta) \leq 2$. If $t_1 > k_1 = k_2$, then there exists $r \in X_n \setminus \{1, t_1, k_1\}$ since $n \geq 4$. Let $\lambda \in T_n$ such that $r\lambda = r$ and $x\lambda = 1$ for all $x \in X_n \setminus \{r\}$. Then $\lambda \in V(\Gamma)$ and there is a path in Γ such that $\alpha - \gamma - \lambda - \rho - \beta$ by Lemma 2.1 and so $d_\Gamma(\alpha, \beta) \leq 4$. If $t_1 = k_1 > k_2$, then there exists $r \in X_n \setminus \{1, k_1, k_2\}$ since $n \geq 4$. Let $\mu \in T_n$ such that $r\mu = r$ and $x\mu = 1$ for all $x \in X_n \setminus \{r\}$. Then $\mu \in V(\Gamma)$ and there is a path in Γ such that $\alpha - \gamma - \mu - \rho - \beta$ by Lemma 2.1 and so $d_\Gamma(\alpha, \beta) \leq 4$. Let $t_1 > k_1 > k_2$ and $\eta \in T_n$ such that $t_1\eta = k_2$ and $x\eta = 1$ for all $x \in X_n \setminus \{t_1\}$. Then $\eta \in V(\Gamma)$ and there is a path in Γ such that $\alpha - \gamma - \eta - \rho - \beta$ by Lemma 2.1 and so $d_\Gamma(\alpha, \beta) \leq 4$. If $t_1 = k_2$, then we have similar case. So if $\alpha, \beta \in V(\Gamma)$, then $d_\Gamma(\alpha, \beta) \leq 4$. Let $\alpha_1 \in T_n$ such that $3\alpha_1 = 1$ and $x\alpha_1 = x$ for all $x \in X_n \setminus \{3\}$, $\alpha_2 \in T_n$ such that $1\alpha_2 = 2\alpha_2 = 1$, $3\alpha_2 = 2$ and $x\alpha_2 = x$ for all $x \geq 4$. Then $\alpha_1, \alpha_2 \in V(\Gamma)$. Moreover, α_1 and α_2 are different vertices and they are not adjacent vertices in Γ . α_1 has only one adjacent vertex which is $\mu_1 \in V(\Gamma)$, $3\mu_1 = 3$ and $x\mu_1 = 1$ for all $x \in X_n \setminus \{3\}$, similarly α_2 has only one adjacent vertex which is $\mu_2 \in V(\Gamma)$, $3\mu_2 = 2$ and $x\mu_2 = 1$ for all $x \in X_n \setminus \{3\}$. Furthermore, μ_1 and μ_2 are not adjacent vertices and so $d_\Gamma(\alpha_1, \alpha_2) = 4$. Thus, $\text{diam}(\Gamma) = 4$ for $n \geq 4$.

Notice that if S is a commutative semigroup with zero, then $\Gamma(S)$ is a connected graph and $\text{diam}(\Gamma(S)) \leq 3$ (Demeyer *et al.* 2002). However, these results may not be correct in noncommutative semigroups. So we have showed that $\Gamma(D_n)$ is a connected graph for $n \geq 4$. Moreover, we have proved that $\text{diam}(\Gamma(D_n)) = 4$ for $n \geq 4$.

Lemma 3.3 $\text{gr}(\Gamma) = 3$ for $n \geq 4$.

Proof: It is clear that $\text{gr}(\Gamma) \geq 3$ since Γ is a simple graph for $n \geq 4$. Let $n \geq 4$ and $\alpha, \beta, \gamma \in V(\Gamma)$ such that $2\alpha = 2$, $x\alpha = 1$ for all $x \in X_n \setminus \{2\}$, $3\beta = 3$, $y\beta = 1$ for all $y \in X_n \setminus \{3\}$, $4\gamma = 4$, $z\gamma = 1$ for all $z \in X_n \setminus \{4\}$. Then there exists a cycle in Γ which is $\alpha - \beta - \gamma - \alpha$. So $\text{gr}(\Gamma) = 3$ for $n \geq 4$.

To find vertex degree of any vertex in Γ , we will define functions associate with vertices. Let $\alpha \in V(\Gamma)$, $A = X_n \setminus \text{Im}(\alpha) = \{a_1, a_2, \dots, a_k\}$, $1\alpha^{-1} = \{1 = b_1, b_2, \dots, b_r\}$ with $1 = b_1 < b_2 < \dots < b_r$. If $a_i \in A$, then $a_i \geq b_r$ or there exists $j \in \{1, 2, \dots, n-1\}$ and $b_j \leq a_i < b_{j+1}$. Let $f_\alpha: X_n \rightarrow X_n$ such that

$$(x)f_\alpha = \begin{cases} 1, & \text{if } x \in \text{Im}(\alpha) \\ j, & \text{if } x \notin \text{Im}(\alpha) \text{ and } b_j \leq x = a_i < b_{j+1} \\ r, & \text{if } x \notin \text{Im}(\alpha) \text{ and } x = a_i \geq b_r. \end{cases}$$

Theorem 3.4 Let $n \geq 4$ and $\alpha \in V(\Gamma)$, $A = X_n \setminus \text{Im}(\alpha) = \{a_1, a_2, \dots, a_k\}$, $1\alpha^{-1} = \{1 = b_1, b_2, \dots, b_r\}$ with $1 = b_1 < b_2 < \dots < b_r$. Then

$$\text{deg}_\Gamma(\alpha) = \begin{cases} \left(\prod_{i=1}^n if_\alpha \right) - 1, & \text{if } \text{Im}(\alpha) \not\subseteq 1\alpha^{-1} \\ \left(\prod_{i=1}^n if_\alpha \right) - 2, & \text{if } \text{Im}(\alpha) \subseteq 1\alpha^{-1}. \end{cases}$$

Proof: Let $n \geq 4$ and $\alpha \in V(\Gamma)$, $A = X_n \setminus \text{Im}(\alpha) = \{a_1, a_2, \dots, a_k\}$, $1\alpha^{-1} = \{1 = b_1, b_2, \dots, b_r\}$ with $1 = b_1 < b_2 < \dots < b_r$. Let $\beta \in V(\Gamma)$, α and β be the adjacent vertices in Γ . If $\text{Im}(\alpha) \not\subseteq 1\alpha^{-1}$, then $\alpha^2 \neq \theta$ by Lemma 2.1. We have $x\beta = 1$ for all $x \in \text{Im}(\alpha)$, thus $|1\beta^{-1}| \geq 2$. If $x \notin \text{Im}(\alpha)$, then $x\beta \in 1\alpha^{-1}$ and $x\beta \leq x$. If $x \notin \text{Im}(\alpha)$, then $x = a_i$ for $1 \leq i \leq k$. So, it is clear that we have $(a_i)f_\alpha$ different choices for $x\beta$ where $x \notin \text{Im}(\alpha)$. However, we have $\beta \in T$ with those choices. If we take $x\beta = 1$ for all $x \notin \text{Im}(\alpha)$, then $\beta = \theta$. So, if $\text{Im}(\alpha) \not\subseteq 1\alpha^{-1}$, then $\text{deg}_\Gamma(\alpha) = (\prod_{i=1}^n if_\alpha) - 1$. If $\text{Im}(\alpha) \subseteq 1\alpha^{-1}$, then we have $\alpha^2 = \theta$ by Lemma 2.1. Moreover, we have

similar proof for this case. So, if $\text{Im}(\alpha) \subseteq 1\alpha^{-1}$, then $\text{deg}_\Gamma(\alpha) = (\prod_{i=1}^n if_\alpha) - 2$ since $\alpha^2 = \theta$.

Let $n \geq 4$ and $\alpha \in V(\Gamma)$, $A = X_n \setminus \text{Im}(\alpha) = \{a_1, a_2, \dots, a_k\}$, $1\alpha^{-1} = \{1 = b_1, b_2, \dots, b_r\}$ with $1 = b_1 < b_2 < \dots < b_r$. We have $|A| \leq n - 2$ since $|\text{Im}(\alpha)| \geq 2$, moreover we have $2 \leq r \leq n - 1$ since $\alpha \in T^*$. So, $if_\alpha \leq i$ for $1 \leq i \leq n - 1$ and $nf_\alpha \leq n - 1$ since $r \leq n - 1$ and the definition of f . It can be $if_\alpha \neq 1$ at most $n - 2$ different elements in X_n since $|\text{Im}(\alpha)| \geq 2$. Thus, for the maximum degree we take $1f_\alpha = 1$, $2f_\alpha = 1$, $if_\alpha = i$ for $3 \leq i \leq n - 1$ and $nf_\alpha = n - 1$. In this case, we have

$$\alpha = \begin{pmatrix} 1 & 2 & \dots & n-1 & n \\ 1 & 1 & \dots & 1 & 2 \end{pmatrix},$$

$$\alpha^2 = \theta \text{ and so } \text{deg}_\Gamma(\alpha) = \left(\frac{(n-1)!}{2} \cdot (n-1)\right) - 2.$$

Moreover, it is clear that

$$\left(\frac{(n-1)!}{2} \cdot (n-1)\right) - 2 > \left(\frac{(n-1)!}{k} \cdot (n-1)\right) - 1$$

for $n \geq 4$ and $k \geq 3$. Thus, α is the unique vertex which has maximum degree in Γ . Let

$$\beta = \begin{pmatrix} 1 & 2 & \dots & n-1 & n \\ 1 & 2 & \dots & n-1 & 1 \end{pmatrix},$$

then $\text{deg}_\Gamma(\beta) = 1$. So we have the following corollary.

Corollary 3.5 If $n \geq 4$, then

$$\Delta(\Gamma) = \left(\frac{(n-1)!}{2} \cdot (n-1)\right) - 2$$

and $\delta(\Gamma) = 1$.

Theorem 3.6 For $n \geq 4$, $\omega(\Gamma) \geq r^{n-r} - 1$ for $2 \leq r \leq n - 1$.

Proof: Let $n \geq 4$ and $X_r = \{1, 2, \dots, r\}$ for $2 \leq r \leq n - 1$. Let

$$A = \{\alpha \in V(\Gamma) | 1\alpha^{-1} \supseteq X_r \text{ and } \text{Im}(\alpha) \subseteq X_r\}.$$

If $\alpha \in A$, then we have $\text{Im}(\alpha) \subseteq X_r \subseteq 1\alpha^{-1}$. Let $\alpha, \beta \in A$ and $\alpha \neq \beta$. Then we have $\text{Im}(\alpha) \subseteq X_r \subseteq 1\beta^{-1}$ and $\text{Im}(\beta) \subseteq X_r \subseteq 1\alpha^{-1}$ and so α and β are adjacent vertices in Γ . If G be an induced subgraph of Γ induced by the vertex set A , then G is a complete graph. Moreover, it is clear that $|A| = r^{n-r} - 1$. Thus, we have $\omega(\Gamma) \geq r^{n-r} - 1$ for $2 \leq r \leq n - 1$.

For any graph G , it is known that $\chi(G) \geq \omega(G)$ (Chartrand *et al.* 2009). So we have the following corollary.

Corollary 3.7 For $n \geq 4$, $\chi(\Gamma) \geq r^{n-r} - 1$ for $2 \leq r \leq n - 1$.

Example 3.8 Let $\Gamma = \Gamma(D_4)$. Then Γ is a connected graph, $V(\Gamma) = 17$, $\text{diam}(\Gamma) = 4$, $\text{gr}(\Gamma) = 3$, $\Delta(\Gamma) = 7$, $\delta(\Gamma) = 1$, $\omega(\Gamma) \geq 3$ and $\chi(\Gamma) \geq 3$. Moreover, Γ is isomorphic to following graph.

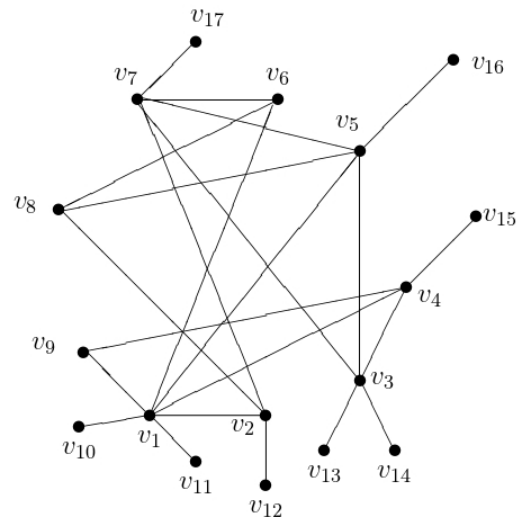


Figure 4. $\Gamma(D_4)$.

4. Conclusion

In this study, we find the set of left zero-divisors, right zero-divisors and two sided zero divisors of D_n for $n \geq 2$. It is well known that D_n is a noncommutative semigroup for $n \geq 3$. We define a

graph associated with D_n which is called zero-divisor graph of D_n and it is denoted by $\Gamma(D_n)$. One can see that $\Gamma(D_2)$ is a null graph and $\Gamma(D_3)$ is not a connected graph. We have introduced $\Gamma(D_n)$ for $n \geq 4$.

5. References

- Anderson, D.F., Livingston, P.S., 1999. The zero-divisor graph of a commutative ring. *Journal of Algebra*, **217**(2), 434-447.
- Beck, I., 1988. Coloring of commutative rings. *Journal of Algebra*, **116**(1), 208-226.
- Chartrand, G., Zhang, P., 2009. Chromatic Graph Theory. Boca Raton, FL, USA: CRC Press, 1-483.
- Das, K.C., Akgüneş, N., Çevik, A.S., 2013. On a graph of monogenic semigroup. *Journal of Inequalities and Applications*, **44**, 1-13.
- DeMeyer, F., DeMeyer, L., 2005. Zero divisor graphs of semigroups. *Journal of Algebra*, **283**(1), 190-198.
- DeMeyer, F., McKenzie, T., Schneider, K., 2002. The zero-divisor graph of a commutative semigroup. *Semigroup Forum*, **65**(2), 206-214.
- Howie, J.M., 1995. Fundamentals of semigroup theory. New York, NY, USA: Oxford University Press, 1-351.
- Redmond S.P., 2002. The zero-divisor graph of a non-commutative ring. *International Journal of Commutative Rings*, **1**(4), 203-211.
- Thulasiraman, K., Arumugam, S., Brandstädt, A., Nishizeki, T., 2015. Handbook of Graph Theory, Combinatorial Optimization, and Algorithms. Boca Raton, CRC Press, 1-1195.
- Toker, K., 2016. On the zero-divisor graphs of finite free semilattices. *Turkish Journal of Mathematics*, **40**(4), 824-831.
- Toker, K., 2021. Zero-divisor graphs of Catalan monoid. *Hacettepe Journal of Mathematics and Statistics*, **50**(2), 387-396.
- Toker, K., 2021. Zero-divisor graphs of partial transformation semigroups. *Turkish Journal of Mathematics*, **45**(5), 2323-2330.
- Umar, A., 1992. On the semigroup of order-decreasing full transformation. *Proceedings of the Royal Society of Edinburgh Section A: Mathematics*, **120**(A), 129-142.

A Numerical Solution of the Generalized Burgers-Huxley Equation

Gonca ÇELİKTEN^{1,*}, Adem CANKURT²^{1,2} Kafkas Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Matematik Bölümü, Kars.e-posta: *Corresponding author: gnc.cnbk@gmail.com. ORCID ID: https://orcid.org/0000-0002-2639-2490
mat0636@hotmail.com. ORCID ID: https://orcid.org/0000-0002-4903-0767

Geliş Tarihi: 08.10.2021

Kabul Tarihi: 02.02.2022

Keywords

Crank Nicolson
logarithmic finite
difference method;
Generalized Burgers-
Huxley equation; von
Neumann Stability
analysis.

Abstract

In this study numerical solutions of the generalized Burgers-Huxley equation are obtained utilizing a new approach: The Crank Nicolson logarithmic finite difference method (CN-LFDM). The effectiveness of the suggested method is demonstrated by a numerical example for various parameter cases. Presented tables demonstrate that the obtained results are in excellent agreement with the exact solutions and better than numerical results acquired by other methods in the literature. The method was analyzed with the von-Neumann stability analysis method and it was shown that the method was unconditionally stable.

Genelleştirilmiş Burgers-Huxley Denkleminin Bir Sayısal Çözümü

Anahtar kelimeler

Crank Nicolson
logaritmik sonlu fark
yöntemi;
Genelleştirilmiş
Burgers-Huxley
denklemini; von
Neumann kararlılık
analizi.

Öz

Bu çalışmada, genelleştirilmiş Burgers-Huxley denkleminin sayısal çözümleri yeni bir yaklaşım kullanılarak elde edilmiştir: Crank Nicolson logaritmik sonlu farklar yöntemi (CN-LSFY). Önerilen yöntemin etkinliği, çeşitli parametre durumları için sayısal bir örnekle gösterilmiştir. Sunulan tablolar, elde edilen sonuçların tam çözümlerle mükemmel bir uyum içinde olduğunu ve literatürdeki diğer yöntemlerle elde edilen sayısal sonuçlardan daha iyi olduğunu göstermektedir. Yöntem, von-Neumann kararlılık analizi yöntemi ile analiz edilmiş ve yöntemin koşulsuz kararlı olduğu gösterilmiştir.

© Afyon Kocatepe Üniversitesi

1. Introduction

In subjects such as mathematics, chemistry, physics, biology, and engineering, nonlinear partial differential equations are often used to simulate many subjects. The generalized Burgers-Huxley equation is one of these nonlinear partial differential equations. The initial-boundary value problem for the generalized Burgers-Huxley equation is as follows:

$$\frac{\partial u}{\partial t} + au^\delta \frac{\partial u}{\partial x} - \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} = \beta u(1-u^\delta)(u^\delta - \gamma), \quad a < x < b, \quad t > 0 \quad (1)$$

$$u(a, t) = w_1(t), \quad u(b, t) = w_2(t), \quad t > 0$$

$$u(x, 0) = q(x), \quad a < x < b$$

This problem illustrates a model that may be used to explain how convection effects, diffusion transports and reaction mechanisms interact (Satsuma 1987). Where $q(x)$, $w_1(t)$ and $w_2(t)$ are known functions, $\alpha > 0$ is the advection coefficient, $\beta \geq 0$, $\delta > 0$ and $\gamma \in (0, 1)$ are model parameters modulating the interplay between non-standard nonlinear advection, diffusion and nonlinear reaction (or applied current) contributions (Khan *et al.* 2021).

Many scientists have used a variety of numerical approaches to numerically solve the generalized Burgers-Huxley equation. Wazwaz (2005) and Deng (2008) studied the travelling wave solutions of equation. Hashim *et al.* (2006) used the Adomian decomposition approach to solve the equation

numerically. Javidi (2006, 2009) employed the pseudospectral method and spectral collocation method to provide numerical solutions of the equation. Batiha *et al.* (2008) used the variational iteration technique to solve the equation. Darvishi *et al.* (2008) employed the spectral collocation technique and Darvishi's preconditionings to obtain numerical solutions to equations. Khattak (2009) employed a numerical strategy based on the collocation technique and radial basis functions to solve the problem. Sari and Gürarlan (2009) developed the differential quadrature method to solve the equation numerically. To solve the equation numerically, Javidi and Golbabai (2009) employed the spectral collocation technique with Chebyshev polynomials for spatial derivatives and the fourth order Runge-Kutta technique for integration. The differential transform method was used by Biazar and Mohammadi (2010) to solve the equation. To get numerical solutions to equation, Tomasiello (2010) employed the iterative differential quadrature method. Bratsos (2011) suggested a fourth order finite difference approach for numerical solutions of the equation in a two time level recurrence relation. The Galerkin approach was utilized by El-Kady *et al.* (2013) to obtain numerical solutions to the equation. Celik (2012, 2016) solved the equation using the haar wavelet method and the Chebyshev wavelet collocation method. For the equation, Duan *et al.* (2012) constructed a lattice Boltzman model. Mittal and Tripathi (2015) developed a numerical technique based on the collocation of modified cubic B-spline functions to solve the equation. Inan and Bahadır (2015) employed an implicit exponential finite difference approach to obtain the numerical solutions of the equation. In addition, Inan (2017) obtained the numerical solutions of the equation by using the explicit exponential finite difference approach. The numerical solutions of the equation were obtained by Singh *et al.* (2016) by using the modified cubic B-spline quadrature technique.

Loyinmi and Akinfe (2020) used the Elzaki transform to solve the equation. Mohan and Khan (2021) established the existence and uniqueness of a global weak solution of the generalized Burgers-Huxley equation by using a Faedo-Galerkin approximation method.

In this study, numerical solutions of the generalized Burgers-Huxley equation were obtained by using Crank Nicolson logarithmic finite difference method which is an accurate, reliable, easily understandable, unconditionally stable and suitable alternative method.

2. Material And Methods

2.1 Crank Nicolson logarithmic finite difference method

We demonstrate the finite difference approximation of $u(x, t)$ at the node point (x_i, t_n) by u_i^n in which $x_i = ih (i = 0, 1, \dots, N)$, $t_n = t_0 + nk (n = 0, 1, 2, \dots)$, $h = \frac{b-a}{N}$ is the node size in x direction and k is the time step.

We reorganize equation (1) to acquire

$$\frac{\partial u}{\partial t} = \beta u (1 - u^\delta) (u^\delta - \gamma) - \alpha u^\delta \frac{\partial u}{\partial x} + \frac{\partial^2 u}{\partial x^2}. \quad (2)$$

Multiplying equation (2) by e^u , we acquire the following equation:

$$\frac{\partial e^u}{\partial t} = e^u \left(\beta u (1 - u^\delta) (u^\delta - \gamma) - \alpha u^\delta \frac{\partial u}{\partial x} + \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} \right) \quad (3)$$

In equation (3) utilizing finite difference approximations for derivatives the following Crank Nicolson logarithmic finite difference scheme is acquired

$$u_i^{n+1} = u_i^n + \ln \left\{ 1 + k \left[\beta u_i^n (1 - (u_i^n)^\delta) \left((u_i^n)^\delta - \gamma \right) - \alpha (u_i^n)^\delta \frac{u_{i+1}^{n+1} - u_{i-1}^{n+1} + u_{i+1}^n - u_{i-1}^n}{4h} + \frac{u_{i+1}^{n+1} - 2u_i^{n+1} + u_{i-1}^{n+1} + u_{i+1}^n - 2u_i^n + u_{i-1}^n}{2h^2} \right] \right\} \quad (4)$$

where $1 \leq i \leq N-1$. A system of nonlinear difference equations is equation (4). This nonlinear system of equations is supposed to be in the form:

$$G(W) = 0 \quad (5)$$

where $G = [g_1, g_2, \dots, g_{N-1}]^T$ and $W = [u_1^{n+1}, u_2^{n+1}, \dots, u_{N-1}^{n+1}]^T$. The nonlinear equation (5) is linearized using Newton's iterative approach, which yields the following iteration:

- 1) Determine $W^{(0)}$, a first guess.
- 2) For $m = 0, 1, 2, 3, \dots$ up to convergency do:

$$\text{Resolve } J(W^{(m)}) \delta^{(m)} = -G(W^{(m)});$$

Adjust $W^{(m+1)} = W^{(m)} + \delta^{(m)}$ where $J(W^{(m)})$ the Jacobian matrix which is appraised analytically. The initial estimate is based on the solution from the

previous time step. The Newton iteration is halted at every time step when $\|G(W^{(m)})\| \leq 10^{-5}$.

2.2 Stability Analysis

We will utilize the von Neumann stability analysis to analyze the scheme's stability, where the growth factor of a characteristic Fourier mode is specified as follows:

$$u_i^n = \varepsilon^n e^{I\phi i h}, \quad I = \sqrt{-1}. \quad (6)$$

The stability of finite difference approaches implemented to linear partial differential equations is investigated using von Neumann stability analysis. So we'll look into the scheme's linear form's stability. The nonlinear term of the scheme (4) have been linearized by replacing the quantity $(u_i^n)^\delta$ by local constant \tilde{U} . Hence the numerical scheme (4), convert into

$$u_i^{n+1} = u_i^n + \ln \left\{ 1 + k \left[\beta u_i^n (1 - \tilde{U}) (\tilde{U} - \gamma) - \alpha \tilde{U} \frac{u_{i+1}^{n+1} - u_{i-1}^{n+1} + u_{i+1}^n - u_{i-1}^n}{4h} + \frac{u_{i+1}^{n+1} - 2u_i^{n+1} + u_{i-1}^{n+1} + u_{i+1}^n - 2u_i^n + u_{i-1}^n}{2h^2} \right] \right\} \quad (7)$$

Since the scheme (7) is logarithmic, the examination will be improved by expanding the logarithmic term of the scheme into a Taylor's series. Hilal *et al.* (2020) applied the same procedure to calculate the

local truncation error of exponential finite difference schemes and examine their stability. If the scheme's logarithmic term is expanded to a Taylor series and the first term is used, the scheme can be expressed as:

$$u_i^{n+1} = u_i^n + k \beta u_i^n (1 - \tilde{U}) (\tilde{U} - \gamma) - \alpha k \tilde{U} \left[\frac{u_{i+1}^{n+1} - u_{i-1}^{n+1} + u_{i+1}^n - u_{i-1}^n}{4h} \right] + k \left[\frac{u_{i+1}^{n+1} - 2u_i^{n+1} + u_{i-1}^{n+1} + u_{i+1}^n - 2u_i^n + u_{i-1}^n}{2h^2} \right] \quad (8)$$

By substituting the (6) equality into the (8) linear form of the scheme, we get the growth factor as follows:

$$\varepsilon = \frac{1 + k \beta (1 - \tilde{U}) (\tilde{U} - \gamma) - \frac{\alpha k \tilde{U}}{2h} i \sin(\phi h) - \frac{k}{h^2} \sin^2 \frac{\phi h}{2}}{1 + \frac{\alpha k \tilde{U}}{2h} i \sin(\phi h) + \frac{k}{h^2} \sin^2 \frac{\phi h}{2}}$$

Stability condition in von-Neumann method is $|\varepsilon| \leq 1$.

$|\varepsilon| \leq 1$ since $\beta \geq 0$ and $\gamma \in (0,1)$. Therefore CN-LFDM generalized Burgers-Huxley equation is unconditionally stable.

3. Results and Discussion

Crank Nicolson logarithmic finite difference method is used to acquire the numerical solutions of the generalized Burgers-Huxley equation. To demonstrate that the results are correct the error norms L_2 , L_∞ and absolute error:

$$A.E. = |U(x_i, t_n) - u(x_i, t_n)|,$$

$$L_\infty = \|U - u_N\|_\infty = \max_j |U_j - (u_N)_j|,$$

$$L_2 = \|U - u_N\|_2 = \sqrt{h \sum_{j=0}^N |U_j - (u_N)_j|^2}$$

are used, where u and U indicate computed numerical solutions and exact solutions, respectively.

3.1 Numerical example of generalized Burgers-Huxley equation

Consider the generalized Burgers-Huxley equation in the form of equation (1) for $0 \leq x \leq 1$, $t > 0$ with initial condition

$$u(x, 0) = \left[\frac{\gamma}{2} + \frac{\gamma}{2} \tanh(A_1 x) \right]^{\frac{1}{\delta}}$$

and boundary conditions

$$u(0, t) = \left[\frac{\gamma}{2} + \frac{\gamma}{2} \tanh(-A_1 A_2 t) \right]^{\frac{1}{\delta}},$$

$$u(1, t) = \left[\frac{\gamma}{2} + \frac{\gamma}{2} \tanh(A_1 (1 - A_2 t)) \right]^{\frac{1}{\delta}}.$$

This problem's exact solution is

$$u(x, t) = \left[\frac{\gamma}{2} + \frac{\gamma}{2} \tanh(A_1 (x - A_2 t)) \right]^{\frac{1}{\delta}}$$

where

$$A_1 = \frac{-\alpha\delta + \delta\sqrt{\alpha^2 + 4\beta(1+\delta)}}{4(1+\delta)} \gamma,$$

$$A_2 = \frac{\gamma\alpha}{1+\delta} - \frac{(1+\delta-\gamma)(-\alpha + \sqrt{\alpha^2 + 4\beta(1+\delta)})}{2(1+\delta)}.$$

The results obtained by using the presented method are presented in Table 1-8 and Figure 1-2. In Table 1-6 we took as $h = 0.01$ and $k = 0.000001$. The absolute errors acquired by CN-LFDM and by some other methods (Batiha *et al.* 2008, Hashim *et al.* 2006) in literature are compared in Table 1-3. The comparisons for the parameters $\delta = 1$, $\beta = 1$, $\alpha = 1$ and $\gamma = 0.001$ are shown in Table 1 while the comparisons for the parameters $\delta = 2$, $\beta = 1$, $\alpha = 1$ and $\gamma = 0.01$ are given in Table 2 and for the parameters $\delta = 4$, $\beta = 1$, $\alpha = 1$ and $\gamma = 0.01$ are shown in Table 3. As evidenced by the tables, the absolute errors acquired by the CN-LFDM are less than the absolute errors acquired by some other methods in the literature. The error norms L_2 and L_∞ for the parameters $\delta = 1$, $\alpha = 1$, $\gamma = 0.01$ and various values of β are presented in Table 4. The error norms L_2 and L_∞ for the parameters $\delta = 1$, $\alpha = 1$, $\beta = 1$ and various values of γ are presented in Table 5. Table 6 presents L_2 and L_∞ error norms for the parameters $\alpha = 1$, $\beta = 1$, $\gamma = 0.001$ and varied values of δ . As evidenced by

the tables, the L_2 and L_∞ error norms acquired by the CN-LFDM are quite small in all cases. Table 7 presents the error norms L_2 and L_∞ for the parameters $\alpha = 0.1$, $\beta = 0.1$, $\gamma = 0.001$ and different values of k and $h = 0.05$ at $t = 1$. As evidenced by the table, as the value of k decreases, the error norms L_2 and L_∞ are also decrease. Table 8 presents the error norms L_2 and L_∞ for the parameters $\delta = 2$, $\beta = 1$, $\alpha = 1$ and $\gamma = 0.001$ for different values of h and $k = 0.00001$ at $t = 2$. As evidenced by the table, as the value of h decreases, the error norms L_2 and L_∞ are

increase. This increase in error norms is not very significant, but using large values of h provides great convenience in calculations. Figure 1 presents exact and numerical solutions for the parameters $\delta = 2$, $\beta = 10$, $\alpha = 5$ and $\gamma = 0.001$ at different times. As evidenced by the figure, exact solutions and numerical solutions are very close to each other. Figure 2 presents absolute errors for the parameters $\delta = 1$, $\beta = 1$, $\alpha = 1$ and $\gamma = 0.001$ at different times. As evidenced by the figure, the absolute errors are very small and become very close to each other as t increases. In Figure 1-2 we took as $h = 0.05$ and $k = 0.00001$.

Table 1. Absolute errors for the parameters $\delta = 1$, $\beta = 1$, $\alpha = 1$ and $\gamma = 0.001$.

x	t	CN-LFDM	ADM (Hashim et al. 2006)	VIM (Batiha et al. 2008)
0.1	0.05	7.97215 e-9	1.87406 e-8	1.87405 e-8
	0.1	1.31873 e-8	3.74812 e-8	3.74813 e-8
	1	2.31122 e-8	3.74812 e-7	3.74812 e-7
0.5	0.05	2.44677 e-8	1.87406 e-8	1.87405 e-8
	0.1	4.52485 e-8	3.74812 e-8	1.37481 e-8
	1	7.80880 e-8	3.74812 e-7	3.74813 e-7
0.9	0.05	5.47148 e-8	1.87406 e-8	1.87405 e-8
	0.1	6.27359 e-8	3.74812 e-8	3.74813 e-8
	1	7.31144 e-8	3.74812 e-7	3.74813 e-7

Table 2. Absolute errors for the parameters $\delta = 2$, $\beta = 1$, $\alpha = 1$ and $\gamma = 0.01$.

x	t	CN-LFDM	ADM (Hashim et al. 2006)	VIM (Batiha et al. 2008)
0.1	0.1	1.89263 e-5	5.51554 e-5	5.51580 e-5
	0.2	2.73074 e-5	1.10342 e-4	1.10310 e-4
	0.3	3.05222 e-5	1.65529 e-4	1.65457 e-4
	0.4	3.17171 e-5	2.20708 e-4	2.20598 e-4
	0.5	3.21570 e-5	2.75950 e-4	2.75734 e-4
0.3	0.1	4.51489 e-5	5.51381 e-5	5.51340 e-5
	0.2	6.73694 e-5	1.10293 e-4	1.10262 e-4
	0.3	7.57965 e-5	1.65458 e-4	1.65385 e-4
	0.4	7.89279 e-5	2.20635 e-4	2.20502 e-4
	0.5	8.00813 e-5	2.75832 e-4	2.75614 e-4
0.5	0.1	6.25195 e-5	5.51134 e-5	5.51099 e-5
	0.2	9.05364 e-5	1.10243 e-4	1.10214 e-4
	0.3	1.00966 e-4	1.65402 e-4	1.65313 e-4

0.4	1.04837 e-4	2.20543 e-4	2.20406 e-4
0.5	1.06261 e-4	2.75716 e-4	2.75493 e-4

Table 3. Absolute errors for the parameters $\delta = 4$, $\beta = 1$, $\alpha = 1$ and $\gamma = 0.01$.

x	t	CN-LFDM	ADM (Hashim et al. 2006)	VIM (Batiha et al. 2008)
0.1	0.1	7.26930 e-5	2.17787 e-4	2.17687 e-4
	0.2	1.02969 e-4	4.35690 e-4	4.35293 e-4
	0.3	1.14492 e-4	6.53711 e-4	6.52817 e-4
	0.4	1.18726 e-4	8.71847 e-4	8.70258 e-4
	0.5	1.20232 e-4	1.09010 e-3	1.08762 e-3
0.3	0.1	1.70679 e-4	2.17552 e-4	2.17453 e-4
	0.2	2.50825 e-4	4.35222 e-4	4.34824 e-4
	0.3	2.81042 e-4	6.53008 e-4	6.52113 e-4
	0.4	2.92150 e-4	8.70910 e-4	8.69320 e-4
	0.5	2.96116 e-4	1.08893 e-3	1.08644 e-3
0.5	0.1	2.29482 e-4	2.17318 e-4	2.17218 e-4
	0.2	3.30248 e-4	4.34753 e-4	4.34354 e-4
	0.3	3.67631 e-4	6.52304 e-4	6.51408 e-4
	0.4	3.81349 e-4	8.69972 e-4	8.68380 e-4
	0.5	3.86233 e-4	1.08776 e-3	1.08527 e-3

Table 4. The error norms L_2 and L_∞ for the parameters $\delta = 1$, $\alpha = 1$ and $\gamma = 0.01$.

		L_2		
		$\beta = 1$	$\beta = 10$	$\beta = 100$
t				
0.01		1.66976 e-6	8.23320 e-6	5.24735 e-5
0.1		4.50870 e-6	3.40692e-5	3.01463 e-4
1		6.61984 e-6	5.29130 e-5	4.13360 e-4
10		6.61590 e-6	4.55478 e-5	2.16492 e-7
		L_∞		
		$\beta = 1$	$\beta = 10$	$\beta = 100$
t				
0.01		5.93770 e-6	2.40722 e-5	8.56440 e-5
0.1		6.29866 e-6	4.26142 e-5	3.93010 e-4
1		8.30963 e-6	6.90598 e-5	5.58153 e-4
10		8.30472 e-6	5.94715 e-5	2.94023 e-7

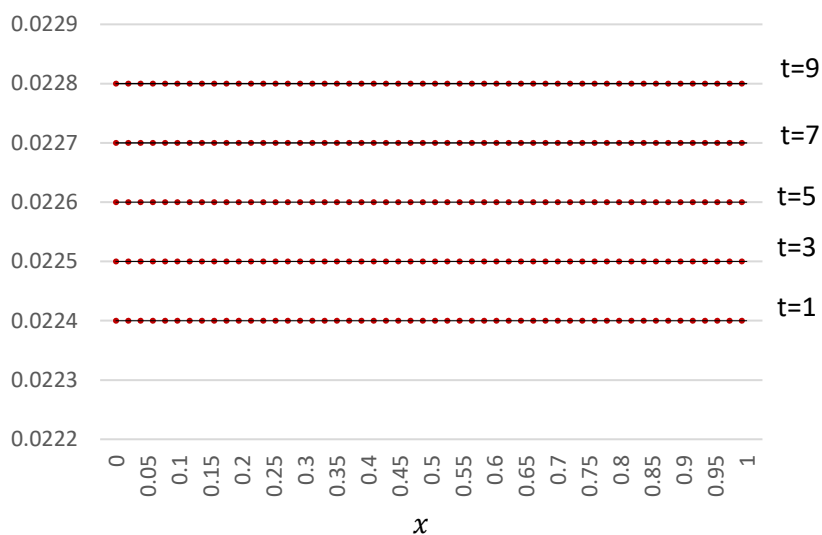


Figure 1. Exact and numerical solutions for the parameters $\delta = 2$, $\beta = 10$, $\alpha = 5$ and $\gamma = 0.001$ at different times.

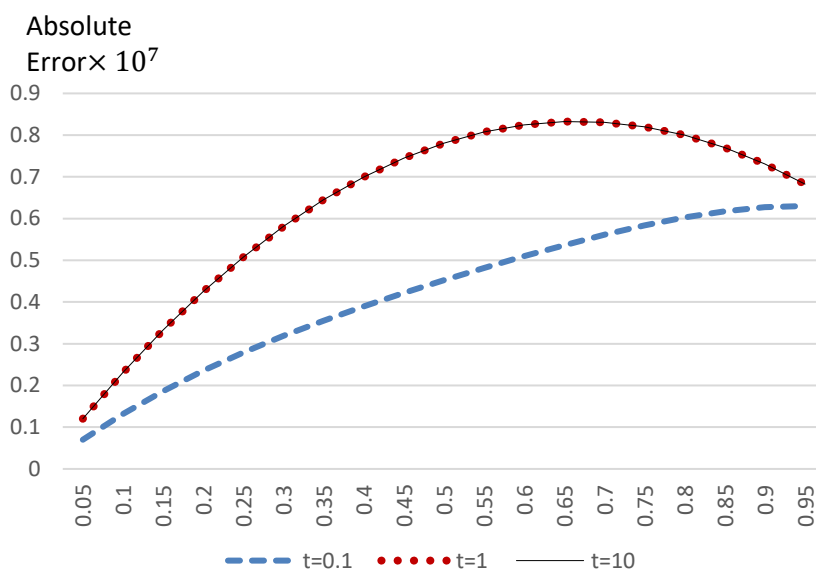


Figure 2. Absolute errors for the parameters $\delta = 1$, $\beta = 1$, $\alpha = 1$ and $\gamma = 0.001$ at different times.

Table 5. The error norms L_2 and L_∞ for the parameters $\delta = 1$, $\alpha = 1$ and $\beta = 1$.

t	L_2		
	$\gamma = 0.01$	$\gamma = 0.001$	$\gamma = 0.0001$
0.01	1.669765 e-6	1.670664 e-8	1.670936 e-10
0.1	4.508696 e-6	4.518389 e-8	4.515046 e-10
1	6.619839 e-6	6.636429 e-8	6.614811 e-10
10	6.615903 e-6	6.637146 e-8	6.614709 e-10
L_∞			

	$\gamma = 0.01$	$\gamma = 0.001$	$\gamma = 0.0001$
t			
0.01	5.937700 e-6	5.938021 e-8	0.837297 e-10
0.1	6.298663 e-6	6.302047 e-8	0.888415 e-10
1	8.309630 e-6	8.330121 e-8	1.170686 e-10
10	8.304716 e-6	8.331040 e-8	1.170670 e-10

Table 6. The error norms L_2 and L_∞ for the parameters $\alpha = 1, \beta = 1, \gamma = 0.001$

t	L_2		
	$\delta = 1$	$\delta = 2$	$\delta = 4$
0.01	1.670664 e-8	0.661227 e-6	3.766536 e-6
0.1	4.518389 e-8	1.904844 e-6	1.187424 e-5
1	6.636429 e-8	2.832022 e-6	1.790726 e-5
10	6.637146 e-8	2.824892 e-6	1.775187 e-5
t	L_∞		
	$\delta = 1$	$\delta = 2$	$\delta = 4$
0.01	5.938021 e-8	2.309319 e-6	1.276667 e-5
0.1	6.302047 e-8	2.527796 e-6	1.511204 e-5
1	8.330121 e-8	3.568203 e-6	2.274354 e-5
10	8.331040 e-8	3.559230 e-6	2.254628 e-5

Table 7. The error norms L_2 and L_∞ for the parameters $\alpha = 0.1, \beta = 0.1, \gamma = 0.001$ and different values of k at $t = 1$.

k	$L_2 \times 10^8$	$L_\infty \times 10^8$
0.001	1.742699	2.482851
0.0001	1.741400	2.481706
0.00001	1.741416	2.481782
0.000001	1.740698	2.481631
0.0000001	1.732642	2.479340

Table 8. The error norms L_2 and L_∞ for the parameters $\delta = 2, \beta = 1, \alpha = 1$ and $\gamma = 0.001$ for different values of h at $t = 2$.

h	$L_2 \times 10^6$	$L_\infty \times 10^6$
0.05	2.810044	3.567088
0.025	2.823963	3.567090
0.0125	2.830683	3.568187
0.01	2.832009	3.568186

4. Conclusion

The numerical solutions of the generalized Burgers-Huxley equation are achieved via the Crank Nicolson logarithmic finite difference method in this study. Tables compare the absolute errors obtained by the provided method to those obtained by earlier studies in the literature. The tables show that the results obtained by CN-LFDM are better than those obtained by other methods in the literature. In addition, L_2 and L_∞ error norms have been calculated. The obtained error norms are quite small. The results clearly show that the present method is accurate, reliable and convenient alternative method. The method was analyzed with the von-Neumann stability analysis method and it was shown that the method was unconditionally stable. Consequently, the present method can be used to find numerical solutions to a wide variety of nonlinear problems.

5. References

- Batiha, B., Noorani, M.S.M., Hashim, I., 2008. Application of variational iteration method to the generalized Burgers-Huxley equation. *Chaos, Solitons & Fractals*, **36**, 660-663.
- Biazar, J., Mohammadi, F., 2010. Application of differential transform method to the generalized Burgers-Huxley equation. *Applications and Applied Mathematics: An International Journal*, **5 (10)**, 1726-1740.
- Bratsos, A. G., 2011. A fourth order improved numerical scheme for the generalized Burgers-Huxley equation. *American Journal of Computational Mathematics*, **1**, 152-158.
- Çelik, I., 2012. Haar wavelet method for solving generalized Burgers-Huxley equation. *Arab Journal of Mathematical Sciences*, **18**, 25-37.
- Çelik, I., 2016. Chebyshev Wavelet collocation method for solving generalized Burgers-Huxley equation. *Mathematical Methods in the Applied Sciences*, **39**, 366-377.
- Darvishi, M.T., Kheybari, S., Khani, F., 2008. Spectral collocation method and Darvishi's preconditionings to solve the generalized Burgers-Huxley equation. *Communications in Nonlinear Science and Numerical Simulation*, **13**, 2091-2103.
- Deng, X., 2008. Travelling wave solutions for the generalized Burgers-Huxley equation. *Applied Mathematics and Computation*, **204**, 733-737.
- Duan, Y., Kong, L., Zhang, R., 2012. A lattice Boltzmann model for the generalized Burgers-Huxley equation. *Physica A*, **391**, 625-632.
- El-Kady, M., El-Sayed, S.M., Fathy, H.E., 2013. Development of Galerkin method for solving the generalized Burger's Huxley equation. *Mathematical Problems in Engineering*, **2013**, 1-9.
- Hashim, I., Noorani, M.S.M., Al-Hadidi, M.R.S., 2006. Solving the generalized Burgers-Huxley Equation using the Adomian decomposition method. *Mathematical and Computer Modelling*, **43**, 1404-1411.
- Hilal, N., Injrou, S., Karroum, R., 2020. Exponential finite difference methods for solving Newell-Whitehead-Segel equation. *Arabian Journal of Mathematics*, **9**, 367-379.
- Inan, B., 2017. Finite difference methods for the generalized Huxley and Burgers-Huxley equations, *Kuwait Journal of Science*, **44 (3)**, 20-27.
- Inan, B., Bahadir, A.R., 2015. Numerical solutions of the generalized Burgers-Huxley equation by implicit exponential finite difference method. *Journal of Applied Mathematics, Statistics and Informatics*, **11 (2)**, 57-67.
- Javidi, M., 2006. A numerical solution of the generalized Burger's-Huxley equation by pseudospectral method and Darvishi's preconditioning. *Applied Mathematics and Computations*, **175**, 1619-1628.
- Javidi, M., 2006. A numerical solution of the generalized Burger's-Huxley equation by spectral collocation method. *Applied Mathematics and Computations*, **178**, 338-344.
- Javidi, M., Golbabai, A., 2009. A new domain decomposition algorithm for generalized Burger's-Huxley equation based on Chebyshev polynomials and preconditioning. *Chaos, Solitons & Fractals*, **39(2)**, 849-857.
- Khan, A., Mohan, M. T., Ruiz-Baier, R., 2021. Conforming, nonconforming and DG methods for the stationary generalized Burgers-Huxley equation. *Journal of Scientific Computing*, **3**, 1-21.

- Khattak, A.J., 2009. A computational meshless method for the generalized Burger's-Huxley equation. *Applied Mathematical Modelling*, **33**, 218-3729.
- Loyinmi, A.C., Akinfe, T.K., 2020. An algorithm for solving the Burgers–Huxley equation using the Elzaki transform. *SN Applied Sciences*, **2 (7)**, 1-17.
- Mittal, R.C., Tripathi, A., 2015. Numerical solutions of generalized Burgers–Fisher and generalized Burgers–Huxley equations using collocation of cubic B-splines. *International Journal of Computer Mathematics*, **92 (5)**, 1053–1077.
- Mohan, M.T., Khan, A., 2021. On the generalized Burgers-Huxley equation: existence, uniqueness, regularity, global attractors and numerical studies. *Discrete and Continuous Dynamical Systems Series B*, **26 (7)**, 3943-3988.
- Sari, M., Gürarşlan, G., 2009. Numerical solutions of the generalized Burgers-Huxley equation by a differential quadrature method. *Mathematical Problems in Engineering*, **2009**, 1-11.
- Satsuma, S., 1987. Topics in Soliton Theory and Exactly Solvable Nonlinear Equations, Ablowitz, M., Fuchssteiner, B., Kruskal, M., World Scientific, 1-354.
- Singh, B.K., Arora, G., Singh, M.K., 2016. A numerical scheme for the generalized Burgers–Huxley equation. *Journal of the Egyptian Mathematical Society*, **24**, 629–637.
- Tomasiello, S., 2010. Numerical solutions of the Burgers–Huxley equation by the IDQ method. *International Journal of Computer Mathematics*, **87 (1)**, 129-140.
- Wazwaz A-M., 2005. Travelling wave solutions of generalized forms of Burgers, Burgers–KdV and Burgers–Huxley equations. *Applied Mathematics and Computation*, **169**, 639–656.

Lineer Olmayan Kübik-Kuintik Schrödinger Denkleminin Üstel $-\Phi(\xi)$ Yöntemiyle Tam Çözümleri

Melike KAPLAN¹

¹ Kastamonu Üniversitesi, Mühendislik ve Mimarlık Fakültesi, Bilgisayar Mühendisliği Bölümü, Kastamonu.

e-posta: mkaplan@kastamonu.edu.tr ORCID ID: <http://orcid.org/0000-0001-5700-9127>

Geliş Tarihi: 13.11.2021

Kabul Tarihi: 15.02.2022

Anahtar kelimeler

Kübik-Kuintik
Schrödinger Denklemi;
Üstel $-\Phi(\xi)$ Yöntemi;
Tam Çözümler;
Sembolik Hesaplama

Öz

Bu çalışmada, lineer olmayan kübik-kuintik Schrödinger denkleminin yeni tam çözümleri, üstel $-\Phi(\xi)$ yöntemiyle elde edilmiştir. Bu denklem, lineer olmayan optikte ve matematiksel fizikte büyük bir öneme sahiptir. Üstel $-\Phi(\xi)$ yöntemi, lineer olmayan kısmi diferensiyel denklemler ve kesir mertebeden kısmi diferensiyel denklemlerin farklı tipte analitik çözümlerini bulmada kullanılan oldukça elverişli ve kullanışlı bir metottür. Bu çalışmada yapılan hesaplamalarda ve çözümlerin doğruluğunun teyit edilmesinde Maple paket programı kullanılmıştır.

Exact Solutions of the Nonlinear Schrödinger Equation With Anti Cubic Nonlinearity by the $\exp(-\Phi(\xi))$ Method

Keywords

Nonlinear Schrödinger
Equation with Anti
Cubic Nonlinearity;
 $\exp(-\Phi(\xi))$ Method;
Exact Solutions,
Symbolic Computation

Abstract

This work is devoted to obtain exact solutions of the nonlinear Schrödinger equation with anti cubic nonlinearity by method. This equation plays a crucial role in nonlinear optics and mathematical physics. The method is an efficient and useful method to find different types of analytical solutions of nonlinear partial differential equations and fractional differential equations. We have used the Maple packet program for the calculations and verification of the solutions for this work.

© Afyon Kocatepe Üniversitesi

1. Giriş

Mühendislik ve uygulamalı matematikte karşılaşılan birçok problem lineer olmayan oluşum denklemleri kullanılarak modellenmektedir. Bu denklemlerin tam çözümlerinin elde edilmesi, denklemlerin modelledikleri olayların dinamiklerini anlamada büyük bir önem arz ettiğinden popüler bir çalışma alanıdır. Bu çözümlerin elde edilebilmesi için bilim insanları çeşitli yöntemler geliştirmişlerdir. Bunlardan bazıları, ters saçılım metodu Ablowitz ve Segur (1981), homojen denge yöntemi Wang (1995), Wronskian yöntemi Ma vd. (2011), Backlund dönüşüm yöntemi Lü vd. (2012), Hirota bilineer yöntem Wazwaz (2007), Lie grup analizi Biswas ve Khalique (2011), tanh açılım yöntemi Wazwaz (2004), genişletilmiş tanh açılım yöntemi Fan (2000), ansatz yöntemi Ali vd. (2015), sinüs-kosinüs yöntemi Alquran (2012), F-açılım yöntemi Abdou (2008),

üstel fonksiyon yöntemi He and Abdou (2007), yardımcı denklem yöntemi Adem ve Khalique (2016), (G'/G) -açılım yöntemi Islam vd. (2015), $(G'/G, 1/G)$ -açılım yöntemi Inan vd. (2015), trial denklem yöntemi Mirzazadeh vd. (2015), sine Gordon açılım yöntemi Kumar vd. (2017), dönüştürülmüş rasyonel fonksiyon yöntemi Ma ve Lee (2009), modifiye edilmiş basit denklem yöntemi Akter ve Akbar (2015), üstel rasyonel fonksiyon yöntemi Kumar ve Kaplan (2018), modifiye edilmiş açılım fonksiyon yöntemi Ismael vd. (2020), modifiye edilmiş üstel $-\Phi(\xi)$ yöntemi Baskonus vd. (2016), Yel ve Baskonus (2019) olarak sıralanabilir. Bu yöntemlerin her biri farklı avantajlar barındırmaktadır. Bilim insanları, her geçen gün literatüre yeni yöntemler kazandırmakta ve konu güncelliğini korumaktadır.

Üstel $-\Phi(\xi)$ yöntemi, lineer olmayan oluşum denklemlerinin farklı tipteki çözümlerini elde etmede kullanılan yeni ve elverişli bir yöntemdir. (G'/G)-açılım yöntemine göre bu tekniğin üstünlüğü, keyfi ek parametreler kullanarak yeni hareketli dalga çözümleri vermesidir. (Kaabar *et al.* 2021).

Bu yöntemin farklı bir versiyonu olan modifiye edilmiş üstel $-\phi(\xi)$ yöntemi üzerine çalışmalar Baskonus vd. (2016) ve Yel ve Baskonus (2019) yapılmıştır.

Bu makalenin ilerleyen bölümlerinde yer alacak kısımlar şu şekilde özetlenebilir: Bölüm2 de üstel $-\Phi(\xi)$ yöntemi adım adım anlatılacaktır. Bölüm3 de, tanıtılan bu yöntemin lineer olmayan kübik-kuintik Schrödinger denkleminde uygulanması ve elde edilen sonuçlar verilecektir. Son olarak, tartışma ve sonuç bölümü yer almaktadır.

2. Materyal ve Metot

Bu bölümde üstel $-\phi(\xi)$ yöntemi adım adım tanıtılacaktır. Bunun için ilk olarak, x ve bağımsız değişkenler, u bağımlı değişken olmak üzere,

$$P(u, u_x, u_t, u_{xx}, u_{xt}, \dots) = 0, \quad (1)$$

formunda bir kısmi diferensiyel denklemini ele alalım. Bu denklemin çözümlerini üstel $-\phi(\xi)$ yöntemi ile elde etmek için izlenecek adımlar şu şekilde verilebilir:

Adım 1. c dalga hızı olmak üzere,

$$\xi = x - ct, u(x, t) = U(\xi), \quad (2)$$

hareketli dalga dönüşümünün uygulanmasıyla, (1) numaralı denklem aşağıda verilen adi diferensiyel denkleme indirgenir.

$$Q(U, U', U'', \dots) = 0. \quad (3)$$

Burada, ($'$), ξ a göre türevi göstermektedir. (2) denklemin ξ değişkenine göre mümkün olduğu kadar integre edilmelidir.

Adım 2. Üstel $-\Phi(\xi)$ yöntemine göre, (2) numaralı denklemin tam çözümleri

$$U(\xi) = \sum_{n=0}^N a_n e^{-n\Phi(\xi)} \quad (4)$$

formunda aranacaktır. Burada, $a_n, n=0, 1, \dots, N (a_N \neq 0)$ ler daha sonradan hesaplanması gereken sabitler ve

$\Phi(\xi)$ aşağıdaki yardımcı diferensiyel denklemin çözümüdür.

$$\Phi'(\xi) = e^{-\Phi(\xi)} + \mu e^{\Phi(\xi)} + \lambda \quad (5)$$

Bu diferensiyel denklemin genel çözümlerinden aşağıdaki durumlar elde edilir.

Durum 1 (Hiperbolik fonksiyon çözümleri):

$\lambda^2 - 4\mu > 0$ ve $\mu \neq 0$ iken,

$$\Phi_1(\xi) = \ln \left(\frac{-\sqrt{\lambda^2 - 4\mu} \tanh \left(\frac{\sqrt{\lambda^2 - 4\mu}}{2} (\xi + C) \right) - \lambda}{2\mu} \right) \quad (6)$$

Durum 2 (Trigonometrik fonksiyon çözümleri):

$\lambda^2 - 4\mu < 0$ ve $\mu \neq 0$ iken,

$$\Phi_2(\xi) = \ln \left(\frac{\sqrt{4\mu - \lambda^2} \tan \left(\frac{\sqrt{4\mu - \lambda^2}}{2} (\xi + C) \right) - \lambda}{2\mu} \right) \quad (7)$$

Durum 3 (Trigonometrik fonksiyon çözümleri):

$\lambda^2 - 4\mu > 0, \mu = 0$ ve $\lambda \neq 0$ iken,

$$\Phi_3(\xi) = -\ln \left(\frac{\lambda}{\cosh(\lambda(\xi + C)) + \sinh(\lambda(\xi + C)) - 1} \right) \quad (8)$$

Durum 4 (Rasyonel fonksiyon çözümleri):

$\lambda^2 - 4\mu = 0, \lambda \neq 0$ ve $\mu \neq 0$ iken,

$$\Phi_4(\xi) = \ln \left(-\frac{2(\lambda(\xi + C) + 2)}{\lambda^2(\xi + C)} \right) \quad (9)$$

Durum 5:

$\lambda^2 - 4\mu = 0, \lambda = 0$ ve $\mu = 0$ iken,

$$\Phi_5(\xi) = \ln(\xi + C) \quad (10)$$

Burada C integrasyon sabitidir ve N homojen denge prensibine göre belirlenecek olan dengelenme sayısıdır. Daha açık bir deyişle, (2) denklemindeki en yüksek mertebeden türevli terim ile en yüksek dereceden lineer olmayan terimin dengelenmesiyle belirlenir.

Adım 3. (4) potansiyel çözümünün (5) yardımcı denkleminde birlikte (3) denkleminde yerine

yazılmasıyla elde edilen ifadenin $e^{-\Phi(\xi)}$ nin kuvvetlerine göre düzenlenmesiyle $e^{-\Phi(\xi)}$ nin bir polinomu elde edilir. Bu polinomu her bir katsayısının sıfıra eşitlenmesiyle $a_n, (n=0,1,\dots,N), c, \lambda$ ve μ terimlerinin bir polinomu elde edilir.

Adım 4. Adım 3 de elde edilen cebirsel denklem sisteminin Maple yardımıyla çözülüp elde edilen katsayıların (4) çözümünde yerine yazılması ve (5) denkleminin çözümlerinin kullanılmasıyla, (1) denkleminin hiperbolik, trigonometrik ve rasyonel tipten tam çözümleri elde edilir (Roshid et al. 2014).

3. Bulgular

Bu bölümde lineer olmayan kübik-kuintik Schrödinger denkleminin tam çözümleri elde edilecektir. Bu denklem ilk olarak 2003 yılında, a, b_1, b_2 ve b_3 reel değerli sabitler olmak üzere,

$$iq_t + aq_{xx} +$$

$$(b_1|q|^{-4} + b_2|q|^2 + b_3|q|^4)q = 0 \quad (11)$$

biçiminde verilmiştir (Biswas and Konar, 2006). Zayed vd. (2019) Hamiltonyen pertürbasyon terimlerinin varlığında denkleme birkaç matematiksel teknik uyguladı. Biswas vd. (2018) denklemin rezonans optik solitonlarını buldu. (11) numaralı denklemde $b_1=0$ ise, daha önce kapsamlı bir şekilde incelenen parabolik yasa ya da kübik beşli lineer olmama yasası ile lineer olmayan Schrödinger denklemine indirgenir.

$\tau, \omega, \varepsilon_0$ ve x_0 reel sabitler olmak üzere,

$$q(x, t) = e^{i\theta(x,t)}u(\xi), \theta = -\tau x + \omega t + \varepsilon_0, \xi = x - \lambda t + x_0 \quad (12)$$

dönüşümünün (11) denkleminde yerine yazılmasıyla elde edilen ifade reel ve imajiner kısım olmak üzere iki kısma ayrılırsa, imajiner kısımdan:

$$l = -2\tau a, \quad (13)$$

bağıntısı elde edilir. Reel kısımdan ise,

$$u''(\xi) - \frac{\omega + a\tau^2}{a}u(\xi) + \frac{b_1}{a}u^{-3}(\xi) + \frac{b_2}{a}u^3(\xi) + \frac{b_3}{a}u^5(\xi) = 0 \quad (14)$$

denklemin her iki tarafının u' ile çarpılıp ξ ye göre integre edilmesiyle

$$\frac{(u')^2}{2} - \frac{\omega + a\tau^2}{2a}u^2 - \frac{b_1}{2a}u^{-2} + \frac{b_2}{4a}u^4 + \frac{b_3}{6a}u^6 + b_4 = 0 \quad (15)$$

denklemini elde edilir. Bu denklemin düzenlenmesiyle

$$(u')^2 - c_0u^2 - c_1u^{-2} + c_2\frac{u^4}{2} + c_3\frac{u^6}{3} + c_4 = 0 \quad (16)$$

bulunur. Burada

$$c_0 = \frac{\omega + a\tau^2}{2a}, c_1 = \frac{b_1}{a}, c_2 = \frac{b_2}{a}, c_3 = \frac{b_3}{a}, c_4 = 2b_4 \quad (17)$$

dir.

$$u^2 = v \text{ alırsak}$$

$$u' = \frac{1}{2u}v', \quad (18)$$

$$v'^2 - 4c_0v^2 - 4c_1 + 2c_2v^3 + \frac{4}{3}c_3v^4 + 4c_4v = 0, \quad (19)$$

denklemini elde ederiz.

3.1 Üstel yönteminin uygulaması

Homojen denge prensibine göre, dengelenme sayısı 1 olarak bulunur. Böylelikle çözüm,

$$v(\xi) = a_0 + a_1e^{-\Phi(\xi)} \quad (20)$$

biçiminde aranacaktır. (20) numaralı çözümün (19) denkleminde yerine yazılması, elde edilen ifadenin $e^{\Phi(\xi)}$ nin kuvvetlerine göre düzenlenmesi ve $e^{\Phi(\xi)}$ nin kuvvetlerinin sırasıyla sıfıra eşitlenmesiyle aşağıdaki cebirsel denklem sistemi elde edilir.

$$-4c_0a_0^2 + 2c_2a_0^3 - 4c_1 + \frac{4}{3}c_3a_0^4 + 4c_4a_0 + a_1^2\mu^2 = 0,$$

$$-8c_0a_0a_1 + 6c_2a_0^2a_1 + 2a_1^2\mu\lambda + \frac{16}{3}c_3a_0^3a_1 + 4c_4a_1 = 0,$$

$$8c_3a_0^2a_1^2 + a_1^2\lambda^2 - 4c_0a_1^2 + 2a_1^2 + 6c_2a_0a_1^2 = 0,$$

$$2a_1^2\lambda + \frac{16}{3}c_3a_0a_1^3 + 2c_2a_1^3 = 0,$$

$$a_1^2 + \frac{4}{3}c_3a_1^4 = 0. \quad (22)$$

Bu cebirsel denklem sisteminin Maple paket programı yardımıyla çözülmesiyle aşağıdaki durumlar elde edilir:

Durum 1:

$$a_0 = 0, a_1 = \frac{-2c_4}{\mu\lambda} \quad (23)$$

ve

$$c_0 = \frac{\lambda^2}{4} + \frac{\mu}{2}, c_1 = \frac{c_4^2}{\lambda^2}, c_2 = \frac{\mu\lambda^2}{2c_4}, c_3 = -\frac{3\mu^2\lambda^2}{16c_4^2} \quad (24)$$

olarak bulunur. Elde edilen bu değerler ile beş farklı durum ortaya çıkacaktır:

Durum 1.1 (Hiperbolik fonksiyon çözümleri):

$\lambda^2-4\mu > 0$, ve $\mu \neq 0$ iken,

$$u_{1,1}(\xi) = 2 \sqrt{\frac{c_4}{\lambda(\sqrt{\lambda^2-4\mu} \tanh(\frac{\sqrt{\lambda^2-4\mu}(\xi+C)}{2}) - \lambda)}} + C_1,$$

$$\xi = x + 2\tau at + x_0 \quad (25)$$

olarak bulunur.

Bu durumda lineer olmayan kübik-kuintik Schrödinger denkleminin tam çözümü

$$q_{1,1}(x, t) = e^{i(-\tau x + \omega t + \varepsilon_0)} u_{1,1}(x, t) \quad (26)$$

biçiminde elde edilir.

Durum 1.2 (Trigonometrik fonksiyon çözümleri):

$\lambda^2-4\mu < 0$ ve $\mu \neq 0$ iken,

$$u_{1,2}(\xi) = 2 \sqrt{\frac{-c_4}{\lambda(\sqrt{4\mu-\lambda^2} \tan(\frac{\sqrt{4\mu-\lambda^2}(\xi+C)}{2}) - \lambda)}} + C_1,$$

$$\xi = x + 2\tau at + x_0 \quad (27)$$

olarak bulunur.

Bu durumda lineer olmayan kübik-kuintik Schrödinger denkleminin tam çözümü,

$$q_{1,2}(x, t) = e^{i(-\tau x + \omega t + \varepsilon_0)} u_{1,2}(x, t) \quad (28)$$

biçiminde elde edilir.

Durum 1.3 (Trigonometrik fonksiyon çözümleri):

$\lambda^2-4\mu > 0$, $\lambda \neq 0$ ve $\mu = 0$ iken

$$u_{1,3}(\xi) = \sqrt{-\frac{2c_4}{\mu(\cosh(\lambda(\xi+C)) + \sinh(\lambda(\xi+C)) - 1)}} + C_1,$$

$$\xi = x + 2\tau at + x_0 \quad (29)$$

olarak bulunur.

Bu durumda lineer olmayan kübik-kuintik Schrödinger denkleminin tam çözümü,

$$q_{1,3}(x, t) = e^{i(-\tau x + \omega t + \varepsilon_0)} u_{1,3}(x, t) \quad (30)$$

biçiminde elde edilir.

Durum 1.4 (Rasyonel fonksiyon çözümleri):

$\lambda^2-4\mu=0$, $\lambda \neq 0$ ve $\mu \neq 0$ iken,

$$u_{1,4}(\xi) = \sqrt{\frac{2\lambda c_4(\xi+C)}{\mu(2\lambda(\xi+C)+4)}} + C_1,$$

$$\xi = x + 2\tau at + x_0 \quad (31)$$

olarak bulunur.

Bu durumda lineer olmayan kübik-kuintik Schrödinger denkleminin tam çözümü,

$$q_{1,4}(x, t) = e^{i(-\tau x + \omega t + \varepsilon_0)} u_{1,4}(x, t) \quad (32)$$

olarak edilir.

Durum 1.5 :

$\lambda^2-4\mu=0$, $\lambda=0$ ve $\mu=0$ iken,

$$u_{1,5}(\xi) = \sqrt{\frac{2\lambda c_4}{\mu\lambda(\xi+C)}} + C_1,$$

$$\xi = x + 2\tau at + x_0 \quad (33)$$

olarak bulunur.

Bu durumda lineer olmayan kübik-kuintik Schrödinger denkleminin tam çözümü,

$$q_{1,5}(x, t) = e^{i(-\tau x + \omega t + \varepsilon_0)} u_{1,5}(x, t) \quad (34)$$

olarak elde edilir.

Durum 2:

$$a_0 = \frac{6c_4}{3\lambda^2 + 4\mu}, a_1 = \frac{6c_4\sqrt{-3\mu}}{\mu(3\lambda^2 + 4\mu)} \quad (35)$$

ve

$$c_0 = \frac{\lambda^2}{4} + \frac{\lambda\sqrt{-3\mu}}{2},$$

$$c_1 = -\frac{3c_4^2(4\mu + 4\lambda\sqrt{-3\mu} - 3\lambda^2)}{(3\lambda^2 + 4\mu)^2},$$

$$c_2 = \frac{(-2\mu + \lambda\sqrt{-3\mu})(3\lambda^2 + 4\mu)}{18c_4},$$

$$c_3 = \frac{(3\lambda^2 + 4\mu)^2 \mu}{144c_4^2} \quad (36)$$

olarak bulunur. Elde edilen bu değerler ile beş farklı durum ortaya çıkacaktır:

Durum 2.1 (Hiperbolik fonksiyon çözümleri):

$\lambda^2 - 4\mu > 0$ ve $\mu \neq 0$ iken,

$$u_{2,1}(\xi) =$$

$$\sqrt{\frac{6c_4}{3\lambda^2 + 4\mu} + \frac{12c_4\sqrt{-3\mu}}{(3\lambda^2 + 4\mu)\left(\sqrt{\lambda^2 - 4\mu} \tanh\left(\frac{\sqrt{\lambda^2 - 4\mu}}{2}(\xi + C)\right) + \lambda\right)}} + C_1,$$

$$+C_1,$$

$$\xi = x + 2\tau at + x_0 \quad (37)$$

olarak bulunur.

Bu durumda lineer olmayan kübik-kuintik Schrödinger denkleminin tam çözümü,

$$q_{2,1}(x, t) = e^{i(-\tau x + \omega t + \varepsilon_0)} u_{2,1}(x, t) \quad (38)$$

biçiminde elde edilir.

Durum 2.2 (Trigonometrik fonksiyon çözümleri):

$\lambda^2 - 4\mu < 0$ ve $\mu \neq 0$ iken,

$$u_{2,2}(\xi) =$$

$$\sqrt{\frac{6c_4}{3\lambda^2 + 4\mu} + \frac{12c_4\sqrt{-3\mu}}{(3\lambda^2 + 4\mu)\left(\sqrt{4\mu - \lambda^2} \tan\left(\frac{\sqrt{4\mu - \lambda^2}}{2}(\xi + C)\right) - \lambda\right)}} + C_1,$$

$$+C_1,$$

$$\xi = x + 2\tau at + x_0 \quad (39)$$

olarak bulunur.

Bu durumda lineer olmayan kübik-kuintik Schrödinger denkleminin tam çözümü,

$$q_{2,2}(x, t) = e^{i(-\tau x + \omega t + \varepsilon_0)} u_{2,2}(x, t) \quad (40)$$

biçiminde elde edilir.

Durum 2.3 (Trigonometrik fonksiyon çözümleri):

$\lambda^2 - 4\mu > 0$, $\mu = 0$ ve $\lambda \neq 0$ iken,

$$u_{2,3}(\xi) =$$

$$\sqrt{\frac{6c_4}{3\lambda^2 + 4\mu} + \frac{6\lambda c_4\sqrt{-3\mu}}{\mu(3\lambda^2 + 4\mu)(\cosh(\lambda(\xi + C)) + \sinh(\lambda(\xi + C)) - 1)}} + C_1,$$

$$+C_1,$$

$$\xi = x + 2\tau at + x_0 \quad (41)$$

olarak bulunur.

Bu durumda lineer olmayan kübik-kuintik Schrödinger denkleminin tam çözümü,

$$q_{2,3}(x, t) = e^{i(-\tau x + \omega t + \varepsilon_0)} u_{2,3}(x, t) \quad (42)$$

biçiminde elde edilir.

Durum 2.4 (Rasyonel fonksiyon çözümleri):

$\lambda^2 - 4\mu = 0$, $\mu \neq 0$ ve $\lambda \neq 0$ iken,

$$u_{2,4}(\xi) = \sqrt{\frac{6c_4}{3\lambda^2 + 4\mu} - \frac{3c_4\lambda^2\sqrt{-3\mu}(\xi + C)}{\mu(3\lambda^2 + 4\mu)(\lambda(\xi + C) + 2)}} + C_1,$$

$$\xi = x + 2\tau at + x_0 \quad (43)$$

olarak bulunur.

Bu durumda lineer olmayan kübik-kuintik Schrödinger denkleminin tam çözümü,

$$q_{2,4}(x, t) = e^{i(-\tau x + \omega t + \varepsilon_0)} u_{2,4}(x, t) \quad (44)$$

Durum 2. 5:

$\lambda^2 - 4\mu = 0$, $\mu = 0$ ve $\lambda = 0$ iken,

$$u_{2,5}(\xi) = \sqrt{\frac{6c_4}{3\lambda^2 + 4\mu} + \frac{6c_4\sqrt{-3\mu}}{\mu(3\lambda^2 + 4\mu)(\xi + C)}} + C_1, \quad (45)$$

$$\xi = x + 2\tau at + x_0$$

olarak bulunur.

Bu durumda lineer olmayan kübik-kuintik Schrödinger denklemine tam çözümü,

$$q_{2,5}(x, t) = e^{i(-\tau x + \omega t + \varepsilon_0)} u_{2,5}(x, t) \quad (46)$$

biçiminde elde edilir.

Bu çalışmada elde edilen çözümler, literatürde var olanlardan farklıdır (Jawad, et. Al, 2017, Kaplan, vd. 2018).

4. Tartışma ve Sonuç

Bu çalışmada, lineer olmayan Schrödinger denklemine özel bir hali olan kübik-kuintik Schrödinger denklemine tam çözümleri, yeni ve etkili bir teknik olan, üstel $(-\Phi(\xi))$ yöntemi kullanılarak elde edilmiştir. Bu makalede bulunan tam çözümler, denklemin yeni hareketli dalga çözümleridir. Üstel $(-\Phi(\xi))$ yöntemi, ele alınan denklemlerin farklı tipten çözümlerinin elde edilmesini sağlaması açısından diğer yöntemlere kıyasla üstünlükleri bulunan bir yöntemdir. Bu makalede yapılan hesaplamalarda Maple paket programı kullanılmıştır.

İlerleyen çalışmalarda, ilgili yöntem farklı denklem ve denklem sistemlerine de uygulanacaktır. Ayrıca ilgili yöntemin farklı bir versiyonu olan modifiye edilmiş üstel $(-\Phi(\xi))$ yöntemi ilgili denkleme uygulanarak, elde edilen çözümler kıyaslanabilir.

Bu çalışmada elde edilen sonuçların, denklemin modellediği fiziksel olaylara kaynaklık etme açısından matematiksel fizik ve diğer uygulamalı alanlarda kullanışlı olacağı düşünülmektedir.

5. Kaynaklar

- Abdou, M.A. 2008. Further improved F-expansion and new exact solutions for nonlinear evolution equations. *Nonlinear Dynamics*, **52**, 277-288.
- Ablowitz, M.J. and Segur, H., 1981. Solitons and Inverse Scattering Transformation, **4**, SIAM, Philadelphia, 1-84.
- Adem, A.R. and Khalique, C.M., 2016. Conserved quantities and solutions of a (2+1)-dimensional Haragus-Courcelle-Il'ichev model. *Computers and Mathematics with Applications*, **71**, 1129-1136.
- Akter, J. and Akbar, M.A., 2015. Exact solutions to the Benney-Luke equation and the Phi-4 equations by using modified simple equation method. *Results in Physics*, **5**, 125-130.
- Ali, S., Rizvia and S.T.R., Younis, M., 2015. Traveling wave solutions for nonlinear dispersive water-wave systems with time-dependent coefficients. *Nonlinear Dynamics*, **82**, 1755-1762.
- Alquran, M.T. 2012. Solitons and periodic solutions to nonlinear partial differential equations by the sine-cosine method. *Appl. Math. Inf. Sci.*, **6(1)**, 85-88.
- Baskonus, H.M., Bulut, H., and Atangana, A. 2016. On the complex hyperbolic structures of the longitudinal wave equation in a magneto-electro-elastic circular rod. *Smart Material and Structures*, **25**, 035022.
- Biswas, A., Jawad, A.J.M. and Zhou, Q., 2018. Resonant optical solitons with anti-cubic nonlinearity. *Optik*, **157**, 525-531.
- Biswas, A. and Khalique, C.M., 2011. Stationary solutions for nonlinear dispersive Schrödinger's equation. *Nonlinear Dynamics*, **63**, 623-626.
- Biswas, A. and Konar, S., 2006. Introduction to non-Kerr law optical solitons, **1**, CRC Press, Boca Raton FL, 27-54.
- Biswas, A. and Khalique, C.M., 2011. Stationary solutions for nonlinear dispersive Schrödinger's equation. *Nonlinear Dynamics*, **63**, 623-626.
- Fan, E., 2000. Extended tanh-function method and its applications to nonlinear equations. *Physics Letters A*, **277**, 212-218.

- He, J.H. and Abdou, M.A., 2007. New periodic solutions for nonlinear evolution equations using Exp-function method. *Chaos, Solitons and Fractals*, **34**, 1421-1429.
- Inan, I.E., Ugurlu, Y. and Inc, M., 2015. New Applications of the (G'/G,1/G)-Expansion Method. *Acta Physica Polonica A*, **128(3)**, 245-251.
- Islam, Md. S., Khan, K. and Akbar, M.A., 2015. An analytical method for finding exact solutions of modified Korteweg-de Vries equation. *Results in Physics*, **5**, 131-135.
- Ismael, H.F., Bulut, H., Baskonus, H.M., Gao, W. 2020. Newly modified method and its application to the coupled Boussinesq equation in ocean engineering with its linear stability analysis. *Communications in Theoretical Physics*, **72 (11)**, 115002.
- Jawad, A.J., Mirzazadeh, M., Zhou, Q. and Biswas, A., 2017. Optical solitons with anti-cubic nonlinearity using three integration schemes. *Superlattices and Microstructures*, **105**, 1-10.
- Kaabar, M.K.A., Kaplan, M. and Siri, Z., 2021. New Exact Soliton Solutions of the (3+1)-Dimensional Conformable Wazwaz-Benjamin-Bona-Mahony Equation via Two Novel Techniques. *Journal of Function Spaces*, 465990.
- Kaplan, M., Hosseini, K., Samadani, F., Raza, N. 2018. Optical soliton solutions of the cubic-quintic nonlinear Schrödinger's equation including an anti-cubic term. *Journal of Modern Optics*, **65(12)** 1431-1436.
- Kumar, D. and Kaplan, M., 2018. New analytical solutions of (2+1)-dimensional conformable time fractional Zoomeron equation via two distinct techniques. *Chinese Journal of Physics*, **56 (5)**, 2173-2185.
- Kumar, D., Hosseini, and K., Samadani, F., 2017. The sine-Gordon expansion method to look for the traveling wave solutions of the Tzitzéica type equations in nonlinear optics. *Optik*, **149**, 439-446.
- Lü, X., Tian, B., Zhang, H-Q., Xu, T. and Li, H., 2012. Generalized (2+1)-dimensional Gardner model: bilinear equations, Bäcklund transformation, Lax representation and interaction mechanisms. *Nonlinear Dynamics*, **67**, 2279-2290.
- Ma, W.X., Abdeljabbar, A. and Asaad, M.G., 2011. Wronskian and Grammian solutions to a (3+1)-dimensional generalized KP equation. *Applied Mathematics and Computation*, **217**, 10016-10023.
- Ma, W.X.A and Lee, J.H., 2009. A transformed rational function method and exact solutions to the 3+1 dimensional Jimbo-Miwa equation. *Chaos, Solitons and Fractals*, **42**, 1356-1363.
- Mirzazadeh, M., Arnous, A.H., Mahmood, M.F., Zerrad, E. and Biswas, A., 2015. Soliton solutions to resonant nonlinear Schrödinger's equation with time-dependent coefficients by trial solution approach. *Nonlinear Dynamics*, **81**, 277-282.
- Roshid, H.O., Kabir, R.C., Bhowmik, R.C. and Datta, B.K., 2014. Investigation of solitary wave solutions for Vakhnenko-Parkes equation via exp-function and $\exp(-\Phi(\xi))$ method. *SpringerPlus*, **3**, 692.
- Wang, M.L., 1995. Solitary wave solutions for variant Boussinesq equations. *Physics Letters A*, **199**, 169-172.
- Wazwaz, A.M. 2007. Multiple-soliton solutions for the Boussinesq equation. *Applied Mathematics and Computation*, **192 (2)**, 479-486.
- Wazwaz, A.M. 2004. The tanh method for travelling wave solutions of nonlinear equations. *Applied Mathematics and Computation*, **154 (3)**, 713-723.
- Yel, G. Baskonus, H.M. 2019. Solitons in conformable time-fractional Wu-Zhang system arising in coastal design. *Pramana* **92**, 57.
- Zayed, E.M.E., Alngar, M.E.M. and Al-Nowehy, A.G., 2019. On solving the nonlinear Schrödinger equation with an anti-cubic nonlinearity in presence of Hamiltonian perturbation terms. *Optik*, **178** 488-508.

Anti-pedals and Primitives of Curves in Minkowski Plane

Gülşah AYDIN ŞEKERCI

Süleyman Demirel University, Faculty of Arts and Sciences, Department of Mathematics, Isparta.

e-posta: gulsahaydin@sdu.edu.tr. ORCID ID: <http://orcid.org/0000-0001-9130-2781>

Geliş Tarihi: 20.11.2021

Kabul Tarihi: 14.02.2022

Abstract

Keywords

Plane curves; Pedal;
Anti-pedal; Primitive;
Minkowski Plane

The orthogonal projection of a fixed point on the tangent lines of a given curve yields a pedal curve of that curve. The aim of this study is to examine some special curves, such as pedal curves, which have singular points even for regular curves, in the Minkowski plane. For this, we investigate an anti-pedal and a primitive of curve, which is closely related to the pedal curve. The primitive of a curve is a curve that is provided by the inverse construction to make pedal. Using the envelope of a family of functions, we obtain the notion of primitive for the curves in the Minkowski plane. Then, we show that an anti-pedal of the original curve is equal to the inversion image of the pedal curve. Moreover, we analyze the relationships between primitive and anti-pedal of the curve using the inversion. We also present examples that provide our results.

Minkowski Düzleminde Eğrilerin Anti-Pedalları ve İlkelleri

Öz

Anahtar kelimeler

Düzlem Eğrileri; Pedal;
Anti-pedal; İlkel;
Minkowski Düzlem

Verilen bir eğrinin teğet doğruları üzerindeki sabit bir noktanın dik izdüşümü, o eğrinin bir pedal eğrisini oluşturur. Bu çalışmanın amacı, düzgün eğriler için bile tekil noktaları olan pedal eğriler gibi bazı özel eğrileri Minkowski düzleminde incelemektir. Bunun için, pedal eğrisi ile yakından ilişkili olan, eğrinin anti-pedalları ve ilkellerini araştırdık. Bir eğrinin ilkeli, pedal yapmak için ters yapı tarafından sağlanan bir eğridir. Bir fonksiyon ailesinin örtüsünü kullanarak, Minkowski düzlemindeki eğriler için ilkel kavramını elde ettik. Daha sonra, orijinal eğrinin bir anti-pedallının, pedal eğrisinin inversiyon görüntüsüne eşit olduğunu gösterdik. Dahası, inversiyonu kullanarak eğrinin ilkeli ve anti-pedalları arasındaki ilişkileri analiz ettik. Ayrıca, sonuçlarımızı sağlayan örnekler sunduk.

© Afyon Kocatepe Üniversitesi

1. Introduction

Singularity theory is one of important topics to research because it arises in many problems in daily life. This theory is also used to link physics and mathematics. Many other sub-disciplines of mathematics, including differential geometry and algebra, utilize from it (Li and Sun 2019). The idea of combining differential geometry with singularity theory was proposed by Arnold (1990) and Thom (1956). Therefore, it can be said that they did pioneering work in this field. Many researchers later discussed the singularity of curves in accordance with their theories.

Pedal, anti-pedal and primitive curves, which form the basis of our study, are closely related to the

singularity theory. Pedal curves are defined as the locus of the foot of the perpendicular from the given point to the tangent to given curve and primitive curves are defined as the envelope of the normal lines to its position vectors at their ends (Arnold 1989). There are numerous studies on pedal curves. One of the studies has been proposed by Nishimura (2008). He worked on pedal curves produced by dual curve germs that are non-singular. Another study on this subject has been introduced by Bakurova (2013). He examined pedal curves in Minkowski plane. After that, the pedaloids have been obtained as an analogous notion of evolutoids (Izumiya and Takeuchi 2019a). Also, using definition of the pedal curve, Izumiya and Takeuchi (2020) introduced the notion of the anti-pedal of a curve whose singularities also correspond to the inflection points of the original curve. Moreover, they gave the notion

of primitivoids, which are relatives of the primitive. In another study, they examined pedal, anti-pedal and primitive for quadratic curves (Izumiya and Takeuchi 2019b).

In this study, we look at anti-pedals and primitives, both of which have singularities even for regular curves. Especially, we consider curves in the Minkowski plane. Our conclusions are Lorentzian analogue to the results of Izumiya and Takeuchi (2020). Then, we define the notions of anti-pedal, primitive in the Minkowski plane and examine the relationships between them.

2. Material and Method

It is well known that the Minkowski plane \mathbb{R}_1^2 is the plane \mathbb{R}^2 allowing the metric produced by the scalar product $\langle \mathbf{u}, \mathbf{v} \rangle = -u_1v_1 + u_2v_2$ where $\mathbf{u} = (u_1, u_2)$ and $\mathbf{v} = (v_1, v_2)$. The vectors in \mathbb{R}_1^2 are classified as follows by this product:

If $\langle \mathbf{u}, \mathbf{u} \rangle > 0$ or $\mathbf{u} = 0$, then \mathbf{u} is spacelike. If $\langle \mathbf{u}, \mathbf{u} \rangle = 0$ or $\langle \mathbf{u}, \mathbf{u} \rangle < 0$ for a non-zero vector, then \mathbf{u} is lightlike or timelike, respectively (O'Neill 1983).

The norm of a vector $\mathbf{u} = (u_1, u_2) \in \mathbb{R}_1^2$ is given by $\|\mathbf{u}\| = \sqrt{|\langle \mathbf{u}, \mathbf{u} \rangle|}$ and the vector \mathbf{u}^\perp is provided by $\mathbf{u}^\perp = (u_2, u_1)$, which is orthogonal to \mathbf{u} (Izumiya et al. 2018). Furthermore, the signature of \mathbf{u} is indicated by ε and so $\frac{\langle \mathbf{u}, \mathbf{u} \rangle}{\|\mathbf{u}\|^2} = \varepsilon$.

Let $\gamma: I \rightarrow \mathbb{R}_1^2$ be a regular curve, which is parametrized by an open interval I . For any $s \in I$, the curve is a spacelike curve, a timelike curve, a lightlike curve if $\langle \gamma'(s), \gamma'(s) \rangle > 0$, $\langle \gamma'(s), \gamma'(s) \rangle < 0$, $\langle \gamma'(s), \gamma'(s) \rangle = 0$, respectively. In addition, $\gamma'(s)$ is velocity vector of γ and is written as $\gamma'(s) = \frac{d\gamma}{ds}(s)$. If a curve γ is timelike or spacelike, we call it a non-lightlike curve (Li and Sun 2019).

Assume that $\gamma: I \rightarrow \mathbb{R}_1^2$ is a non-lightlike curve with an arc-length parameter s such that $\|\gamma'(s)\| = 1$. In this situation, $\mathbf{T}(s) = \gamma'(s)$ is the unit tangent vector with

$$\text{sgn } \mathbf{T}(s) = \langle \mathbf{T}(s), \mathbf{T}(s) \rangle = \varepsilon \tag{1}$$

and $\mathbf{N}(s)$ is the unit normal vector with

$$\text{sgn } \mathbf{N}(s) = \langle \mathbf{N}(s), \mathbf{N}(s) \rangle = -\varepsilon. \tag{2}$$

Hence, we write the Frenet formula:

$$\frac{d}{ds} \begin{bmatrix} \mathbf{T}(s) \\ \mathbf{N}(s) \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 & \kappa(s) \\ \kappa(s) & 0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \mathbf{T}(s) \\ \mathbf{N}(s) \end{bmatrix} \tag{3}$$

where $\kappa(s)$ is the curvature of γ (Li and Sun 2019).

Definition 2.1. For a fixed ϕ , the envelope of the family of lines defined by $F(s, \mathbf{x})$ consists of the points \mathbf{x} in the plane where s exists with (Giblin and Warder 2014)

$$F(s, \mathbf{x}) = \frac{\partial F}{\partial s}(s, \mathbf{x}) = 0. \tag{4}$$

Definition 2.2. Let γ be a non-lightlike regular curve in Minkowski plane. A pedal of curve γ is given by (Aydın Şekerci and Izumiya 2021)

$$Pe_\gamma(s) = -\varepsilon \langle \gamma(s), \mathbf{N}(s) \rangle \mathbf{N}(s). \tag{5}$$

3. Results and Discussion

Let $\gamma: I \rightarrow \mathbb{R}_1^2/\{0\}$ be a non-lightlike curve with arc-parameter in Minkowski plane and there are no lightlike points. We define a family of functions

$$H: I \times (\mathbb{R}_1^2/\{0\}) \rightarrow \mathbb{R} \\ (s, \mathbf{x}) \mapsto H(s, \mathbf{x}) = \langle \mathbf{x} - \gamma(s), \gamma(s) \rangle.$$

For fixed $s \in I$, $H(s, \mathbf{x}) = 0$ is an equation of the line through $\gamma(s)$ and orthogonal to the position vector $\gamma(s)$.

The envelope of family of lines is the primitive of curve γ . According to that, we obtain

$$\frac{\partial H}{\partial s}(s, \mathbf{x}) = \langle -\gamma'(s), \gamma(s) \rangle + \langle \mathbf{x} - \gamma(s), \gamma'(s) \rangle \\ = \langle \mathbf{x} - 2\gamma(s), \mathbf{T}(s) \rangle$$

Any vector in \mathbb{R}_1^2 is represented by a linear combination as $\lambda \mathbf{T}(s) + \xi \mathbf{N}(s)$. Using this linear combination for the vector $\mathbf{x} - \gamma(s)$ and substituting to $\frac{\partial H}{\partial s}(s, \mathbf{x}) = 0$, we obtain

$$\langle \lambda \mathbf{T}(s) + \xi \mathbf{N}(s) - \gamma(s), \mathbf{T}(s) \rangle = 0. \tag{6}$$

Then, we have the following equation for λ :

$$\lambda = \varepsilon \langle \mathbf{T}(s), \gamma(s) \rangle. \tag{7}$$

Also, considering $H(s, \mathbf{x}) = 0$, we get

$$H(s, \mathbf{x}) = \langle \mathbf{x} - \gamma(s), \gamma(s) \rangle = 0. \tag{8}$$

Moreover, from $\mathbf{x} - \gamma(s) = \lambda \mathbf{T}(s) + \xi \mathbf{N}(s)$, we have

$$\lambda \langle \mathbf{T}(s), \gamma(s) \rangle + \xi \langle \mathbf{N}(s), \gamma(s) \rangle = 0. \tag{9}$$

Using λ we write

$$\varepsilon\langle \mathbf{T}(s), \boldsymbol{\gamma}(s) \rangle^2 + \xi\langle \mathbf{N}(s), \boldsymbol{\gamma}(s) \rangle = 0. \quad (10)$$

Thus, we find

$$\xi = -\varepsilon \frac{\langle \mathbf{T}(s), \boldsymbol{\gamma}(s) \rangle^2}{\langle \mathbf{N}(s), \boldsymbol{\gamma}(s) \rangle} \quad (11)$$

Taking into account λ and ξ ,

$$\mathbf{x} = \boldsymbol{\gamma}(s) + \varepsilon\langle \mathbf{T}(s), \boldsymbol{\gamma}(s) \rangle \mathbf{T}(s) - \frac{\varepsilon\langle \mathbf{T}(s), \boldsymbol{\gamma}(s) \rangle^2}{\langle \mathbf{N}(s), \boldsymbol{\gamma}(s) \rangle} \mathbf{N}(s).$$

From $\boldsymbol{\gamma}(s) = \varepsilon\langle \mathbf{T}(s), \boldsymbol{\gamma}(s) \rangle \mathbf{T}(s) - \varepsilon\langle \mathbf{N}(s), \boldsymbol{\gamma}(s) \rangle \mathbf{N}(s)$, we write

$$\begin{aligned} \mathbf{x} &= \boldsymbol{\gamma}(s) + \varepsilon\langle \mathbf{T}(s), \boldsymbol{\gamma}(s) \rangle \mathbf{T}(s) - \frac{\varepsilon\langle \mathbf{T}(s), \boldsymbol{\gamma}(s) \rangle^2}{\langle \mathbf{N}(s), \boldsymbol{\gamma}(s) \rangle} \mathbf{N}(s) \\ &= \boldsymbol{\gamma}(s) + \boldsymbol{\gamma}(s) + \varepsilon\langle \mathbf{N}(s), \boldsymbol{\gamma}(s) \rangle \mathbf{N}(s) \\ &\quad - \frac{\varepsilon\langle \mathbf{T}(s), \boldsymbol{\gamma}(s) \rangle^2}{\langle \mathbf{N}(s), \boldsymbol{\gamma}(s) \rangle} \mathbf{N}(s) \\ &= 2\boldsymbol{\gamma}(s) + \varepsilon \left[\frac{\langle \mathbf{N}(s), \boldsymbol{\gamma}(s) \rangle^2}{\langle \mathbf{N}(s), \boldsymbol{\gamma}(s) \rangle} \right] \mathbf{N}(s) \\ &\quad - \varepsilon \left[\frac{\langle \mathbf{T}(s), \boldsymbol{\gamma}(s) \rangle^2}{\langle \mathbf{N}(s), \boldsymbol{\gamma}(s) \rangle} \right] \mathbf{N}(s). \end{aligned}$$

Using the norm of $\boldsymbol{\gamma}(s)$, which is given as

$$\|\boldsymbol{\gamma}(s)\|^2 = \text{sgn } \boldsymbol{\gamma}(s) \left[\begin{array}{l} \varepsilon\langle \mathbf{T}(s), \boldsymbol{\gamma}(s) \rangle^2 \\ -\varepsilon\langle \mathbf{N}(s), \boldsymbol{\gamma}(s) \rangle^2 \end{array} \right],$$

there exists

$$\mathbf{x} = 2\boldsymbol{\gamma}(s) - \text{sgn } \boldsymbol{\gamma}(s) \frac{\|\boldsymbol{\gamma}(s)\|^2}{\langle \mathbf{N}(s), \boldsymbol{\gamma}(s) \rangle} \mathbf{N}(s).$$

Definition 3.1. The primitive $\text{Pr}_{\boldsymbol{\gamma}}: I \rightarrow \mathbb{R}_1^2/\{0\}$ of Minkowski plane curve $\boldsymbol{\gamma}$ is given by

$$\text{Pr}_{\boldsymbol{\gamma}}(s) = 2\boldsymbol{\gamma}(s) - \text{sgn } \boldsymbol{\gamma}(s) \frac{\|\boldsymbol{\gamma}(s)\|^2}{\langle \mathbf{N}(s), \boldsymbol{\gamma}(s) \rangle} \mathbf{N}(s). \quad (12)$$

Now, let us define the anti-pedal curve in the Minkowski plane. The anti-pedal curve is defined by the pedal curve and inversion. It is known that the pedal is given as the envelope of a family of functions (Aydın Şekerçi and Izumiya 2021):

$$\begin{aligned} G: I \times (\mathbb{R}_1^2/\{0\}) &\rightarrow \mathbb{R} \\ (s, \mathbf{x}) &\mapsto G(s, \mathbf{x}) = \langle \mathbf{x} - \boldsymbol{\gamma}(s), \mathbf{x} \rangle. \end{aligned}$$

We use the definition of inversion, which is given by

$$\begin{aligned} \Psi: \mathbb{R}_1^2/\{0\} &\rightarrow \mathbb{R}_1^2/\{0\} \\ \mathbf{x} &\mapsto \Psi(\mathbf{x}) = \frac{\mathbf{x}}{\|\mathbf{x}\|^2} = \text{sgn } \mathbf{x} \frac{\mathbf{x}}{\langle \mathbf{x}, \mathbf{x} \rangle}, \end{aligned}$$

to define an antipedal curve. Then we have

$$\Psi(g_s^{-1}(0)) = \{\mathbf{x}: \langle \mathbf{x}, \boldsymbol{\gamma}(s) \rangle = \text{sgn } \mathbf{x}\} \quad (13)$$

for $g_s(\mathbf{x}) = G(s, \mathbf{x})$. Here, $G(s, \mathbf{x}) = 0$ means that

$$\text{sgn } \mathbf{x} \left\langle \frac{\mathbf{x}}{\|\mathbf{x}\|^2}, \boldsymbol{\gamma}(s) \right\rangle = 1 \quad (14)$$

since $\langle \mathbf{x} - \boldsymbol{\gamma}(s), \mathbf{x} \rangle = 0$. Thus, we define a family of functions:

$$\begin{aligned} F: I \times (\mathbb{R}_1^2/\{0\}) &\rightarrow \mathbb{R} \\ (s, \mathbf{x}) &\mapsto F(s, \mathbf{x}) = \langle \mathbf{x}, \boldsymbol{\gamma}(s) \rangle - \text{sgn } \mathbf{x}. \end{aligned}$$

The envelope of the family of lines is the anti-pedal curve of $\boldsymbol{\gamma}$. According to that, we obtain

$$\frac{\partial F}{\partial s}(s, \mathbf{x}) = \langle \mathbf{x}, \boldsymbol{\gamma}'(s) \rangle = 0. \quad (15)$$

Any vector in \mathbb{R}_1^2 is represented by a linear combination as $\lambda\mathbf{T}(s) + \xi\mathbf{N}(s)$. Using this linear combination for the vector $\mathbf{x} - \boldsymbol{\gamma}(s)$ and substituting to $\frac{\partial F}{\partial s}(s, \mathbf{x}) = 0$, we have the following equation for λ :

$$\lambda = 0. \quad (16)$$

Also, using λ in $F(s, \mathbf{x}) = 0$, we get

$$\xi\langle \mathbf{N}(s), \boldsymbol{\gamma}(s) \rangle = \text{sgn } \mathbf{x}. \quad (17)$$

Then, we obtain

$$\xi = \frac{\text{sgn } \mathbf{x}}{\langle \mathbf{N}(s), \boldsymbol{\gamma}(s) \rangle} \quad (18)$$

and so, \mathbf{x} can be written as follows:

$$\mathbf{x} = \frac{\text{sgn } \mathbf{x}}{\langle \mathbf{N}(s), \boldsymbol{\gamma}(s) \rangle} \mathbf{N}(s). \quad (19)$$

Moreover, the signature of \mathbf{x} is equal to the signature of $\mathbf{N}(s)$. In that case, the following definition is expressed.

Definition 3.2. An anti-pedal $\text{APe}_{\boldsymbol{\gamma}}: I \rightarrow \mathbb{R}_1^2/\{0\}$ of the curve $\boldsymbol{\gamma}$ is given by

$$\text{APe}_{\boldsymbol{\gamma}}(s) = \frac{-\varepsilon}{\langle \mathbf{N}(s), \boldsymbol{\gamma}(s) \rangle} \mathbf{N}(s). \quad (20)$$

Proposition 3.3. For any unit speed non-lightlike regular curve $\boldsymbol{\gamma}: I \rightarrow \mathbb{R}_1^2/\{0\}$, there exists

$$\Psi \circ \text{APe}_{\gamma} = \text{Pe}_{\gamma} \quad (21)$$

where Ψ is an inversion, APe_{γ} is an anti-pedal curve of γ and Pe_{γ} is a pedal curve of γ .

Proof. We obtain the equation with direct calculations using the anti-pedal of curve and inversion as follows:

$$\begin{aligned} (\Psi \circ \text{APe}_{\gamma})(s) &= \Psi(\text{APe}_{\gamma}(s)) \\ &= \Psi\left(\frac{-\varepsilon}{\langle \mathbf{N}(s), \boldsymbol{\gamma}(s) \rangle} \mathbf{N}(s)\right) \\ &= \frac{\frac{-\varepsilon}{\langle \mathbf{N}(s), \boldsymbol{\gamma}(s) \rangle} \mathbf{N}(s)}{\left\| \frac{-\varepsilon}{\langle \mathbf{N}(s), \boldsymbol{\gamma}(s) \rangle} \mathbf{N}(s) \right\|^2} \\ &= \frac{\frac{-\varepsilon}{\langle \mathbf{N}(s), \boldsymbol{\gamma}(s) \rangle} \mathbf{N}(s)}{1} \\ &= \frac{-\varepsilon \langle \mathbf{N}(s), \boldsymbol{\gamma}(s) \rangle \mathbf{N}(s)}{\langle \mathbf{N}(s), \boldsymbol{\gamma}(s) \rangle^2} \\ &= -\varepsilon \langle \mathbf{N}(s), \boldsymbol{\gamma}(s) \rangle \mathbf{N}(s) \\ &= \text{Pe}_{\gamma}(s) \end{aligned}$$

Proposition 3.4. For any unit speed non-lightlike regular curve $\gamma: I \rightarrow \mathbb{R}_1^2 \setminus \{0\}$, there exists

$$\Psi \circ \text{Pe}_{\gamma} = \text{APe}_{\gamma} \quad (22)$$

where Ψ is an inversion, APe_{γ} is an anti-pedal curve of γ and Pe_{γ} is a pedal curve of γ .

Proof. Similar to the proof of Proposition 3.3, we obtain the equation with direct calculations using the pedal of curve and inversion as follows:

$$\begin{aligned} \Psi \circ \text{Pe}_{\gamma}(s) &= \Psi(\text{Pe}_{\gamma}(s)) \\ &= \Psi(-\varepsilon \langle \mathbf{N}(s), \boldsymbol{\gamma}(s) \rangle \mathbf{N}(s)) \\ &= \frac{-\varepsilon \langle \mathbf{N}(s), \boldsymbol{\gamma}(s) \rangle \mathbf{N}(s)}{\langle \mathbf{N}(s), \boldsymbol{\gamma}(s) \rangle^2} \\ &= \frac{-\varepsilon \mathbf{N}(s)}{\langle \mathbf{N}(s), \boldsymbol{\gamma}(s) \rangle} \\ &= \text{APe}_{\gamma}(s). \end{aligned}$$

Theorem 3.5. Let γ be a unit speed non-lightlike curve in Minkowski plane. Assume that γ does not pass through the origin and there are no lightlike points. Then, the primitive and the anti-pedal of γ have the following relationship:

$$\text{Pr}_{\gamma}(s) = -\varepsilon \text{sgn } \boldsymbol{\gamma}(s) \text{APe}_{\Psi \circ \gamma}(s) \quad (23)$$

where ε is the signature of the tangent vector field of γ , $\text{sgn } \boldsymbol{\gamma}(s)$ is the signature of $\boldsymbol{\gamma}$ and Ψ is an inversion.

Proof. Firstly, we find $\text{APe}_{\Psi \circ \gamma}(s)$. For this, the family of functions is $F(s, \mathbf{x}) = \langle \mathbf{x}, \boldsymbol{\gamma}(s) \rangle - \text{sgn } \mathbf{x}$. Since $F(s, \mathbf{x}) = 0$, we get

$$\begin{aligned} \langle \mathbf{x}, (\Psi \circ \boldsymbol{\gamma})(s) \rangle - \text{sgn } \mathbf{x} &= 0, \\ \left\langle \mathbf{x}, \frac{\boldsymbol{\gamma}(s)}{\|\boldsymbol{\gamma}(s)\|^2} \right\rangle &= \text{sgn } \mathbf{x}. \end{aligned} \quad (24)$$

Any vector in \mathbb{R}_1^2 is represented by a linear combination as $\lambda \mathbf{T}(s) + \xi \mathbf{N}(s)$. Using this linear combination for the vector \mathbf{x} ,

$$\begin{aligned} \frac{\lambda}{\|\boldsymbol{\gamma}(s)\|^2} \langle \mathbf{T}(s), \boldsymbol{\gamma}(s) \rangle + \frac{\xi}{\|\boldsymbol{\gamma}(s)\|^2} \langle \mathbf{N}(s), \boldsymbol{\gamma}(s) \rangle \\ = \text{sgn } \mathbf{x}. \end{aligned} \quad (25)$$

Moreover, we obtain

$$\frac{\partial F}{\partial s}(s, \mathbf{x}) = \left\langle \mathbf{x}, \left(\frac{\boldsymbol{\gamma}(s)}{\|\boldsymbol{\gamma}(s)\|^2} \right)' \right\rangle = 0. \quad (26)$$

Since

$$\begin{aligned} \left(\frac{\boldsymbol{\gamma}(s)}{\|\boldsymbol{\gamma}(s)\|^2} \right)' &= \frac{1}{\|\boldsymbol{\gamma}(s)\|^2} \mathbf{T}(s) \\ &\quad - \frac{2 \text{sgn } \boldsymbol{\gamma}(s) \langle \mathbf{T}(s), \boldsymbol{\gamma}(s) \rangle}{\|\boldsymbol{\gamma}(s)\|^4} \boldsymbol{\gamma}(s), \end{aligned}$$

Eq. (26) is written as

$$\begin{aligned} \left\langle \lambda \mathbf{T}(s) + \xi \mathbf{N}(s), \frac{1}{\|\boldsymbol{\gamma}(s)\|^2} \mathbf{T}(s) \right\rangle \\ - \left\langle \lambda \mathbf{T}(s), \frac{2 \text{sgn } \boldsymbol{\gamma}(s) \langle \mathbf{T}(s), \boldsymbol{\gamma}(s) \rangle}{\|\boldsymbol{\gamma}(s)\|^4} \boldsymbol{\gamma}(s) \right\rangle \\ - \left\langle \xi \mathbf{N}(s), \frac{2 \text{sgn } \boldsymbol{\gamma}(s) \langle \mathbf{T}(s), \boldsymbol{\gamma}(s) \rangle}{\|\boldsymbol{\gamma}(s)\|^4} \boldsymbol{\gamma}(s) \right\rangle = 0. \end{aligned} \quad (27)$$

According to that, we have

$$\begin{aligned} \lambda \frac{\varepsilon}{\|\boldsymbol{\gamma}(s)\|^2} - \frac{2\lambda \text{sgn } \boldsymbol{\gamma}(s) \langle \boldsymbol{\gamma}(s), \mathbf{T}(s) \rangle^2}{\|\boldsymbol{\gamma}(s)\|^4} \\ - \frac{2\xi \text{sgn } \boldsymbol{\gamma}(s) \langle \boldsymbol{\gamma}(s), \mathbf{T}(s) \rangle \langle \boldsymbol{\gamma}(s), \mathbf{N}(s) \rangle}{\|\boldsymbol{\gamma}(s)\|^4} = 0. \end{aligned} \quad (28)$$

If we multiply Eq.(25) by $\frac{2 \operatorname{sgn} \boldsymbol{\gamma}(s) \langle \boldsymbol{\gamma}(s), \mathbf{T}(s) \rangle}{\|\boldsymbol{\gamma}(s)\|^2}$ and add Eq.(28) side by side, then we can write as

$$\lambda = 2\varepsilon \operatorname{sgn} \boldsymbol{\gamma}(s) \operatorname{sgn} \mathbf{x} \langle \boldsymbol{\gamma}(s), \mathbf{T}(s) \rangle. \quad (29)$$

Using this λ , which we have obtained, we find ξ as follows:

$$\xi = \frac{\operatorname{sgn} \boldsymbol{\gamma}(s) \operatorname{sgn} \mathbf{x}}{\langle \boldsymbol{\gamma}(s), \mathbf{N}(s) \rangle} [\langle \boldsymbol{\gamma}(s), \boldsymbol{\gamma}(s) \rangle - 2\varepsilon \langle \boldsymbol{\gamma}(s), \mathbf{T}(s) \rangle^2]. \quad (30)$$

Therefore, we get

$$\begin{aligned} \mathbf{x} &= 2\varepsilon \operatorname{sgn} \boldsymbol{\gamma}(s) \operatorname{sgn} \mathbf{x} \langle \boldsymbol{\gamma}(s), \mathbf{T}(s) \rangle \mathbf{T}(s) \\ &\quad + \frac{\operatorname{sgn} \boldsymbol{\gamma}(s) \operatorname{sgn} \mathbf{x}}{\langle \boldsymbol{\gamma}(s), \mathbf{N}(s) \rangle} [\langle \boldsymbol{\gamma}(s), \boldsymbol{\gamma}(s) \rangle \\ &\quad - 2\varepsilon \langle \boldsymbol{\gamma}(s), \mathbf{T}(s) \rangle^2] \mathbf{N}(s) \\ &= 2 \operatorname{sgn} \boldsymbol{\gamma}(s) \operatorname{sgn} \mathbf{x} [\boldsymbol{\gamma}(s) + \varepsilon \langle \boldsymbol{\gamma}(s), \mathbf{N}(s) \rangle \mathbf{N}(s)] \\ &\quad + \frac{\operatorname{sgn} \boldsymbol{\gamma}(s) \operatorname{sgn} \mathbf{x}}{\langle \boldsymbol{\gamma}(s), \mathbf{N}(s) \rangle} [\langle \boldsymbol{\gamma}(s), \boldsymbol{\gamma}(s) \rangle \\ &\quad - 2\varepsilon \langle \boldsymbol{\gamma}(s), \mathbf{T}(s) \rangle^2] \mathbf{N}(s) \\ &= 2 \operatorname{sgn} \boldsymbol{\gamma}(s) \operatorname{sgn} \mathbf{x} \boldsymbol{\gamma}(s) \\ &\quad + \frac{\operatorname{sgn} \mathbf{x} \operatorname{sgn} \boldsymbol{\gamma}(s) \langle \boldsymbol{\gamma}(s), \boldsymbol{\gamma}(s) \rangle}{\langle \boldsymbol{\gamma}(s), \mathbf{N}(s) \rangle} \mathbf{N}(s) \\ &\quad - \frac{2 \operatorname{sgn} \mathbf{x}}{\langle \boldsymbol{\gamma}(s), \mathbf{N}(s) \rangle} [\varepsilon \operatorname{sgn} \boldsymbol{\gamma}(s) \langle \boldsymbol{\gamma}(s), \mathbf{T}(s) \rangle^2 \\ &\quad - \varepsilon \operatorname{sgn} \boldsymbol{\gamma}(s) \langle \boldsymbol{\gamma}(s), \mathbf{N}(s) \rangle^2] \mathbf{N}(s) \\ &= 2 \operatorname{sgn} \boldsymbol{\gamma}(s) \operatorname{sgn} \mathbf{x} \boldsymbol{\gamma}(s) \\ &\quad + \frac{\operatorname{sgn} \mathbf{x} \|\boldsymbol{\gamma}(s)\|^2}{\langle \boldsymbol{\gamma}(s), \mathbf{N}(s) \rangle} \mathbf{N}(s) - \frac{2 \operatorname{sgn} \mathbf{x} \|\boldsymbol{\gamma}(s)\|^2}{\langle \boldsymbol{\gamma}(s), \mathbf{N}(s) \rangle} \mathbf{N}(s) \\ &= \operatorname{sgn} \boldsymbol{\gamma}(s) \operatorname{sgn} \mathbf{x} [2\boldsymbol{\gamma}(s) \\ &\quad - \operatorname{sgn} \boldsymbol{\gamma}(s) \frac{\|\boldsymbol{\gamma}(s)\|^2}{\langle \boldsymbol{\gamma}(s), \mathbf{N}(s) \rangle} \mathbf{N}(s)] \\ &= \operatorname{sgn} \boldsymbol{\gamma}(s) \operatorname{sgn} \mathbf{x} \operatorname{Pr}_{\boldsymbol{\gamma}}(s) \end{aligned}$$

Moreover, since $\operatorname{sgn} \mathbf{x} = \operatorname{sgn} \operatorname{Pr}_{\boldsymbol{\gamma}}(s)$, we get

$$\begin{aligned} \langle \operatorname{Pr}_{\boldsymbol{\gamma}}(s), \operatorname{Pr}_{\boldsymbol{\gamma}}(s) \rangle &= \frac{\|\boldsymbol{\gamma}(s)\|^4}{\langle \boldsymbol{\gamma}(s), \mathbf{N}(s) \rangle^2} \langle \mathbf{N}(s), \mathbf{N}(s) \rangle \\ &= -\varepsilon \frac{\|\boldsymbol{\gamma}(s)\|^4}{\langle \boldsymbol{\gamma}(s), \mathbf{N}(s) \rangle^2}. \end{aligned}$$

This means that the signature of $\mathbf{N}(s)$ and the signature of $\operatorname{Pr}_{\boldsymbol{\gamma}}(s)$ are the same. According to that, we obtain

$$\operatorname{APe}_{\Psi \circ \boldsymbol{\gamma}}(s) = -\varepsilon \operatorname{sgn} \boldsymbol{\gamma}(s) \operatorname{Pr}_{\boldsymbol{\gamma}}(s).$$

Theorem 3.6. Let $\boldsymbol{\gamma}$ be a unit speed non-lightlike curve in Minkowski plane. Assume that $\boldsymbol{\gamma}$ does not pass through the origin and there are no lightlike points. Then, the primitive and the anti-pedal of $\boldsymbol{\gamma}$ have the following relationship:

$$\operatorname{Pr}_{\Psi \circ \boldsymbol{\gamma}} = -\varepsilon \operatorname{sgn} \boldsymbol{\gamma} \operatorname{APe}_{\boldsymbol{\gamma}} \quad (31)$$

Proof. Firstly, we find $\operatorname{Pr}_{\Psi \circ \boldsymbol{\gamma}}(s)$. For this, the family of functions is $H(s, \mathbf{x}) = \langle \mathbf{x} - \boldsymbol{\gamma}(s), \boldsymbol{\gamma}(s) \rangle$. Since $H(s, \mathbf{x}) = 0$, we get

$$\langle \mathbf{x} - (\Psi \circ \boldsymbol{\gamma})(s), (\Psi \circ \boldsymbol{\gamma})(s) \rangle = 0,$$

$$\left\langle \mathbf{x} - \frac{\boldsymbol{\gamma}(s)}{\|\boldsymbol{\gamma}(s)\|^2}, \frac{\boldsymbol{\gamma}(s)}{\|\boldsymbol{\gamma}(s)\|^2} \right\rangle = 0.$$

Any vector in \mathbb{R}_1^2 is represented by a linear combination as $\lambda \mathbf{T}(s) + \xi \mathbf{N}(s)$. Taking this linear combination for the vector $\mathbf{x} - (\Psi \circ \boldsymbol{\gamma})(s)$,

$$\left\langle \lambda \mathbf{T}(s) + \xi \mathbf{N}(s), \frac{\boldsymbol{\gamma}(s)}{\|\boldsymbol{\gamma}(s)\|^2} \right\rangle = 0,$$

$$\frac{\lambda}{\|\boldsymbol{\gamma}(s)\|^2} \langle \mathbf{T}(s), \boldsymbol{\gamma}(s) \rangle + \frac{\xi}{\|\boldsymbol{\gamma}(s)\|^2} \langle \mathbf{N}(s), \boldsymbol{\gamma}(s) \rangle = 0. \quad (32)$$

Moreover, we obtain

$$\begin{aligned} \frac{\partial H}{\partial s}(s, \mathbf{x}) &= \left\langle -\left(\frac{\boldsymbol{\gamma}(s)}{\|\boldsymbol{\gamma}(s)\|^2}\right)', \frac{\boldsymbol{\gamma}(s)}{\|\boldsymbol{\gamma}(s)\|^2} \right\rangle \\ &\quad + \left\langle \mathbf{x} - \frac{\boldsymbol{\gamma}(s)}{\|\boldsymbol{\gamma}(s)\|^2}, \left(\frac{\boldsymbol{\gamma}(s)}{\|\boldsymbol{\gamma}(s)\|^2}\right)' \right\rangle = 0. \quad (33) \end{aligned}$$

Since

$$\begin{aligned} \left(\frac{\boldsymbol{\gamma}(s)}{\|\boldsymbol{\gamma}(s)\|^2}\right)' &= \frac{1}{\|\boldsymbol{\gamma}(s)\|^2} \mathbf{T}(s) \\ &\quad - \frac{2 \operatorname{sgn} \boldsymbol{\gamma}(s) \langle \mathbf{T}(s), \boldsymbol{\gamma}(s) \rangle}{\|\boldsymbol{\gamma}(s)\|^4} \boldsymbol{\gamma}(s), \end{aligned}$$

Eq. (33) is written as

$$\left\langle \mathbf{x} - \frac{\boldsymbol{\gamma}(s)}{\|\boldsymbol{\gamma}(s)\|^2} - \frac{\boldsymbol{\gamma}(s)}{\|\boldsymbol{\gamma}(s)\|^2}, \left(\frac{\boldsymbol{\gamma}(s)}{\|\boldsymbol{\gamma}(s)\|^2}\right)' \right\rangle = 0.$$

According to that, using linear combination $\lambda \mathbf{T}(s) + \xi \mathbf{N}(s)$ for $\mathbf{x} - \frac{\boldsymbol{\gamma}(s)}{\|\boldsymbol{\gamma}(s)\|^2}$, we have

$$\left\langle \lambda \mathbf{T}(s) + \xi \mathbf{N}(s) - \frac{\boldsymbol{\gamma}(s)}{\|\boldsymbol{\gamma}(s)\|^2}, \frac{1}{\|\boldsymbol{\gamma}(s)\|^2} \mathbf{T}(s) - \frac{2 \operatorname{sgn} \boldsymbol{\gamma}(s) \langle \mathbf{T}(s), \boldsymbol{\gamma}(s) \rangle}{\|\boldsymbol{\gamma}(s)\|^4} \boldsymbol{\gamma}(s) \right\rangle = 0.$$

Therefore, we obtain

$$\lambda \frac{\varepsilon}{\|\boldsymbol{\gamma}(s)\|^2} - \frac{2\lambda \operatorname{sgn} \boldsymbol{\gamma}(s) \langle \boldsymbol{\gamma}(s), \mathbf{T}(s) \rangle^2}{\|\boldsymbol{\gamma}(s)\|^4} - \frac{2\xi \operatorname{sgn} \boldsymbol{\gamma}(s) \langle \boldsymbol{\gamma}(s), \mathbf{T}(s) \rangle \langle \boldsymbol{\gamma}(s), \mathbf{N}(s) \rangle}{\|\boldsymbol{\gamma}(s)\|^4} - \frac{\langle \boldsymbol{\gamma}(s), \mathbf{T}(s) \rangle}{\|\boldsymbol{\gamma}(s)\|^4} + \frac{2 \operatorname{sgn} \boldsymbol{\gamma}(s) \langle \boldsymbol{\gamma}(s), \mathbf{T}(s) \rangle \langle \boldsymbol{\gamma}(s), \boldsymbol{\gamma}(s) \rangle}{\|\boldsymbol{\gamma}(s)\|^6} = 0.$$

From that equation, we get

$$\lambda \frac{\varepsilon}{\|\boldsymbol{\gamma}(s)\|^2} - \frac{2\lambda \operatorname{sgn} \boldsymbol{\gamma}(s) \langle \boldsymbol{\gamma}(s), \mathbf{T}(s) \rangle^2}{\|\boldsymbol{\gamma}(s)\|^4} - \frac{2\xi \operatorname{sgn} \boldsymbol{\gamma}(s) \langle \boldsymbol{\gamma}(s), \mathbf{T}(s) \rangle \langle \boldsymbol{\gamma}(s), \mathbf{N}(s) \rangle}{\|\boldsymbol{\gamma}(s)\|^4} = -\frac{\langle \boldsymbol{\gamma}(s), \mathbf{T}(s) \rangle}{\|\boldsymbol{\gamma}(s)\|^4} \quad (34)$$

If we multiply Eq.(32) by $\frac{2 \operatorname{sgn} \boldsymbol{\gamma}(s) \langle \boldsymbol{\gamma}(s), \mathbf{T}(s) \rangle}{\|\boldsymbol{\gamma}(s)\|^2}$ and add Eq.(34) side by side, then we have

$$\lambda = -\varepsilon \frac{\langle \boldsymbol{\gamma}(s), \mathbf{T}(s) \rangle}{\|\boldsymbol{\gamma}(s)\|^2}. \quad (35)$$

Using this λ , which we have obtained, we find ξ as follows:

$$\xi = \varepsilon \frac{\langle \boldsymbol{\gamma}(s), \mathbf{T}(s) \rangle^2}{\langle \boldsymbol{\gamma}(s), \mathbf{N}(s) \rangle \|\boldsymbol{\gamma}(s)\|^2}. \quad (36)$$

Therefore, we get

$$\begin{aligned} \mathbf{x} - \frac{\boldsymbol{\gamma}(s)}{\|\boldsymbol{\gamma}(s)\|^2} &= -\varepsilon \frac{\langle \boldsymbol{\gamma}(s), \mathbf{T}(s) \rangle}{\|\boldsymbol{\gamma}(s)\|^2} \mathbf{T}(s) \\ &\quad + \varepsilon \frac{\langle \boldsymbol{\gamma}(s), \mathbf{T}(s) \rangle^2}{\langle \boldsymbol{\gamma}(s), \mathbf{N}(s) \rangle \|\boldsymbol{\gamma}(s)\|^2} \mathbf{N}(s) \\ &= -\frac{\boldsymbol{\gamma}(s)}{\|\boldsymbol{\gamma}(s)\|^2} - \varepsilon \frac{\langle \boldsymbol{\gamma}(s), \mathbf{N}(s) \rangle}{\|\boldsymbol{\gamma}(s)\|^2} \mathbf{N}(s) \\ &\quad + \varepsilon \frac{\langle \boldsymbol{\gamma}(s), \mathbf{T}(s) \rangle^2}{\langle \boldsymbol{\gamma}(s), \mathbf{N}(s) \rangle \|\boldsymbol{\gamma}(s)\|^2} \mathbf{N}(s) \end{aligned}$$

Thus, it can be written as

$$\begin{aligned} \mathbf{x} &= \frac{\varepsilon \langle \boldsymbol{\gamma}(s), \mathbf{T}(s) \rangle^2 - \varepsilon \langle \boldsymbol{\gamma}(s), \mathbf{N}(s) \rangle^2}{\langle \boldsymbol{\gamma}(s), \mathbf{N}(s) \rangle \|\boldsymbol{\gamma}(s)\|^2} \mathbf{N}(s) \\ &= \frac{\operatorname{sgn} \boldsymbol{\gamma}(s)}{\langle \boldsymbol{\gamma}(s), \mathbf{N}(s) \rangle} \mathbf{N}(s). \end{aligned}$$

According to that, we obtain

$$\mathbf{x} = -\varepsilon \operatorname{sgn} \boldsymbol{\gamma}(s) \frac{-\varepsilon}{\langle \boldsymbol{\gamma}(s), \mathbf{N}(s) \rangle} \mathbf{N}(s).$$

Therefore, the proof is completed.

4. Applications

Example 4.1. Let $\boldsymbol{\gamma}: I \rightarrow \mathbb{R}_1^2 \setminus \{0\}$, $I \subset \mathbb{R}$, be a curve which is expressed by $\boldsymbol{\gamma}(s) = (2 \sinh s, \cosh s)$ and is shown in Figure 1.

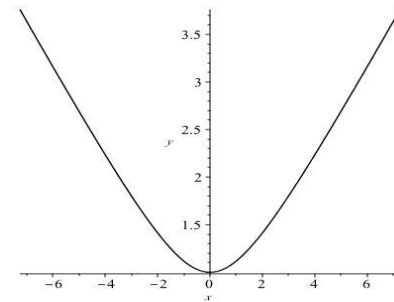


Figure 1. The curve $\boldsymbol{\gamma}(s) = (2 \sinh s, \cosh s)$

Therefore, $\boldsymbol{\gamma}(s)$ is a regular curve, there are no lightlike points and $\boldsymbol{\gamma}'(s) = (2 \cosh s, \sinh s)$. Then, we say that the curve is a timelike curve. The tangent vector field and the normal vector field of the curve $\boldsymbol{\gamma}(s)$ are given in the following forms:

$$\mathbf{T}(s) = \left(\frac{2 \cosh s}{\sqrt{1 + 3 \cosh^2 s}}, \frac{\sinh s}{\sqrt{1 + 3 \cosh^2 s}} \right)$$

$$\mathbf{N}(s) = \left(\frac{\sinh s}{\sqrt{1 + 3\cosh^2 s}}, \frac{2 \cosh s}{\sqrt{1 + 3\cosh^2 s}} \right)$$

Using (12), the primitive of γ is obtained as

$$\text{Pr}_\gamma(s) = \left(\frac{\sinh s}{2} (3\cosh^2 s + 4), \cosh s (3\sinh^2 s + 1) \right)$$

and is shown in Figure 2.

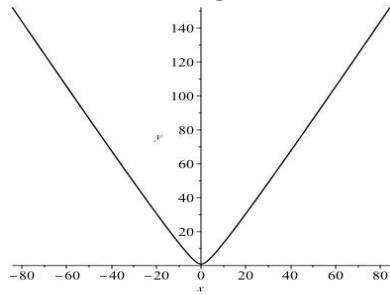


Figure 2. The primitive of curve $\gamma(s)$

Also, from (20), the anti-pedal of $\gamma(s)$ is given by

$$\text{APe}_\gamma(s) = \frac{1}{2} (\sinh s, 2 \cosh s)$$

and is shown in Figure 3.

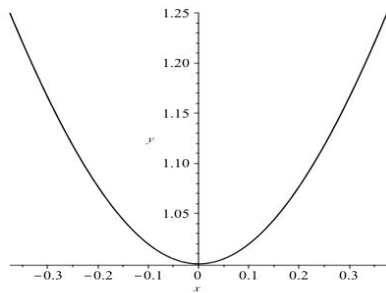


Figure 3. The anti-pedal of curve $\gamma(s)$

Example 4.2. Let $\gamma: I \rightarrow \mathbb{R}_1^2 / \{0\}$, $I \subset \mathbb{R}$, be a curve which is expressed by $\gamma(s) = (\cosh s, s + \sinh s)$ and is shown in Figure 4.

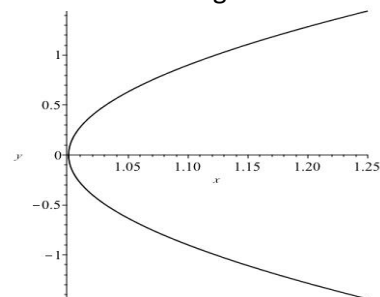


Figure 4. The curve $\gamma(s) = (\cosh s, s + \sinh s)$

Therefore, $\gamma(s)$ is a regular curve, there are no lightlike points and $\gamma'(s) = (\sinh s, 1 + \cosh s)$. Then, we say that the curve is a spacelike curve.

Using (12), the primitive of γ is obtained as

$$\text{Pr}_\gamma(s)$$

$$= \left(2 \cosh s - \frac{(1 + \cosh s)(s^2 - 1 + 2 \sinh s)}{s \sinh s - 1 - \cosh s}, 2 \sinh s + 2s - \frac{(\sinh s)(s^2 - 1 + 2 \sinh s)}{s \sinh s - 1 - \cosh s} \right)$$

and is shown in Figure 5.

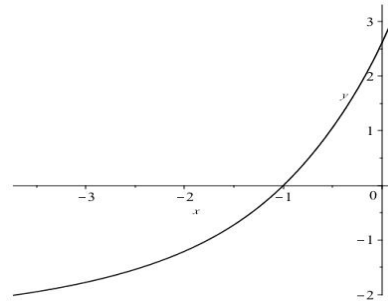


Figure 5. The primitive of curve $\gamma(s)$

Also, from (20), the anti-pedal of $\gamma(s)$ is given by

$$\text{APe}_\gamma(s) = \frac{-1}{s \sinh s - 1 - \cosh s} (1 + \cosh s, \sinh s)$$

and is shown in Figure 6.

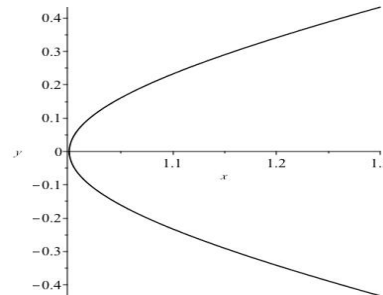


Figure 6. The anti-pedal of curve $\gamma(s)$

5. Conclusions

In this study, the following conclusions are obtained about Minkowski plane curves:

(1) To obtain primitive and anti-pedal of the Minkowski plane curves, which does not pass through the origin and does not have lightlike point, the families of functions are defined and their envelopes are used. Thus, the primitive of curve is defined as

$$\text{Pr}_\gamma(s) = 2\gamma(s) - \text{sgn } \gamma(s) \frac{\|\gamma(s)\|^2}{\langle \mathbf{N}(s), \gamma(s) \rangle} \mathbf{N}(s),$$

and the anti-pedal of curve is defined as

$$APe_{\gamma}(s) = \frac{-\varepsilon}{\langle \mathbf{N}(s), \gamma(s) \rangle} \mathbf{N}(s).$$

(2) The pedal of the curve, which is non-lightlike Minkowski plane curve, does not pass through the origin and there is no lightlike point, is equivalent to the composition of an anti-pedal of the curve and inversion.

(3) The anti-pedal of the curve, which is non-lightlike Minkowski plane curve, does not pass through the origin and there is no lightlike point, is equivalent to the composition of a pedal of the curve and inversion.

(4) Assume that γ is a curve, which is a non-lightlike Minkowski plane curve, does not pass through the origin and there is no lightlike point, and Ψ is an inversion. Then, the primitive of the curve γ is written as the product of a constant and the anti-pedal of $\Psi \circ \gamma$ where this constant is calculated by multiplying the signature of the normal vector field of the curve and the signature of the curve.

(5) Similar to the previous result, assume that γ is a curve, which is non-lightlike Minkowski plane curve, does not pass through the origin and there is no lightlike point, and Ψ is an inversion. Then, the primitive of $\Psi \circ \gamma$ is written as the product of a constant and the anti-pedal of γ where this constant is calculated by multiplying the signature of the normal vector field of the curve and the signature of the curve.

References

Arnold, V.I., 1989, Dynamical systems VIII, Encyclopedia of mathematical sciences, 39, Springer, 88-92.

Arnold, V.I., 1990, Singularities of caustics and wave fronts, 62, Springer, 1-56.

Aydın Şekerci, G. and Izumiya, S., 2021. Evolutoids and pedaloids of Minkowski plane curves. *Bulletin of the Malaysian Mathematical Sciences Society*, **44**, 2813-2834.

Bakurova, V., 2013. On singularities of pedal curve in the Minkowski plane. *Proceedings of symposium on computer geometry SCG*, **22**, 5-10.

Giblin, P.J. and Warder J.P., 2014. Evolving evolutoids. *The American Mathematical Monthly*, **121**, 871-889.

Izumiya, S., Romero Fuster, M.C. and Takahashi, M., 2018. Evolutes of curves in the Lorentz-Minkowski plane. *Advanced Studies in Pure Mathematics*, **78**, 313-330.

Izumiya, S. and Takeuchi, N., 2019a. Evolutoids and pedaloids of plane curves. *Note di Matematica*, **39**, 13-23.

Izumiya, S. and Takeuchi, N., 2019b. Pedals and inversions of quadratic curves. *Arxiv: 1912.03114v1*, 1-18.

Izumiya, S. and Takeuchi, N., 2020. Primitivoids and inversions of plane curves. *Beitrage zur Algebra und Geometrie*, **61**, 317-334.

Li, Y. and Sun Q.Y., 2019. Evolutes of fronts in the Minkowski plane. *Mathematical Methods in the Applied Sciences*, **42**, 5416-5426.

Nishimura, T., 2008. Normal forms for singularities of pedal curves produced by non-singular dual curve germs in S^n . *Geometriae Dedicata*, **133**, 59-66.

O'Neill, B., 1983, Semi-Riemannian geometry with applications to relativity, 1, Academic Press Inc., 46-58.

Thom, R., 1956. Les singularities des applications differentiables. *Ann. Inst. Fourier*, **6**, 43-87.

AKÜ FEMÜBİD 22 (2022) 015101 (100-111)

AKU J. Sci. Eng. 22 (2022) 015101 (100-111)

DOI: 10.35414/akufemubid.1013047

Araştırma Makalesi / Research Article

Mısır Tohumu Embriyolarının Bölütlenmesinde Tam Evrişimsel Ağ Tabanlı Mimarilerin Tam Bağlı Şartlı Rastgele Alanlar ile Entegrasyonu

Serdar ALASU¹, Muhammed Fatih TALU¹¹ İnönü Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Bilgisayar Mühendisliği Bölümü, Malatya.Sorumlu yazar e-posta: serdaralasu@gmail.com ORCID ID: <http://orcid.org/0000-0003-2267-9707>fatihtalu@gmail.com ORCID ID: <http://orcid.org/0000-0003-1166-8404>

Geliş Tarihi: 21.10.2021

Kabul Tarihi: 14.02.2022

Öz

Haploid ve diploid mısır tohumlarının sınıflandırılması mısır ıslahında önemli bir konudur. R1-nj renk markörü sayesinde haploid ve diploid mısır tohumları embriyolarındaki renklerin farklılıkları dikkate alınarak görsel olarak ayırt edilebilmektedir. Bu nedenle, mısır tohumu embriyolarının bölütlenmesi haploid ve diploid mısır tohumlarının sınıflandırılması için önemli bir ön-ışlemdir. Bu çalışmada, mısır tohumu görüntülerinin otomatik embriyo bölütlenmesinde tam evrişim ağ tabanlı derin öğrenme mimarilerinin (FCN8s, SegNet ve U-Net) bölütleme performansları değerlendirilmektedir ve bölütleme çıktılarının tam bağlı Şartlı Rastgele Alanlar yöntemiyle düzgünleştirilmesi incelenmektedir. Böylece tam bağlı Şartlı Rastgele Alanların bölütleme sonucuna etkisi araştırılmıştır. Ayrıca bu çalışma için mısır tohumu görüntüleri piksel seviyesinde etiketlenerek referans görüntüler elde edilmiş ve haploid ve diploid mısır tohumu görüntüleri için yeni bir semantik görüntü bölütleme veri seti oluşturulmuştur. Çalışma sonuçları göstermiştir ki, tam evrişim ağ tabanlı derin öğrenme mimarileri ile tam bağlı Şartlı Rastgele Alanlar'ın birlikte kullanımı, görüntü bölütleme sonucunu ortalama IoU performans değerlendirme metriğinde FCN8s, SegNet ve U-Net derin öğrenme mimarileri için sırasıyla 0.0139, 0.0076, 0.0024 iyileştirdiği görülmüştür.

Anahtar kelimeler

Mısır Tohumu Embriyo
Bölütleme; Semantik
Bölütleme; Tam
Evrişimsel Ağlar;
SegNet; U-Net; Tam
Bağlı Şartlı Rastgele
Alanlar

Integration of Fully Convolutional Network Based Architectures with Fully Connected Conditional Random Fields in Maize Seed Embryos Segmentation

Abstract

Classification of haploid and diploid maize seeds is an important issue in maize breeding. Thanks to the R1-nj color marker, haploid and diploid maize seeds can be visually distinguished by considering the coloration differences in embryos. Therefore, segmentation of maize seed embryos is an important pre-processing for the classification of haploid and diploid maize seeds. In this study, the segmentation performances of fully convolution network-based deep learning architectures (FCN8s, SegNet and U-Net) in automatic embryo segmentation of maize seed images are evaluated and the smoothing of segmentation outputs with the fully connected Conditional Random Fields method is examined. Thus, the effect of fully connected Conditional Random Fields on the segmentation result was studied. In addition, for this study ground truths were obtained by labeling the maize seed images at the pixel level, and a new semantic image segmentation dataset was created for the haploid and diploid maize seed images. The study results showed that the combined use of full convolution network-based deep learning architectures and fully connected Conditional Random Fields improved the image segmentation result in the mean IoU performance evaluation metric for FCN8s, SegNet and U-Net deep learning architectures by 0.0139, 0.0076, 0.0024, respectively.

Keywords

Maize Seed Embryo
Segmentation;
Semantic
Segmentation; Fully
Convolutional
Networks; SegNet, U-
Net; Fully Connected
Conditional Random
Fields

1. Giriş

Görüntüyü, benzer özellikleri içeren bölümlere ayırmayı sağlayan görüntü bölütleme bilgisayarlı görünümün önemli alanlarından biridir. Görüntü bölütleme sayesinde anlamlı ve anlaşılması daha kolay bir görüntü elde edilmektedir. Otonom sürüş, medikal görüntü analizi ve robot navigasyonu vb. birçok bilgisayarlı görü uygulamasında görüntünün bölütlenmesine ihtiyaç duyulmaktadır. Görüntü bölütleme, semantik bölütleme ve örnek (instance) bölütleme olarak ikiye ayrılmaktadır (Minaee *et al.* 2021). Semantik bölütleme, bir görüntünün her bir pikselinin bir sınıf etiketi ile ilişkilendirildiği bir sınıflandırma işlemidir. Semantik bölütlemeye aynı sınıfa ait ayrı örnekler aynı değerlerle etiketlenmektedir. Örnek bölütlemeye ise semantik bölütlemeye farklı olarak aynı sınıfa ait ayrı örnekler için farklı etiketler kullanılmaktadır. Bu çalışmada haploid ve diploid mısır tohumlarının embriyolarının semantik bölütlenmesi çalışması yapılmıştır.

Mısır, hem insan hem de hayvan tüketimi için en önemli tahıllardan biridir. Bu nedenle daha verimli mısır çeşitlerinin geliştirilebilmesi için mısır ıslah çalışmaları yapılmaktadır. Saf hatların elde edilmesini amaçlayan mısır ıslahında, haploid mısır tohumlarının varlığı önemlidir. Haploid mısır tohumları doğada %0.1 gibi çok düşük bir frekansta bulunmakta ve diploid mısır tohumlarından oldukça zor ayırt edilmektedirler. Gerek haploid mısır tohumu frekansının artırılması, gerekse haploid mısır tohumlarının ayırt edilebilmesi için Nanda ve Chase (1966) tarafından geliştirilen dominant R1-nj genine sahip bitkiler tozlayıcı olarak kullanılarak melezleme yapılmakta ve melezleme sonucunda elde edilen tüm tohumların endospermilerinde renklenme ortaya çıkmaktadır. Bununla birlikte sadece diploid mısır tohumlarının embriyolarında renklenme görülürken haploid mısır tohumlarının embriyolarında renklenme görülmemektedir. Bu durum haploid ve diploid mısır tohumlarının gözle sınıflandırılmasını mümkün kılmaktadır. Ancak sınıflandırma işleminin insan gözü ile yapılıyor olması, sınıflandırma hatalarına, zaman ve emek kaybına sebep olmaktadır (Altuntaş vd. 2018a). Bu nedenle tohumların otomatik olarak

sınıflandırılması için çalışmalar yapılmıştır (Altuntaş *et al.* 2018b, Altuntaş *et al.* 2019a, De La Fuente *et al.* 2017, Wang *et al.* 2018).

Mısır embriyosunun mısır tohumuna dair pek çok değerli bilgiyi içerdiği bilinmektedir. Haploid ve diploid mısır tohumlarının embriyolarının farklı olarak renklenmesi, bu tohumların sınıflandırılmasında embriyonun bölütlenmesini önemli hale getirmektedir. Altuntaş ve Kocamaz (2019b) çalışmalarında tüm mısır tohumu görüntüsü yerine sadece embriyo görüntüsü kullanmanın sınıflandırma başarımını arttıracaklarını belirtmişlerdir. Literatürde klasik yöntemler kullanılarak mısır tohumu embriyo bölütlemesi yapan çalışmalar yapılmıştır. Ma vd. (2014) çalışmalarında mısır çeşidi tespitinde, mısır tohumlarının embriyo karakteristiğinden faydalanarak elde ettiği altı özneliği kullanmıştır. Embriyo bölütlemesi için ampirik olarak eşik değeri belirlenmesi yerine her mısır tohumu görüntüsüne özgü adaptif eşik değerini OTSU (Otsu 1979) metodu ile hesaplayarak embriyo bölütlemesini gerçekleştirmişlerdir. Chu vd. (2014) çalışmalarında küflü mısır tohumlarını tespit ederken embriyo bölütlemesi yapmaktadırlar. Embriyo bölgesinin bulunmasında ilk önce mısır tohumunun ağırlık merkezi tespit edilmektedir. Tespit edilen konum, embriyo bölgesini oluşturacak ampirik olarak çapı belirlenen çemberin merkezidir. Altuntaş ve Kocamaz (2019b) çalışmalarında haploid ve diploid mısır tohumlarını ayırt etme işlemi yaparken embriyo bölütleme işlemi gerçekleştirmektedirler ve bu çalışmada mısır tohumu embriyoları k-ortalama kümeleme yöntemi ile bölütlenmektedir. Ancak bu çalışmalarda embriyo bölütleme işlemi, mısır tohumu sınıflandırmasının bir ön işlemi olarak kullanılmıştır. Bu nedenle bu çalışmalarda kullanılan embriyo bölütleme yöntemleri için performans değerlendirmesi yapılmamıştır.

Bu çalışmada mısır tohumu embriyolarının klasik yöntemler kullanarak bölütlenmesinden farklı olarak, semantik bölütlemeye başarılı olan tam evrim ağ tabanlı FCN8s (Long *et al.* 2015), SegNet (Badrinarayanan *et al.* 2017) ve U-Net (Ronneberger *et al.* 2015) derin öğrenme mimarilerinin bölütleme performansları değerlendirilmektedir ve bölütleme çıktılarının tam bağlı Şartlı Rastgele Alanlar (ŞRA)

yöntemiyle düzgünleştirilmesi incelenmektedir. Ayrıca bu çalışma için haploid ve diploid mısır tohumu görüntüleri piksel seviyesinde etiketlenerek referans görüntüler elde edilmiş ve haploid ve diploid mısır tohumu görüntüleri için yeni bir semantik görüntü bölütleme veri seti oluşturulmuştur. İlk olarak FCN8s, SegNet ve U-Net derin öğrenme mimarileri oluşturulan veri setinde eğitilerek bölütleme sonuçları elde edilmiştir. İkinci olarak, eğitilmiş bu mimariler sonrasında tam bağlı ŞRA son işlem olarak kullanılmıştır. Böylece tam evrişim ağ tabanlı FCN8s, SegNet ve U-Net derin öğrenme mimarileri sonrasında tam bağlı ŞRA'nın kullanılmasının bölütleme sonucuna etkisi incelenebilmektedir. Normal mısır tohumlarında embriyo ve endospermin bölütlenmesi kolay bir görevken, Navajo geninin farklı renk tonlarında ve büyüklüklerinde ortaya çıkması haploid ve diploid mısır tohumlarında embriyo bölütlemeyi zorlu bir göreve dönüştürmektedir. Bu çalışma bildiğimiz kadarıyla mısır tohumu embriyolarının bölütlenmesinde derin öğrenme yöntemlerinin kullanıldığı ilk çalışmadır.

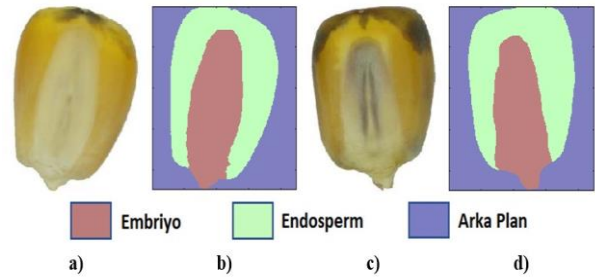
Makalenin geri kalanı şu şekilde düzenlenmiştir: II. Bölüm'de, kullanılan veri seti ve yöntemler anlatılmıştır. III. Bölümde deneysel sonuçlara yer verilip, model sonuçları değerlendirilmiştir. IV. Bölümde ise tartışma ve sonuç kısmı yer almaktadır.

2. Materyal ve Metod

2.1. Veri Seti

Bu çalışmada, Haploid ve Diploid Mısır Tohum Görüntü Veri Seti (Altuntaş *et al.* 2019a) kullanılmıştır. Orijinal veri seti 300x289 ile 610x637 çözünürlükleri arasında değişen 3000 renkli görüntüden oluşmaktadır. Çalışma kapsamında kullanılmak üzere, orijinal veri setinden 100'er adet haploid ve diploid mısır tohumu görüntüsü rastgele seçilmiştir. Seçilen görüntüler en boy oranı korunarak 224x224 çözünürlüğe yeniden boyutlandırılmıştır. Semantik bölütlemeye piksel seviyesinde sınıflandırma yapıldığı için veri setini oluşturacak referans görüntülerinin piksel seviyesinde etiketlenmesi gerekmektedir. Matlab programına dilinin Image Labeler aracı kullanılarak,

seçilen mısır tohumu görüntüleri piksel seviyesinde arka plan, endosperm ve embriyo olarak etiketlenerek oluşturulan mısır tohumu referans görüntüleriyle yeni bir veri seti oluşturulmuştur. 100 adet haploid ve 100 adet diploid toplam 200 mısır tohumu görüntüsünün %60'ı (120 adeti) eğitim, %20'si (40 adeti) doğrulama ve %20'si (40 adeti) de test veri seti olarak kullanılmıştır. Şekil 1'de bölütlenmiş örnek haploid ve diploid mısır tohumu görüntüsü ve referans görüntüleri gösterilmektedir.



Şekil 1. a) Haploid mısır tohumu, b) Etiketli haploid mısır tohumu, c) Diploid mısır tohumu, d) Etiketli diploid mısır tohumu

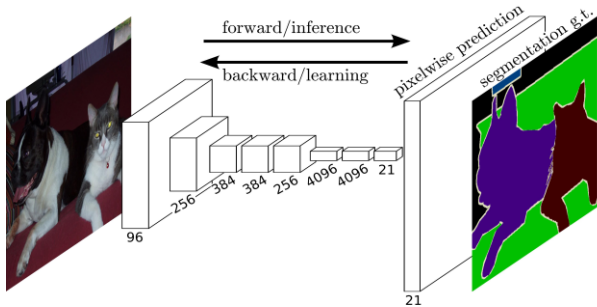
2.2. Tam Evrişim Ağ Tabanlı Bölütleme Yöntemleri

Klasik yöntemler ayırt edici özneliklerin çıkarılmasında uzman bilgisine ihtiyaç duyarken, derin öğrenme yöntemleri, uzman bilgisine ihtiyaç duymadan otomatik olarak probleme özgü özneliklerin çıkarılmasını sağlamaktadır (Sultana *et al.* 2020). Ancak derin öğrenme mimarileri ayırt edici özneliklerin çıkarılmasında büyük miktarda etiketli veriye ve bu mimarilerin eğitimini sağlayacak donanımlara ihtiyaç duymaktadır. Son yıllarda etiketli verinin artması ve Grafik İşleme Birimlerinin (Graphic Processing Unit, GPU) teknolojisinin gelişmesiyle birlikte derin öğrenme mimarileri yaygın bir şekilde kullanılmaya başlanmıştır. Özellikle AlexNet Derin Evrimsel Sinir Ağı (DESA) mimarisinin (Krizhevsky *et al.* 2012) sınıflandırma problemlerinde büyük başarı elde etmesiyle birlikte, araştırmacılar semantik bölütlemeye de DESA mimarilerini kullanmaya başlamışlardır.

2.2.1. FCN

FCN, DESA mimarisini kullanarak semantik bölütlemeye kullanan ilk derin öğrenme yöntemlerinden biri olmuştur. FCN, VGG-16

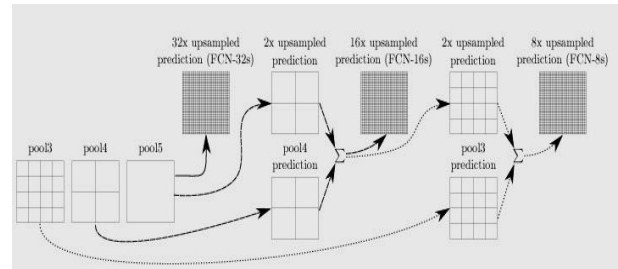
(Simonyan and Zisserman 2015) mimarisinin tam bağlı katmanının yerine evrişim katmanlarını kullanarak semantik bölütleme gerçekleştiren tam evrimsel ağ tabanlı bir mimardir. FCN mimarisi tamamıyla evrişim katmanlarından oluştuğu için istenilen boyutta görüntüyü girdi olarak kullanabilmektedir. Bu mimaride art arda uygulanan evrişim ve havuzlama işlemleriyle yüksek boyutlu bir görüntü düşük boyutlu bir görüntüye dönüştürülmektedir. Art arda uygulanan bu işlemler sayesinde ilk katmanlarda düşük seviyeli öznelilikler, sonraki katmanlarda ise daha yüksek seviyeli öznelilikler öğrenilmektedir. Semantik bölütleme çıktısının boyutu girdi görüntüsünün boyutu ile aynı boyutta olmak zorunda olduğundan, küçülen görüntü boyutu, transpoz evrişim kullanılarak gerçek görüntü boyutuna getirilmektedir. FCN mimarisinin ilk örneği olarak, art arda uygulanan maksimum havuzlama işlemiyle görüntü boyutunu 32 kat küçülten ve transpoz evrişimle 32 kat görüntü boyutunu büyüterek gerçek boyutuna dönüştüren FCN-32s mimarisi önerilmiştir. Şekil 2’de FCN mimarisi gösterilmektedir.



Şekil 2. FCN mimarisi (Long et al. 2015)

FCN-32s mimarisinde görüntü boyutunu 32 kat küçültülmesi nedeniyle uzamsal bilgide kayıplar olmakta ve sonuç olarak kaba bir bölütleme elde edilmektedir. Bu problemin çözümü için daha iyi uzamsal bilgiye sahip ara katmanlardan faydalanan FCN-16s ve FCN-8s mimarileri önerilmiştir. Bu mimarilerde ara katmanlar ile son katmanlar atlama bağlantısıyla birleştirilerek kaba bölütleme sorunu çözülmeye çalışılmaktadır. FCN-16s mimarisinde, en son maksimum havuzlama katmanının (pool5) çıktısı 2 kat büyütülür ve bir önceki maksimum havuzlama (pool4) katmanının çıktısı ile birleştirilmektedir.

Birleştirme sonucu 16 kat büyütülerek görüntü gerçek boyutuna dönüştürülmektedir. FCN-8s mimarisinde ise, en son maksimum havuzlama katmanının(pool5) çıktısı 2 kat büyütülüp, bir önceki maksimum havuzlama (pool4) katmanının çıktısı ile birleştirilir ve elde edilen birleştirme sonucu 2 kat büyütülerek bir önceki maksimum havuzlama katmanının (pool3) çıktısı ile birleştirilmektedir. Son olarak 8 kat büyütülerek görüntü gerçek boyutuna dönüştürülmektedir. Şekil 3’te FCN-32s, FCN-16s ve FCN-8s mimarileri gösterilmektedir.

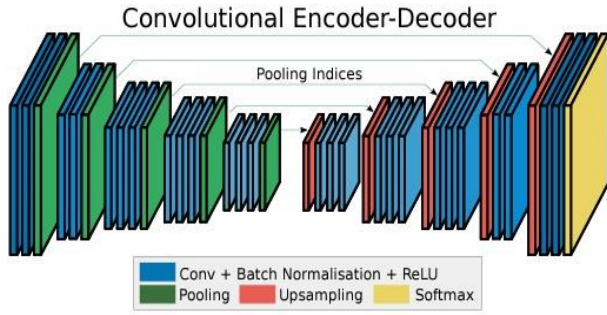


Şekil 3. FCN-32s, FCN -16s ve FCN-8s mimarileri (Long et al. 2015)

2.2.2. SegNet

Kodlayıcı-kod çözücü mimaride olan SegNet tam evrimsel ağ tabanlı diğer bir semantik bölütleme mimarisidir. SegNet, bir kodlayıcı ağına ve buna karşılık gelen bir kod çözücü ağına sahiptir. SegNet kodlayıcı ağında son bağlı katmanı çıkarılmış VGG16, ağ modeli kullanılmaktadır. Kodlayıcı kısmında, görüntüye evrişim, yığın normalizasyonu, ReLU aktivasyon fonksiyonu ve maksimum havuzlama işlemleri uygulanarak görüntü kodlanmaktadır. Kodlanan görüntü, kod çözücü ağında evrişim ve ters havuzlama ile gerçek görüntü boyutuna büyütülmekte ve son katmanında da piksel seviyesinde sınıflandırma yapılarak bölütleme sonucunu oluşturulmaktadır. SegNet’in en önemli özelliklerinden biri kodlayıcı ağının havuzlama katmanlarında maksimum havuz indekslerini depolaması ve bu indisleri kod çözücü ağında ters havuzlama işleminde kullanmasıdır. Böylece kod çözücü ağında görüntünün boyutu büyütülürken bu indislerin sağladığı konum bilgisinden faydalanılmaktadır. SegNet mimarisinde diğer Tam Evrişim Ağ Tabanlı semantik bölütleme yöntemlerinden farkı olarak ters evrişim işlemi

uygulanmamaktadır. Şekil 4'te SegNet mimarisi gösterilmektedir.

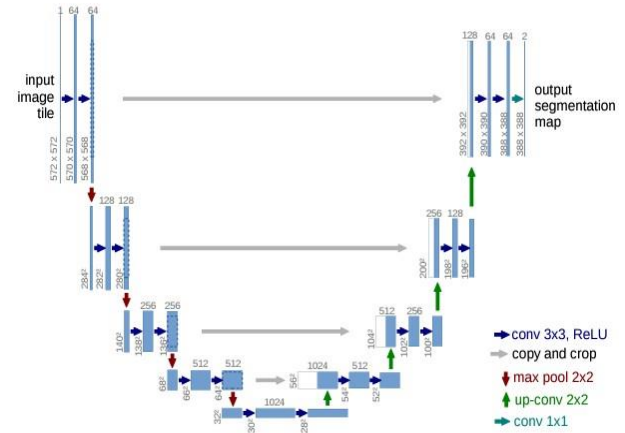


Şekil 4. SegNet mimarisi (Badrinarayanan *et al.* 2017)

2.2.3. U-Net

Tam evrişim ağ tabanlı diğer bir mimari de U-Net mimarisidir. U-Net mimarisi, SegNet mimarisi benzer şekilde ayırt edici özneliklerin çıkarılması için görüntünün boyutunun küçültüldüğü kodlayıcı ağ ve öznelik haritasının büyütülerek gerçek görüntü boyutuna dönüştürüldüğü kod çözücü ağdan oluşmaktadır. Tam evrimsel ağ mimarisine dayalı bölütleme yöntemleri iyi bölütleme sonucu elde edebilmek için eğitim aşamasında çok fazla etiketlenmiş görüntüye ihtiyaç duymaktadır. U-Net mimarisi az sayıda etiketlenmiş görüntüyle eğitilebilmektedir. Bu nedenle özellikle etiketlenmiş görüntü elde etmenin zor olduğu biyomedikal görüntü bölütleme uygulamalarında U-Net mimarisi sıklıkla kullanılmaktadır. U-Net mimarisi kodlayıcı ve kod çözücü ağ katmanlarını daralma ve genişleme katmanları olarak adlandırılır. U-Net mimarisinin kodlayıcı ağında her maksimum havuzlama işleminden sonra görüntü boyutu yarıya düşerken öznelik haritası sayısı iki katına çıkarılmaktadır. Kod çözücü kısmında ise ters evrişim işlemiyle görüntü boyutu iki katına çıkarılırken öznelik harita sayısı yarıya düşürülmektedir. Kodlayıcı aği derinleştikçe yüksek seviyeli özneliklerin öğrenilmesini sağlanırken, maksimum havuzlama işlemi nedeniyle girdi görüntüsünün çözünürlüğü azaldığı için uzamsal bilginin detaylarında kayıplar olmaktadır. U-Net mimarisinde daralma katmanındaki daha iyi uzamsal bilgiye sahip öznelik haritaları, genişleme katmanında aynı seviyede bulunan öznelik haritalarıyla atlama bağlantısıyla birleştirilerek kayıp

olan uzamsal bilgi detayları kurtarılmaktadır. Şekil 5'te U-Net mimarisi gösterilmektedir.



Şekil 5. U-Net mimarisi (Ronneberger *et al.* 2015)

2.2.4. Tam Bağlı ŞRA

Semantik bölütlemede kullanılan diğer bir yöntem de olasılıksal grafik modellerin bir çeşidi olan ŞRA'dır. Sınıf etiketi tahmin edilecek pikseller arasındaki ilişkiyi modelleyen olasılıksal grafik modellerinin bir çeşidi olan ŞRA, semantik bölütlemede kullanılan diğer bir yaklaşımdır. Çizge ve olasılık teorisini bir araya getiren olasılıksal grafik modellerinde, çizgenin her düğümü bir rastgele değişkenle ilişkilendirilir ve düğümler arasındaki kenarlar düğümlere karşılık gelen değişkenler arasındaki olasılıksal etkileşimi temsil etmektedir (Koller and Nir 2009, Murphy 2012). ŞRA ayırt edici sınıflandırıcılardan elde edilen tekli terim ve görüntü piksel öznelikleri ve pozisyon bilgisinden elde edilen çiftli terimden oluşmaktadır. Literatürde, destek vektör makinaları (Toyoda and Hasegawa 2008), yapay sinir ağları (He *et al.* 2004) vb. sınıflandırıcılar ve Gauss Karışım Modelleri (Arani and Zhang 2014, Wang *et al.* 2009) kullanılarak ŞRA'nın tekli terimini elde eden semantik bölütleme çalışmaları bulunmaktadır. ŞRA semantik bölütlemedeki etiketleme problemini enerji fonksiyonun minimizasyon problemine dönüştürmektedir. Denklem 1'de Çiftli-ŞRA'da kullanılan enerji fonksiyonu gösterilmektedir.

$$E(x) = \sum_i \psi_i(x_i) + \sum_{i,j} \psi_{i,j}(x_i, x_j) \quad (1)$$

$\psi_i(x_i)$ ve $\psi_{i,j}(x_i, x_j)$ potansiyel fonksiyonlardır ve sırasıyla tekli terim ve çiftli terim olarak

adlandırılırlar ve ŞRA için en önemli konu potansiyel fonksiyonlarının oluşturulmasıdır. ŞRA'da diğer önemli bir konu da enerji fonksiyonunun terimleri hesaplandıktan sonra enerji fonksiyonunu minimize edecek etiket kümesini bulan etkili bir çıkarım algoritmasının uygulanmasıdır. Tekli terim, renk, doku vb. yerel görünüm öznitelikleri bilindiğinde bir pikselin bir sınıfa ait olma olasılıklarını ifade etmektedir. Çiftli terim sayesinde ise birbirine yakın konumda olan ve öznitelikleri birbirine benzeyen pikseller aynı sınıf etiketini almaya zorlanmaktadır. Yüksek dereceli komşuluk içeren enerji fonksiyonları için çıkarım algoritmalarının çalışma sürelerinin çok uzun olması, çiftli terimin genellikle tek dereceli komşuluklardan oluşturulmasına neden olmuştur. Sadece birinci derece komşuluğu hesaba katan çiftli terimler uzun süreli bağımlılıkları yakalayamadığı için kaba bölütleme sonuçları elde etmişlerdir. Krähenbühl ve Koltun (2011) çalışmalarında bir düğümün diğer tüm düğümlere bağlı olduğu çiftli terimleri içeren enerji fonksiyonu ve bu enerji fonksiyonu çok kısa sürede minimize eden mean-field çıkarım algoritmasını önerdiler. Tam bağlı ŞRA olarak isimlendirilen bu yöntem, değişkenler arasındaki uzun süreli bağımlılığı yakalayabildiği için kaba bölütleme sorununa çözüm getirmiştir. Tam Bağlı ŞRA'da tekli terim ($\psi_i(x_i)$), sınıflandırıcı tahminiyle elde edilmektedir. Denklem 2'de tam bağlı ŞRA'nın tekli terim hesabı gösterilmiştir. Denklemdeki $p(x_i)$, x_i pikselinin sınıf olasılıklarını ifade etmektedir.

$$\psi_i(x_i) = -\log(p(x_i)) \quad (2)$$

Tam Bağlı ŞRA'da çiftli terim hesabı ($\psi_i(x_i, x_j)$) Denklem 3'te gösterilmiştir.

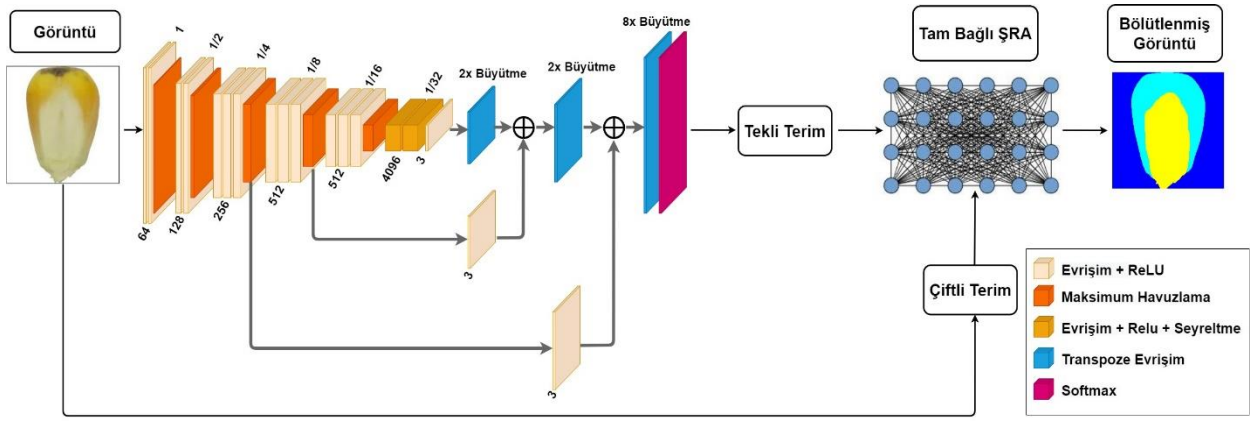
$$\psi_i(x_i, x_j) = \mu(x_i, x_j)[w^1 k^1(f_i, f_j) + w^2 k^2(f_i, f_j)] \quad (3)$$

k^1 ve k^2 iki gaussian kerneli, f_i ve f_j piksel i ve j için öznitelik vektörünü w^1 ve w^2 doğrusal kombinasyon ağırlıklarını ve μ etiket uyumluluk fonksiyonunu göstermektedir. Denklem 4'te gaussian kernel gösterilmiştir.

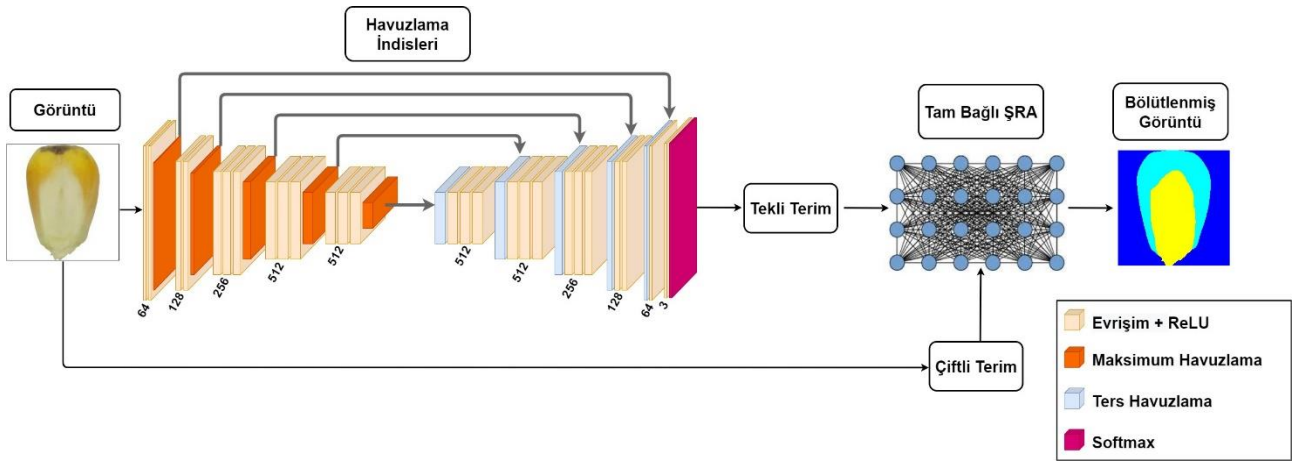
$$k(f_i, f_j) = w^1 \exp\left(-\frac{|p_i - p_j|}{2\theta_\alpha^2} - \frac{|l_i - l_j|}{2\theta_\beta^2}\right) + w^2 \exp\left(-\frac{|p_i - p_j|}{2\theta_\gamma^2}\right) \quad (4)$$

2.2.5. Son İşlem (Post-Processing) Olarak Tam Bağlı ŞRA'nın Kullanılması

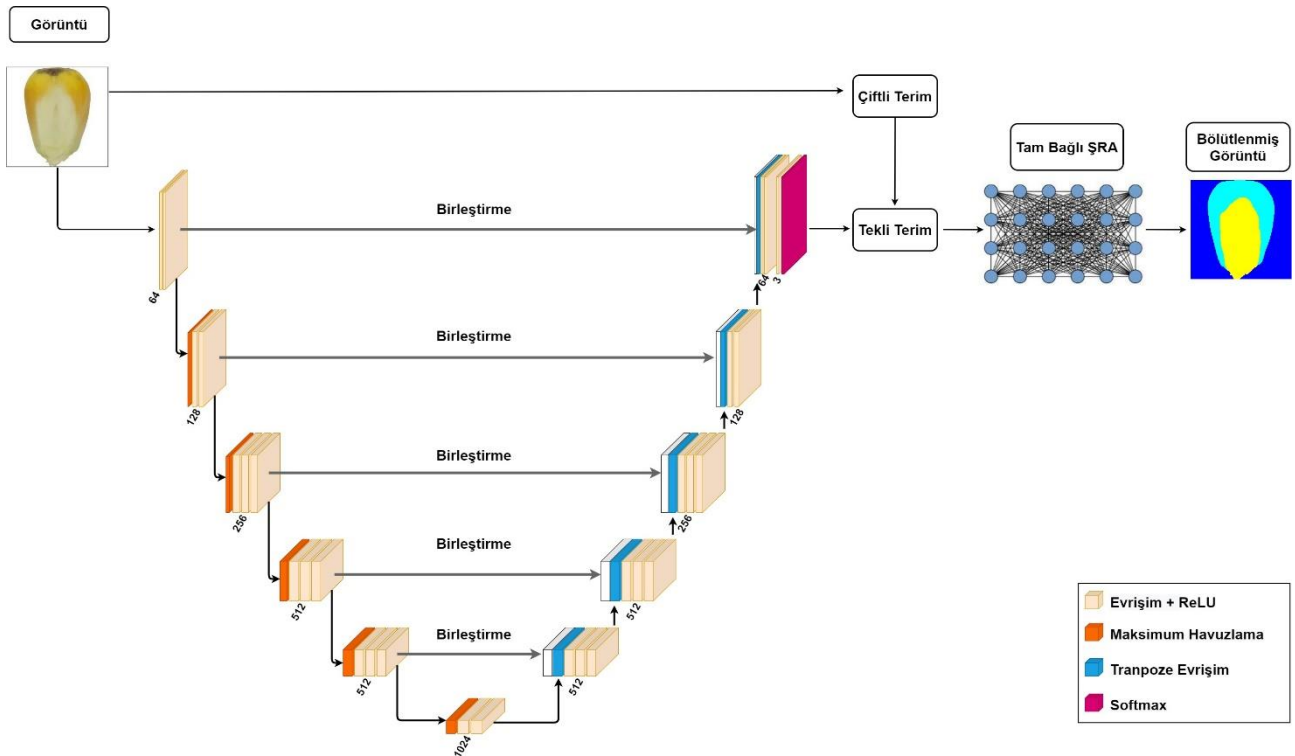
DESA'ya dayalı semantik bölütleme yöntemleri, bir pikselin sınıf etiketine tahmin etmek için, yalnızca yeterince ayırt edici olmayan yerel piksel özniteliklerini kullanmaları nesne sınırlarında bulunan piksellerin sınıf etiketlerinin keskin tahmin edilememesine neden olmakta ve sonuç olarak kaba bir bölütleme elde edilmektedir (Arnab *et al.* 2018). Tam bağlı ŞRA'nın çiftli teriminin yakın konumda bulunan ve benzer öznitelikleri taşıyan pikselleri aynı sınıf etiketine atamaya zorlayan yapısı sayesinde, DESA mimarisinin sonrasında tam bağlı ŞRA'nın kullanılmasının DESA'ya dayalı semantik bölütleme yöntemlerinin elde ettiği kaba bölütleme sonucunu iyileştirdiği görülmüştür (Chen *et al.* 2018). Bu çalışmada Tam Evrim ağ tabanlı FCN-8s, SegNet ve U-Net derin öğrenme mimarilerinin sonrasında tam bağlı ŞRA'yı kullanmanın bölütleme sonucuna etkisi incelenmiştir. Semantik bölütleme için oluşturulan veri setinde tam evrim ağ tabanlı FCN-8s, SegNet ve U-Net mimarileri eğitilmiş ve eğitilen bu mimarilerin softmax çıktısı ile elde edilen sınıf olasılık değerleriyle tam bağlı ŞRA'nın tekli terimi oluşturulmuştur. Çiftli terim ise Denklem 3'te belirttiği üzere iki gaussian kerneli ile oluşturulmaktadır. Şekil 6, Şekil 7 ve Şekil 8'de sırasıyla tam bağlı ŞRA'yı son işlem olarak kullanan FCN-8s-ŞRA, SegNet-ŞRA ve U-Net-ŞRA mimarileri gösterilmiştir.



Şekil 6. FCN-8s-ŞRA mimarisi



Şekil 7. SegNet-ŞRA mimarisi



Şekil 8. U-Net-ŞRA mimarisi

3. Bulgular

3.1. Uygulama Ayrıntıları

Deneysel çalışmalar, Intel Corei5-9500 3.00 GHz 6 çekirdek işlemci, 16 GB bellek, 240 GB SSD depolama alanına sahip bilgisayarda ve Matlab 2019a platformu üzerinde gerçekleştirilmiştir. Çizelge 1’de FCN-8s, SegNet ve U-Net mimarilerinde kullanılan hiperparametreler gösterilmiştir.

Çizelge 1. Hiperparametreler

Parametreler	Değer
Yığın Boyutu	4
Epoch Sayısı	100
Öğrenme Oranı	0.001
En İyileyici	Adam

Önceden eğitilmiş VGG16 modeli, çalıştırılan bütün mimarilerde omurga (backbone) olarak kullanılmıştır. SegNet ve U-Net kodlayıcı – kod çözücü mimarilerin kodlayıcı ağının ağırlık başlangıç değerleri ImageNet (Deng *et al.* 2009) verisi ile ön eğitilmiş VGG16’ın ağırlıkları ile başlatılırken, kod çözücü ağının ağırlıklarının başlangıç değerleri He vd. (2015) çalışmasında önerilen ağırlık başlatma yöntemi ile belirlenmiştir. Doğrulama maliyetinde önceden belirlenen bir süre içerisinde azalmanın olmadığı durumlar (overfitting) için erken durdurma (early stopping) işlemi uygulanmıştır. Doğrulama maliyeti her epochta 3 defa hesaplanmış ve son 10 doğrulama maliyeti incelenerek erken durdurma yapılıp yapılmayacağına karar verilmiştir. FCN-8s’de 30.Epoch’ta, SegNet’te 51.Epoch’ta ve U-Net’te ise 55.Epoch’ta öğrenme işlemi otomatik olarak durdurulmuştur.

3.2. Performans Değerlendirme Metrikleri

Semantik bölütleme bir görüntüdeki her pikselin sınıf etiketinin tahmin edilme işlemi olduğundan, yapılan işlem görüntüdeki her bir piksel için sınıflandırma yapmaktır. Bu nedenle sınıflandırma problemlerinin performanslarının ölçümünde kullanılan performans değerlendirme metrikleri semantik bölütlemeye de kullanılmaktadır. Bu çalışmada yöntemlerin performans değerlendirmesi için Genel Doğruluk, Ortalama Doğruluk, Ortalama

IoU, Ağırlıklandırılmış IoU ve Ortalama Dice Katsayısı performans değerlendirme metrikleri kullanılmıştır. Metrik hesaplamalarında k sınıf sayısını ve p_{ij} , i sınıfında olmasına rağmen j sınıfı olarak tahmin edilen piksellerin sayısını göstermektedir. Diğer bir deyişle p_{ii} doğru pozitif piksel sayısını, p_{ij} yanlış negatif piksel sayısını, p_{ji} yanlış pozitif piksel sayısını belirtmektedir (Garcia-Garcia *et al.* 2017).

Genel Doğruluk: Doğru olarak sınıflandırılan piksellerin toplam piksel sayısına oranını ile hesaplanmaktadır. Denklem 5’te Genel Doğruluk hesabı gösterilmektedir.

$$\frac{\sum_{i=1}^k p_{ii}}{\sum_{i=1}^k \sum_{j=1}^k p_{ij}} \quad (5)$$

Ortalama Doğruluk: Her sınıf için doğru sınıflandırılan piksel sayısının, sınıf toplam piksel sayısına oranıyla sınıf doğrulukları hesaplanır. Hesaplanan sınıf doğruluklarının ortalamasının alınması ile de Ortalama Doğruluk hesaplanmaktadır. Denklem 6’da Ortalama Doğruluk hesabı gösterilmektedir.

$$\frac{1}{k} \sum_{i=1}^k \frac{p_{ii}}{\sum_{j=1}^k p_{ij}} \quad (6)$$

Ortalama IoU: Semantik bölütlemeye sıklıkla kullanılan diğer bir performans değerlendirme metriği ortalama IoU metriğidir. IoU metriği tahmin edilen görüntü ve referans görüntü kesişiminin büyüklüğünün, tahmin edilen görüntü ve referans görüntü birleşiminin büyüklüğüne bölünmesiyle hesaplanmaktadır. Her sınıf için ayrı olarak hesaplanan IoU değerinin ortalaması alınarak ortalama IoU değeri elde edilmektedir. Denklem 7’de Ortalama IoU hesabı gösterilmektedir.

$$\frac{1}{k} \sum_{i=1}^k \frac{p_{ii}}{\sum_{j=1}^k p_{ij} + \sum_{j=1}^k p_{ji} - p_{ii}} \quad (7)$$

Ağırlıklandırılmış IoU: Ağırlıklandırılmış IoU, her sınıfın piksel sayısına göre ortalama IoU değerlerinin ağırlıklandırılmasıyla hesaplanmaktadır. Denklem 8’de Ağırlıklandırılmış IoU hesabı gösterilmektedir.

$$\frac{1}{\sum_{i=1}^k \sum_{j=1}^k p_{ij}} \sum_{i=1}^k \frac{p_{ii} \sum_{j=1}^k p_{ij}}{\sum_{j=1}^k p_{ij} + \sum_{j=1}^k p_{ji} - p_{ii}} \quad (8)$$

Ortalama Dice Katsayısı: F1-Score olarak da bilinen Dice Katsayısı, IoU performans değerlendirme metriği ile beraber en yaygın kullanılan bölütleme metriğidir. Denklem 9'da Ortalama Dice Katsayısı hesabı gösterilmektedir.

$$\frac{1}{k} \sum_{i=1}^k \frac{2p_{ii}}{\sum_{j=1}^k p_{ij} + \sum_{j=1}^k p_{ji}} \quad (9)$$

3.3. Deney Sonuçları

FCN-8s, SegNet, U-Net, FCN-8s-ŞRA, SegNet-ŞRA ve U-Net-ŞRA mimarilerinden elde edilen bölütleme sonuçları sırasıyla Çizelge 2, Çizelge 3 ve Çizelge 4'te verilmiştir. Performans değerlendirme metriklerinin tamamında tam evrimsel ağ tabanlı FCN-8s, SegNet ve U-Net derin öğrenme mimarileri

sonrasında tam bağlı ŞRA kullanımının bölütleme sonucunu iyileştirdiği görülmektedir. Tam bağlı ŞRA kullanımı bölütleme sonucunu Ortalama IoU performans değerlendirme metriğinde FCN8s için 0.0139, SegNet için 0.0076 ve U-Net için 0.0024 iyileştirmektedir. Kodlayıcı-kod çözücü yapıdaki SegNet ve U-Net mimarilerine kıyasla, FCN-8s mimarisinde son işlem olarak tam bağlı ŞRA'nın kullanımı bölütleme sonucunu daha fazla iyileştirmektedir. Tam evrim ağ tabanlı mimarilerin elde ettiği bölütleme sonucu iyileştikçe, tam bağlı ŞRA'nın bölütleme sonucuna etkisinin azaldığı görülmektedir.

FCN-8s, SegNet ve U-Net mimarilerinin eğitim ve doğrulama veri setlerine ait maliyet ve doğruluk grafikleri sırasıyla Şekil 9, Şekil 10 ve Şekil 11'de gösterilmiştir.

Çizelge 2. FCN-8s ve FCN-8s-ŞRA mimarileri bölütleme sonuçları

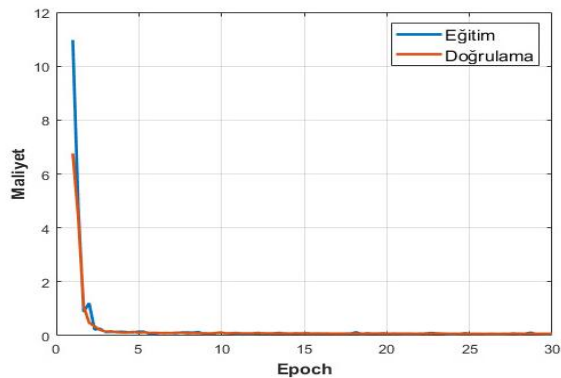
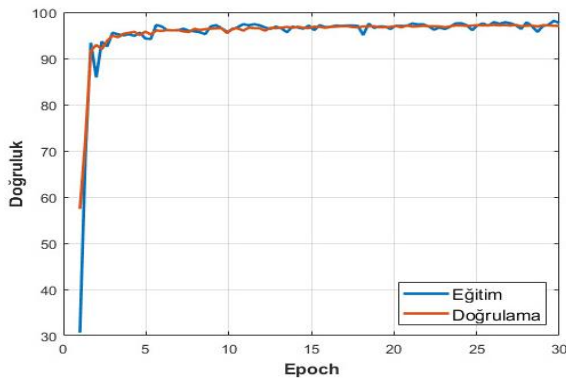
Yöntemler	Genel Doğruluk	Ortalama Doğruluk	Ortalama IoU	Ağırlıklandırılmış IoU	Ortalama Dice Katsayısı
FCN-8s	0.96887	0.96186	0.92932	0.94065	0.96236
FCN8s-ŞRA	0.9755	0.97006	0.94321	0.9525	0.9703

Çizelge 3. SegNet ve SegNet-ŞRA mimarileri bölütleme sonuçları

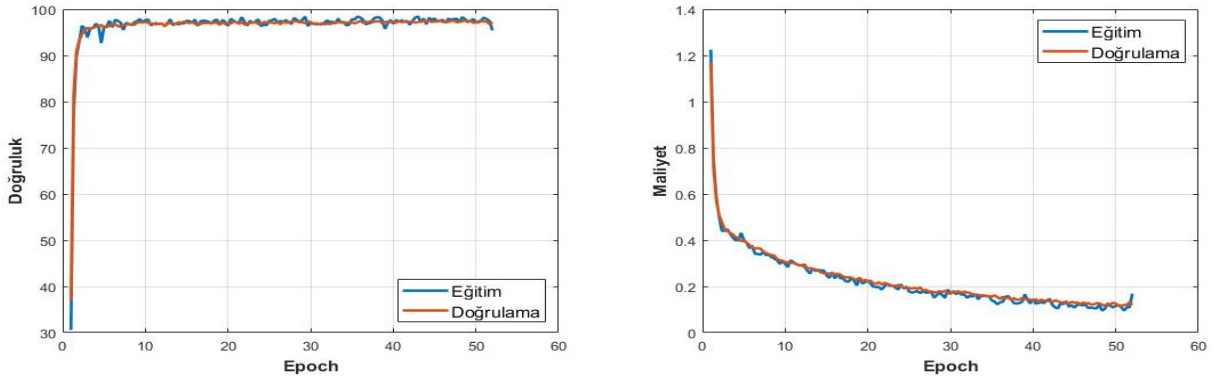
Yöntemler	Genel Doğruluk	Ortalama Doğruluk	Ortalama IoU	Ağırlıklandırılmış IoU	Ortalama Dice Katsayısı
SegNet	0.97248	0.96532	0.93612	0.94737	0.96573
SegNet-ŞRA	0.97609	0.9702	0.9437	0.95352	0.97049

Çizelge 4. U-Net ve U-Net-ŞRA mimarileri bölütleme sonuçları

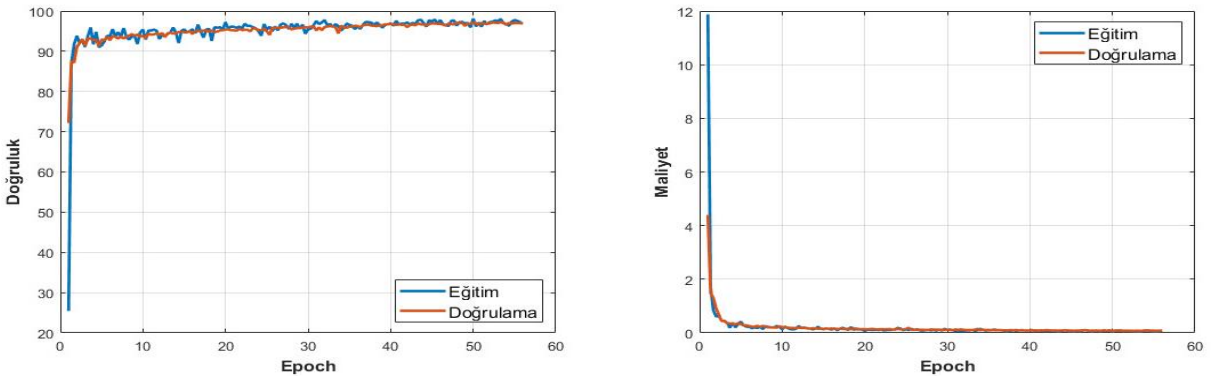
Yöntemler	Genel Doğruluk	Ortalama Doğruluk	Ortalama IoU	Ağırlıklandırılmış IoU	Ortalama Dice Katsayısı
U-Net	0.97644	0.9719	0.94521	0.95477	0.97071
U-Net-ŞRA	0.97791	0.97354	0.94757	0.95672	0.97266



Şekil9. FCN-8s mimarisi eğitim ve doğrulama veri setleri doğruluk ve maliyet grafiği



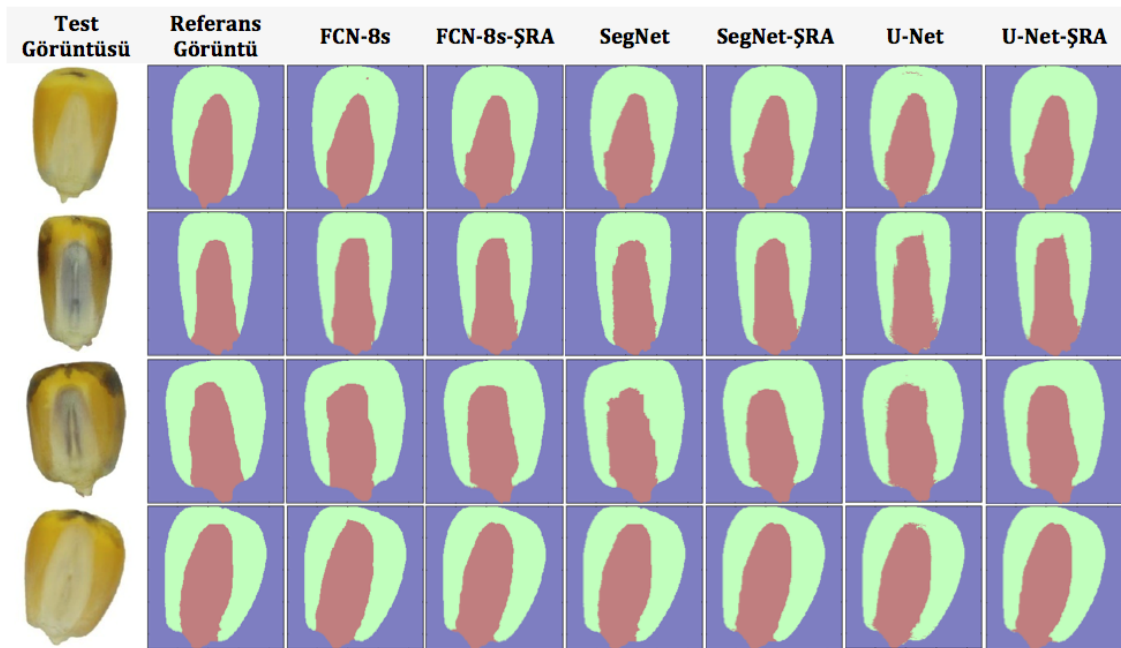
Şekil 10. SegNet mimarisi eğitim ve doğrulama veri setleri doğruluk ve maliyet grafiği



Şekil 11. U-Net mimarisi eğitim ve doğrulama veri setleri doğruluk ve maliyet grafiği

Örnek test görüntüleri için FCN-8s, FCN-8s-ŞRA, SegNet, SegNet-ŞRA, U-Net, U-Net-ŞRA mimarilerinden elde edilen bölütleme sonuçları Şekil 12'de gösterilmiştir. Tam bağlı ŞRA'nın kullanılmadığı bazı örnek test görüntülerininin bölütleme sonuçlarında, endosperm piksel

bloğunun ortasında hatalı olarak embriyo olarak sınıflandırılan pikseller olduğu görülmektedir. Tam bağlı ŞRA kullanımı, bu sorunu birbirine yakın ve benzer özneliklere sahip pikselleri aynı etikete atamaya zorlayan çiftli terimi sayesinde çözmektedir.



Şekil 12. Örnek test görüntüleri bölütleme sonuçları

4. Tartışma ve Sonuç

Bu çalışmada haploid ve diploid mısır tohumlarının embriyo bölütlemesi için, tam evrim ağ tabanlı FCN8s, SegNet ve U-Net derin öğrenme mimarilerinin bölütleme performansları değerlendirilmiştir ve bölütleme çıktılarının tam bağlı ŞRA yöntemiyle düzgünleştirilmesi incelenmiştir. Böylece tam bağlı ŞRA'nın bölütleme sonucuna etkisi araştırılmıştır. Ayrıca bu çalışma için mısır tohumu görüntüleri piksel seviyesinde etiketlenerek referans görüntüler elde edilmiş ve haploid ve diploid mısır tohumu görüntüleri için yeni bir semantik görüntü bölütleme veri seti oluşturulmuştur. Son işlem olarak tam bağlı ŞRA kullanımı, Genel Doğruluk, Ortalama Doğruluk, Ortalama IoU, Ağırlıklandırılmış IoU ve Ortalama Dice Katsayısı performans metriklerinin tümünde bölütleme sonucunu iyileştirdiği görülmüştür. Ortalama IoU performans değerlendirme metriğinde tam bağlı ŞRA bölütleme sonucunu FCN8s için 0.0139, SegNet için 0.0076 ve U-Net için 0.0024 artırmaktadır.

Geleneksel bölütleme yöntemleri kullanılarak mısır tohumu embriyo bölütlemesi yapılan çalışmalar mısır tohumu sınıflandırma probleminin bir ön işlemi olarak kullanıldığından, bu çalışmalarda kullanılan embriyo bölütleme yöntemleri için performans değerlendirmesi yapılmamıştır. Bu nedenle bu çalışmada elde edilen bölütleme sonuçları bu yöntemler ile karşılaştırılamamıştır.

Bundan sonraki çalışmalarda tam evrim ağ temelli mimarilerinin birlikte kullanıldığı topluluk(ensemble) yapıda mimariler ve topluluk mimarilerinin son işlemi olarak tam bağlı ŞRA'nın kullanımının bölütleme sonucuna etkisinin araştırılması planlanmaktadır. Ayrıca tüm mısır tohumu görüntüsü yerine, bölütlenmiş embriyo görüntüleri ile haploid ve diploid mısır tohumlarının sınıflandırılması planlanmaktadır.

5. Kaynaklar

Altuntaş, Y., Kocamaz, A.F., Cengiz, R. ve Esmeray M., 2018a. Haploid ve Diploid Mısır Tohumlarının Görüntü İşleme Teknikleri ve Destek Vektör Makineleri Kullanılarak Sınıflandırılması. *26th Signal Processing and Communications Applications Conference (SIU)*, 1-4.

Altuntaş, Y., Kocamaz, A.F., Cömert, Z., Cengiz, R. and Esmeray, M., 2018b. Identification of haploid maize seeds using gray level co-occurrence matrix and machine learning techniques. *In 2018 International Conference on Artificial Intelligence and Data Processing (IDAP)*, 1-5.

Altuntaş, Y., Cömert, Z. and Kocamaz, A.F., 2019a. Identificaton of haploid and diploid maize seeds using convolutional neural networks and a transfer learning approach. *Computers and Electronics in Agriculture*, **163**, 104874.

Altuntaş, Y. ve Kocamaz, A.F., 2019b. Renk Momentleri ve Destek Vektör Makineleri Kullanarak Haploid Mısır Tohumlarının Tanımlanmasında Renk Uzaylarının Sınıflandırma Performansına Etkisinin Karşılaştırılması. *Fırat Üniversitesi Mühendislik Bilim Dergisi*, **31(2)**, 551–560.

Arani, M.N. and Zhang, X.P., 2014. Generalized Gaussian mixture Conditional Random Field model for image labeling. *2014 IEEE Global Conference on Signal and Information Processing (GlobalSIP)*, 1068-1072.

Arnab, A., Zheng, S., Jayasumana, S., Romera-Paredes, B., Larsson, M. and Kirillov, A., 2018. Conditional Random Fields Meet Deep Neural Networks for Semantic Segmentation: Combining Probabilistic Graphical Models with Deep Learning for Structured Prediction. *IEEE Signal Processing Magazine*, **35(1)**, 37-52.

Badrinarayanan, V., Kendall, A. and Cipolla, R., 2017. SegNet: A Deep Convolutional Encoder-Decoder Architecture for Image Segmentation. *IEEE Transactions on Pattern Analysis and Machine Intelligence (TPAMI)*, **39(12)**, 2481–2495.

Chen, L.C., Papandreou, G., Kokkinos, I., Murphy, K. and Yuille, A.L., 2017. Deeplab: Semantic Image Segmentation with Deep Convolutional Nets, Atrous Convolution, and Fully Connected CRFs. *IEEE Transactions on Pattern Analysis and Machine Intelligence*, **40(4)**, 834-848.

Chu, X., Tao, Y., Wang, W., Yuan, Y. and Xi, M., 2014. Rapid detection method of moldy maize kernels based on color feature. *Advances in Mechanical Engineering*, **6**, 625090.

De La Fuente, G.N., Carstensen, J.M., Edberg, M.A. and Lübberstedt T., 2017. Discrimination of haploid and

- diploid maize kernels via multispectral imaging. *Plant Breed*, **136(1)**, 50–60.
- Deng, J., Dong W., Socher, R., Li, L.J., Li K. and Fei-Fei, L., 2009 ImageNet: A large-scale hierarchical image database. *2009 IEEE Conference on Computer Vision and Pattern Recognition*, 248-255.
- Garcia-Garcia, A., Orts-Escolano, S., Oprea, S., Villena-Martinez, V. and Garcia-Rodriguez, J., 2017. A Review on Deep Learning Techniques Applied to Semantic Segmentation. *arXiv preprint*, 1-23.
- He, K., Zhang, X., Ren, S. and Sun J., 2015. Delving Deep into Rectifiers: Surpassing Human-Level Performance on ImageNet Classification. *IEEE International Conference on Computer Vision*, 1026-1034.
- He, X., Zemel, R.S. and Carreira-Perpinán, M.A., 2004. Multiscale Conditional Random Fields for Image Labeling. *2004 IEEE Conference on Computer Vision and Pattern Recognition (CVPR)*, Vol. 2, pp. II-II.
- Koller, D. and Nir, F., 2009. Probabilistic Graphical Models: Principles and Techniques, MIT press, 3-5.
- Krähenbühl, P. and Koltun, V., 2011. Efficient Inference in Fully Connected CRFs with Gaussian Edge Potentials. *24th International Conference on Neural Information Processing Systems (NIPS)*, 109-117.
- Krizhevsky, A., Sutskever and I., Hinton, G.E., 2012. ImageNet classification with deep convolutional neural networks. *25th International Conference on Neural Information Processing Systems (NIPS)*, 1097-1105.
- Long, J., Shelhamer, E. and Darrell T., 2015. Fully convolutional networks for semantic segmentation. *2015 IEEE Conference on Computer Vision and Pattern Recognition (CVPR)*, 3431-3440.
- Ma, D., Cheng, H. and Zhang, W., 2013. Maize embryo image acquisition and variety identification based on OTSU and K-means clustering algorithm. *2013 International Conference on Information Science and Cloud Computing Companion*, 835-840.
- Minaee, S., Boykov, Y.Y., Porikli, F., Plaza, A.J., Kehtarnavaz, N. and Terzopoulos, D., 2021. Image Segmentation Using Deep Learning: A Survey. *IEEE Transactions on Pattern Analysis and Machine Intelligence*, 1-20. <https://doi.org/10.1109/TPAMI.2021.3059968>
- Murphy, K.P., 2012. Machine Learning: A Probabilistic Perspective, MIT press, 91-93.
- Nanda, D.K. and Chase, S.S., 1966. An Embryo Marker for Detecting Monoploids Of Maize (*Zea Mays* L.). *Crop Science*, **6(2)**, 213–215, 1966.
- Otsu, N., 1979. A threshold selection method from gray level histograms. *IEEE Transactions on Systems, Man, and Cybernetics*, **9(1)**, 62–66, 1979.
- Ronneberger, O., Fischer, P. and Brox, T., 2015. U-Net: Convolutional Networks for Biomedical Image Segmentation. *International Conference on Medical Image Computing & Computer Assisted Intervention (MICCAI)*, 234-241.
- Simonyan, K. and Zisserman, A., 2015. Very Deep Convolutional Networks for Large-Scale Image Recognition. *3rd International Conference on Learning Representations (ICLR)*.
- Sultana, F., Sufian, A. and Dutta, P., 2020. Evolution of Image Segmentation using Deep Convolutional Neural Network: A Survey. *Knowledge-Based Systems*, **201**, 106062.
- Toyoda, T. and Hasegawa, O., 2008. Random field model for integration of local information and global information. *IEEE Transactions on Pattern Analysis and Machine Intelligence*, **30(8)**, 1483-1489.
- Wang, X.Y., Liao, W.X., An, D. and Wei, Y.G., 2018. Maize Haploid Identification via LSTM-CNN and Hyperspectral Imaging Technology. *arXiv preprint*, 1-14 .
- Wang, X., Zhang, X.P., Clarke, I. and Yakubovich, Y., 2009. A new Gaussian mixture conditional random field model for indoor image labeling. *1st International Workshop on Interactive Multimedia for Consumer Electronics*, 51-56.

Fuzzy Logic and Deep Learning Integration in Likert Type Data

Zeynep ÜNAL¹, Emre İPEKÇİ ÇETİN^{2,*}

¹Niğde Ömer Halisdemir University, Faculty of Agricultural Sciences and Technology, Department of Biosystems Engineering, Niğde, Turkey.

²Akdeniz University, Faculty of Economics and Administrative Sciences, Department of Econometrics, Antalya, Turkey.

e-posta: *Corresponding author: ecetin@akdeniz.edu.tr ORCID ID: <http://orcid.org/0000-0002-8108-1919>
zeynepunal@ohu.edu.tr ORCID ID: <http://orcid.org/0000-0002-9954-1151>

Geliş Tarihi: 05.11.2021

Kabul Tarihi: 15.02.2022

Abstract

Deep learning networks have many modern applications and demonstrate a high-performance level. As the applications of deep learning networks to real-world problems continues to spread, the reason why they are effective remains unknown. However, it is possible to make some judgments by examining the behaviour of the network in experiments. The main aim of this study is to analyse the performance of deep learning techniques in the form of a 5-point Likert-type scale by converting the artificial data sets into a fuzzy form using triangular or trapezium fuzzy numbers. To test the performance of the proposed model, which is the integration of deep learning and fuzzy logic techniques, the satisfaction estimation problem was chosen. Data sets consisting of fuzzy numbers which reach at least three or four times more parameters than normal data sets. Thus, it decreases the possibility of falling into the local optimum trap in optimization studies with big data. In the analysis conducted with deep learning, in accordance with the fuzzification examples in the literature, the defuzzification was carried out with separate results for peak, maximum, and minimum values. In contrast to the literature, the performances of the deep learning model were investigated by suggesting that fuzzy numbers produce a single result series.

Keywords

Deep Learning;
Logistic Regression;
Fuzzy Logic;
Likert Scale

Likert Tip Veride Bulanık Mantık ve Derin Öğrenme Entegrasyonu

Öz

Derin öğrenme ağları birçok modern uygulamaya sahip olup yüksek performans seviyesi göstermektedir. Derin öğrenme ağlarının gerçek dünyadaki sorunlara uygulamaları yayılmaya devam ederken bunların neden etkili olduğu bilinmemektedir. Ancak deneylerde ağların davranışını inceleyerek bazı yargılarda bulunmak mümkündür. Bu çalışmanın amacı 5 noktalı Likert tipi ölçeğiyle üretilen yapay veri setlerinin üçgensel ya da yamuk bulanık sayılar kullanılarak bulanık forma dönüştürülmesi ve bu yolla verilerin çoğalması durumunda derin öğrenme tekniklerinin performansının analiz edilmesidir. Derin öğrenme ve bulanık mantık tekniklerinin entegrasyonu sonucunda önerilen modelin performansının test edilmesi için memnuniyet tahmin problemi seçilmiştir. Bulanık sayılarla oluşturulan veri setleri ile normal veri setinden en az 3 ya da 4 kat daha fazla parametre sayısına ulaşılmaktadır. Böylece büyük veri ile optimizasyon çalışmalarında yerel optimuma tuzağına düşme olasılığı azalmaktadır. Derin öğrenme ile yapılan analizlerde, literatürdeki bulanıklaştırma örneklerine uygun olarak, tepe, maksimum ve minimum değerler için ayrı sonuçlarla durulaştırma gerçekleştirilmiştir. Literatürden farklı olarak bulanık sayıların tek sonuç dizisi üretmesi önerilerek derin öğrenme modelinin performansları araştırılmıştır.

Anahtar kelimeler

Derin Öğrenme;
Lojistik Regresyon;
Bulanık Mantık;
Likert Ölçeği

1. Introduction

Deep learning is a part of the machine learning domain inspired by information processing principles of the human brain. Deep learning is based on deep neural networks that were introduced 30 years ago. Due to the difficulty of

training deep neural networks, developments in this field slowed down. However, in 2006, an idea of training each layer of deep nets separately proposed by Hinton *et al.*, accelerated the research in this area (Hinton *et al.* 2006). Unlike other machine learning techniques, it learns the required features independently from the training data set without

the need for the expert to define (Kappor *et al.* 2018). Deep learning, which is one of the techniques that process big data quickly and accurately, provides great benefits in many fields such as business, management, medicine, health, engineering, and scientific research (Wang *et al.* 2017). One of the areas where deep learning techniques are widely used is satisfaction estimation (Tabrizi *et al.* 2016).

Several methods are used to estimate the satisfaction examine the effects of various variables on the overall level of satisfaction (Deng and Pei 2009). Deep learning is among the suitable techniques for customer satisfaction analysis and widely used to examine the complex relationship between input variables and output variables. There are many studies in the literature that use artificial neural networks to estimate overall satisfaction. For example, Jahandideh *et al.* proposed a model based on artificial neural networks that predict how patients evaluate hospital services in general by using factors such as reliability, insurance, physical conditions, empathy, and sensitivity (Jahandideh *et al.* 2013). Najmi *et al.* identified and analyzed crucial determinants of consumer reversing behavior using partial least square- structural equation modelling and artificial neural network. This study demonstrated the advantage of artificial neural network over conventional methods in terms of capturing the non-linear relationships (Najmi *et al.* 2021).

Also, some studies have compared the logistic regression model with artificial neural networks in estimating overall satisfaction in the literature. For example, Tsaur *et al.* have applied artificial neural networks and logistic regression to measure the importance scores of services in nine international hotels. In their study, they concluded that artificial neural networks perform better than logistic regression (Tsaur *et al.* 2002). Cong *et al.* estimated the parameters such as acoustic and semantic features, emotional instability features, speech rhythm, and verbal assessments to measure the customer satisfaction score (Cong *et al.* 2016). Yau and Tang (2018) estimated the customer satisfaction level in self-service technology adopted in airports by using regression tree and Artificial Neural Networks. Artificial Neural Networks validated by 10-fold cross validation is found to be the best among the models. Kalinić *et al.* (2019) developed a predictive model of customer satisfaction related to mobile commerce. Since

conventional statistical techniques, such as multiple regression analysis, are used for the prediction of consumer satisfaction and typically examine only linear relationships among variables, they used Artificial Neural Networks for modelling complex relationships. Bekiros *et al.* (2019) proposed method for customer satisfaction prediction in the shipping industry. The study revealed the most effective optimization methods through employing artificial intelligence approaches. Wang *et al.* (2019) proposed an automated machine learning approach to model overall product delivery satisfaction under limited resources. Araç and Gürhanlı (2020) used artificial neural networks for customer satisfaction applications by establishing nonlinear equations. Subroto and Christianis (2021) used Classification and Regression Tree, Random Forest, Logistic Regression and Artificial Neural Network, and Multi-Layer Perceptron Models to make prediction's classification through attributes and topics from customer review.

Customer service perceptions generally contain uncertainty. Applying the Likert scale to represent customer perceptions based on linguistic assessments does not address this uncertainty. Human perceptions and attitudes are subjective and uncertain. In addition, differences in individual perception and personality affect this uncertainty. The traditional Likert scale assumes that distance between the consecutive scale-point is constant, but in reality, there is no crisp boundary among the scale values (Tóth *et al.* 2020). To address the information lost problem when applying the Likert method, increasing the scale points on a Likert scale or apply Likert scale in two stage was recommended. Although the recommended solutions have some advantages, difficulty in application emerged because they tired the survey participants. To overcome these problems, new alternative Likert scale based on fuzzy sets theory was proposed by Lin (2017), Bahadır (2017), Biyan and Bircan (2018). In the literature, there are studies to solve this situation by expressing the Likert scale with fuzzy numbers and thus obtaining successful results. (Tóth *et al.* 2019) introduced fuzzy number-based methodology that adds properties to Likert scales to model human judgment in more precise and reliable method. The study states that it is possible to map the non-linear relationship between quality attributes and customer satisfaction.

There are studies that shows that integrating fuzzy logic with conventional techniques improves the

model prediction. Deng and Pei achieved successful results by integrating the technique of artificial neural networks with fuzzy logic (Deng *et al.* 2009). Lin integrated multiple regression with fuzzy set qualitative comparative analysis to explore the relationship among service range, motivation to ride, ride convenience, service satisfaction, satisfaction with facilities, and intention to re-ride Lin (2017). Hendalianpour and Razmi (2017) applied Fuzzy Neural Network for the customer's satisfaction measurement. The proposed model was successfully implemented based on both qualitative and quantitative inputs. Wahyudi *et al.* (2018) integrated fuzzy and survival analysis to predict Customer Satisfaction.

Although there are many studies using various methods to predict customer satisfaction, the number of studies predicting customer satisfaction using deep learning and fuzzy logic is rather limited. The study aims to analyze the performance of fuzzy deep learning in predicting customer satisfaction, regardless of the existing data structure. To test the techniques regardless of the data structure artificial data was preferred. Testing technique with artificial data is an important technique for creating reproducible experimental findings (Kennedy, Delany, Mac Nomee 2011). In addition, the performances of the techniques were investigated by converting the 5-point Likert scale to a fuzzy scale, with defuzzification and without the defuzzification stage. The changing behavior of the researched techniques depending on the amount of data were examined. Artificial datasets containing 100, 200, 300, 400, 500, 600, 700, 800, 900, and 1000 samples were produced in the format of a 5-point Likert scale. These data sets were converted to fuzzy form using triangular or trapezoid fuzzy numbers.

2. Material and Method

The fuzzification of the Likert scale has made a great contribution to wider body of research, especially those involving surveys. The information loss due to the nature of the Likert scale and the information discrepancy caused by the closed response form were overcome with the help of fuzzy sets. Since the concept of consensus is applied on the fuzzy Likert scale, it has been observed that it can provide a more accurate measurement result than the traditional Likert scale (Li 2013).

In this study, the artificial data produced in the 5-point Likert-type scale and fuzzy Likert-type scale format were first processed by basic classification techniques such as logistic regression. In estimating customer satisfaction, the logistic regression model is widely used in the literature, examples of which were given in introduction part. In addition, studies comparing logistic regression with artificial neural networks techniques that form the basis of deep learning are frequently encountered in literature. Based on these studies, a pilot study was implemented using the logistic regression method. The dataset containing a fuzzy Likert type scale was included in the analysis as a minimum, maximum, and peak points separately as seen in the literature. Then, the logistic regression model that produced three separate results series was combined with the defuzzification method in a single result. Then, in contrast to the literature, it is aimed to express this minimum, maximum and peak points as a single data set, to reach a single logistic regression model and to produce a single result series.

2.1. Production of Artificial Data

Real world data are often used to investigate artificial intelligence techniques. However, there are some disadvantages when using real data to test techniques. For example, it is difficult to obtain real data in many areas for various reasons such as budget, technical, or ethics. In addition, the limited use of real data is another disadvantage. In other words, data sets do not contain purposeful models, or it requires particular preparation to find the pattern inside. Obtaining experimental results by producing artificial data or in other words synthetic data can overcome these disadvantages (Peng and Hanke 2016).

The use of artificial data allows for the identification and control of variability that is expected to occur but has not yet occurred in practice. The ability to control parameters enables a comprehensive investigation of the performance of classification models under different conditions. The test technique with artificial data is an important technique for generating reproducible experimental findings (Kennedy *et al.* 2011).

In the study, a function written in Python was used to create the artificial data set. The "truncnorm" function in the Python "scipy.stats" library was used to generate 5-point Likert scale data that fit the normal distribution. Using the Truncnorm function,

random numbers are generated in accordance with the normal distribution between -1 and 1. The sum and average of these numbers are produced as 0. The numbers produced were then converted into a range of 1 to 5.

The aim of first step was to conduct experimental studies with uncomplicated data sets where relations between variables are symmetrical. For the first trial independent variables have been obtained by using the Equation (1), where Y is dependent variable representing satisfaction, X_1, X_2, \dots, X_{10} are independent variables. Since it is aimed to create a balanced class for the dependent variable, the “three” value on the Likert scale has been used as the threshold value.

$$Y = X_1 + X_2 + \dots + X_{10} \tag{1}$$

The aim of second step was to conduct experimental studies with more complicated but balanced data sets and to observe the difference between simple and complex models. At this step an experimental study has been conducted with the data set created using the Equation (2).

$$Y = X_1^2 + 2 * X_2 + X_3 + 4 * X_4 + X_5 + X_6 + 5 * X_7 + X_8 + X_9 + X_{10} \tag{2}$$

The aim of third step was to conduct experimental studies with more complicated unbalanced data sets and to observe the difference balance and unbalanced datasets. The number 3.5, which is the upper value of the fuzzy number, was used instead of the three values in the Likert scale.

In order to observe the classification performance of the models, 30 different artificial datasets were created for each step. To observe changing behaviors of the researched techniques depending on the amount data, different sub-clusters with 100, 200, 300, 400, 500, 600, 700, 800, 900, and 1000 samples were created for each dataset. The 1080 trials were performed for each observed model.

After the network is trained with the training set, a test dataset of samples never seen before by the network must be used to measure the quality of the model. However, a validation set is needed to select the correct values of the hyper parameters, such as learning rate, number of epochs etc. (Heaton, 2015). That is the reason why the network performance is evaluated with validation and test datasets. In the literature, different ratios are used while creating training, validation and test datasets, and the most used ratio is 70/30 (Islam and Raj, 2017). Using this

ration obtained datasets were divided into training, validation, and test sets as 70% training and 30% test sets. Then 30% of the training set was used to create the validation data set.

2.2. Fuzzification of Datasets

Training and Test datasets were converted to triangular and trapezoidal fuzzy numbers using fuzzy number functions. Triangular fuzzy numbers are given in Sreekumar and Mahapatra (2015) studies for triangular Likert scale, trapezoidal fuzzy numbers given in Güner and Çomak (2014) studies for trapezoid Likert scale were used. The fuzzy equivalents of the Likert scale are given in Figure 1 and Figure 2. Two separate sequences have been defined for fuzzy triangular numbers and fuzzy trapezoid numbers.

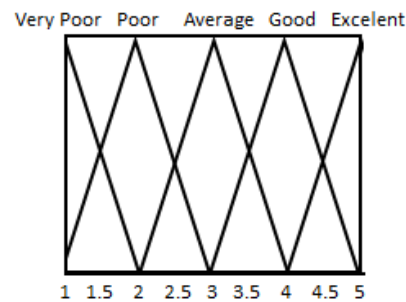


Figure 1. Triangular Fuzzy Numbers

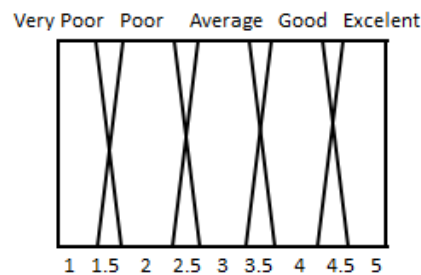


Figure 2. Trapezoid Fuzzy Numbers

2.3. Pilot Study with Logistic Regression

One of the most classical methods in classification problems is the logistic regression method. The predictive success of logistic regression largely depends on dependent variables and the structure of the data and is affected by fewer factors than the deep learning model. Different function settings such as regulation parameters are available in the Keras library to improve the success of the logistic regression model. However, since the purpose of the pilot study is to observe whether there will be an increase in performance if the dataset is

converted to a fuzzy set, the testing was done using the default settings of the function. This first model was labeled as Logistics Regression Model with Likert Type Data (LR-LTD). The flow chart of model is given in Figure 3.

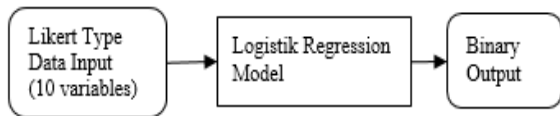


Figure 3. Logistics Regression Model with Likert Type Data (LR-LTD)

In the fuzzy logistic regression model, a separate data set was obtained for the minimum value, the peak value, and the maximum value, which represents the triangular number. Thus, estimated

values were created for each data set. In other words, the output is also produced as a fuzzy triangular number. Then, defuzzification was applied using the center of gravity method and a single output value was obtained. The fuzzy logistic regression model was tested with data containing triangular numbers as well as with the data set containing trapezoid fuzzy numbers. Similarly, a separate data set was obtained for its minimum value, peak value, and maximum value. Thus, estimated values were created for each data set and defuzzification was applied. These two models were labeled as Triangular and Trapezoid Fuzzy Logistic Regression Model (FLR-1 and FLR-2). The flow chart of model is given in Figure 4.

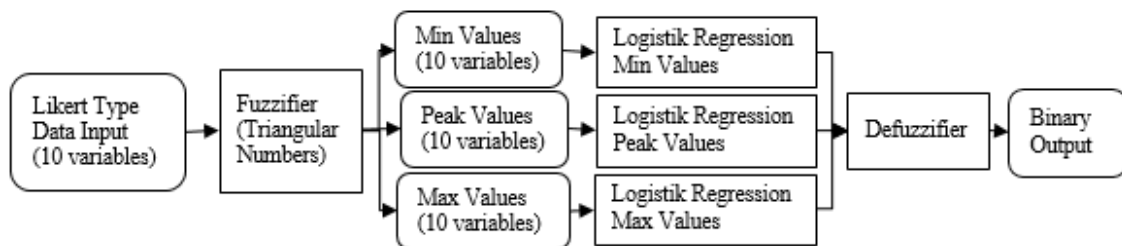


Figure 4. Triangular Fuzzy Logistic Regression Model (FLR-1)

In the literature, separate data sets are created for each element of triangular and trapezoid numbers, and separate models are analyzed and combined by the defuzzification method. In this study, the minimum value, the peak value, and the maximum value of the triangular fuzzy numbers were inserted in a single dataset. Logistic regression was applied

with this fuzzy data set and binary estimates were created. Since the output is not a fuzzy number, defuzzification is not required. These two models were labeled as Logistic Regression Model with Fuzzy Likert Type Data (LR-FLTD1 and LR-FLTD2). The flow chart of model is given in Figure 5.

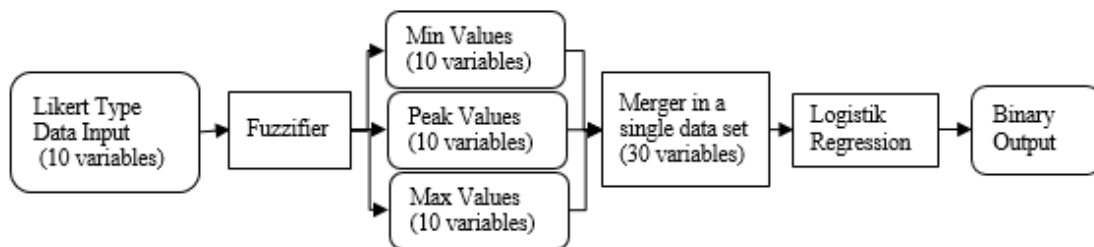


Figure 5. Logistic Regression Model with Triangular Fuzzy Likert Type Data (LR-FLTD1)

2.4. Deep Learning Models

The performance of the Deep Learning model is sensitive to the choice of network architecture (Güner and Çomak 2014). The combination of different layer number and node number in each layer forms different architectures of the deep

network. In order to find the best architecture for datasets experiments were carried out with a combination of different layer numbers, node numbers, and activation functions. A random set of architectures were produced for these trials. There are ten independent variables in the input layer and one dependent variable in the output layer. Starting from the input layer data is analyzed and summarized appearing as a single variable in the output layer (Goodfellow *et al.* 2016). Therefore, values from one to nine values were chosen for the number of nodes in the hidden layer. “Sigmoid” and “Tanh” functions which are widely used in artificial

neural networks were selected as the activation functions. In addition, due to the advantages, it provides in deep learning architectures the “Relu” activation function has been chosen. Also, since the fuzzy numbers are used the “Softplus” activation function which is the smooth version of the relu activation function has been chosen (Patterson and Gibson 2017).

The sequential function in keras.models library is used to create this architecture. Relu activation function is used for hidden layers and the Sigmoid activation function is used to produce 1 or 0 results for the output layer. Random assignment of the initial values of the weights was made in accordance with the uniform distribution.

Number of iterations was set to value 1000, but to prevent over learning, the training will be stopped at the optimal values with the early termination technique. A validation dataset was used to determine the criteria of early termination (Albon 2018). In such a testing phase, more realistic results were obtained by testing with data that the network never saw. K-fold verification has been applied to ensure that the validation dataset has the same properties as the rest of the data (Raschka and Mirjalili 2017). However, since the artificial data produced is homogeneous, it did not make a difference. On the contrary, this has led to undesired results for the experimental study since it increases the calculation time. For this reason, k-fold validation has not been applied for the whole study. Another technique used to prevent overfitting is dropout regulation (Hahn and Choi 2020). It did not contribute to the classification performance of the architecture due to the characteristics of the artificial data produced. There are many approaches in the literature to improve the performance of deep learning architecture (Srivastava *et al.* 2014). However, the aim of the study is to observe the change in performance when all the architectures are constructed similarly, and the Likert scale is transformed into a fuzzy scale rather than finding the best classification architecture.

In order to find the best architecture, each architecture was trained using 30 datasets, and the architecture with the highest success score was chosen. According to the results obtained the architecture with the most successful results and

the shortest time is selected. While the Tanh function works best in single-layer artificial neural networks it has been observed that the performance decreases as the architect deepens. Sigmoid function increased the classification success up to three layers, but it was observed to be the slowest function among the selected functions.

When this result is compared with the literature the reason is explained as the learning process slows down as the output values get closer to the values of 0 and 1 and the update amounts of the weights will decrease. Therefore, although the Sigmoid function is used effectively in artificial neural networks it is not preferred much in deep networks (Goodfellow *et al.* 2016). Although the soft plus function produces the same results as the Relu function the calculation time is higher. For this reason, the “Relu” activation function was chosen for the deep learning architecture to be applied to the Likert type dataset. Considering the relu activation function the two-layer network with five and two neurons respectively was selected. The concept of deep learning is based on artificial neural networks and artificial neural network with more than one hidden layer is defined as a deep network (Deng and Yu 2014). For this reason, the architecture chosen in the study has been accepted as Deep learning architecture. This first deep model was labeled as Deep Learning Network with Likert Type Data (DL-LTD). The flow chart of model is given in Figure 6.

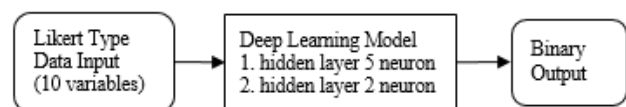


Figure 6. Deep Learning Network with Likert Type Data (DL-LTD).

The architecture designed for the Deep Learning model is also used for fuzzy deep learning. As in the Fuzzy Logistic Regression model, a separate data set was obtained for the minimum value the peak value and the maximum value which represents the triangular number. Thus, estimated values were also created for each data set. Then defuzzification was applied using the center of gravity method and a single output value was obtained. These two deep models were labeled as Triangular and Trapezoid Fuzzy Deep Learning Model (FDL-1 and FDL-2). The flow chart of model is given in Figure 7.

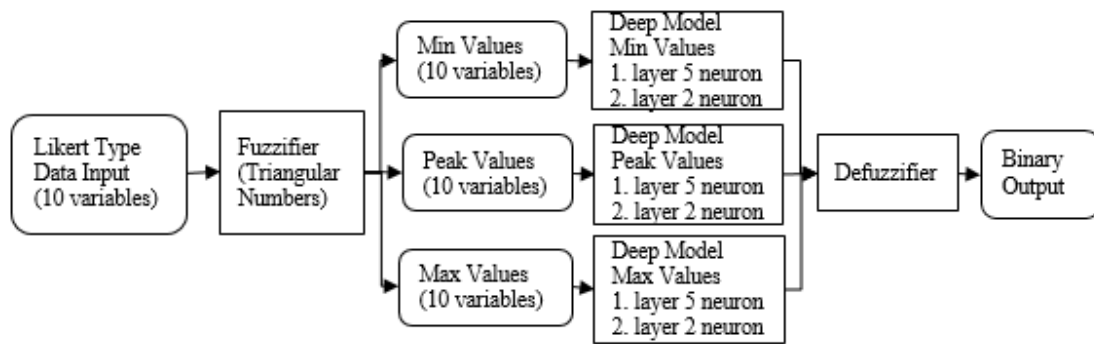


Figure 7. Triangular Fuzzy Deep Learning Model (FDL-1)

In this study unlike the literature instead of obtaining a separate data set for the minimum, peak, and maximum values of the fuzzy number these values were combined in a single data set, and the analyzes were done accordingly. Ishibuchi and Nii (1998) have shown that fuzzifying neural networks are possible by extending inputs and weights to fuzzy numbers. In this study, the effect of the network on the success of the network by converting the data into fuzzy numbers was examined on the deep learning model.

When the parameter vector is expressed in a triangular fuzzy number, the number of input neurons in the network is appeared to be tripled. Therefore, in order to find the best architecture for this dataset, experiments were made with the combination of activation functions, different layer number, and node number. The results of the experimental study for architectural selection were obtained in the same way. Looking at the results for the first layer, the success of Sigmoid and Tanh functions decreases as the architecture deepens. Therefore, only the combination of the number of layers and the number of nodes of Relu, and Softplus functions are examined for the three-layer network. When the results for the three-layer network are analyzed, since the success of the Relu function decreased and the success of the Softplus function increased, only the combination of the number of layers and the number of nodes of the

Softplus functions were examined in the next experiment. When deciding on combinations of node numbers for the four-layer architecture, only combinations with success above the average are taken into account. Since the performance decrease for the five-layer architecture is observed, no trials have been made for the deeper layer. According to these results, the most successful results are four-layered, giving 25, 20, 15, and 10 neurons respectively. When the calculation periods are examined, four-layer architecture has produced results in the shortest time. Results of selected architecture is given in Table 1.

Table 1. Architecture selection for triangular fuzzy model

Number of Layers	Number of Neurons	Average Success	Training Success	Test Success
	Layer Success	0,984	0,997	0,970
4	[25,20,15,10]	0,988	0,998	0,978
4	[25,20,15,5]	0,983	0,997	0,970
4	[25,20,10,5]	0,980	0,996	0,965
4	[25,15,10,5]	0,986	0,998	0,974
4	[20,15,10,5]	0,980	0,995	0,964

This fourth deep model was labeled as Deep Learning Model with Fuzzy Triangular Likert Type Data (DL-FLTD1). The flow chart of model is given in Figure 8.

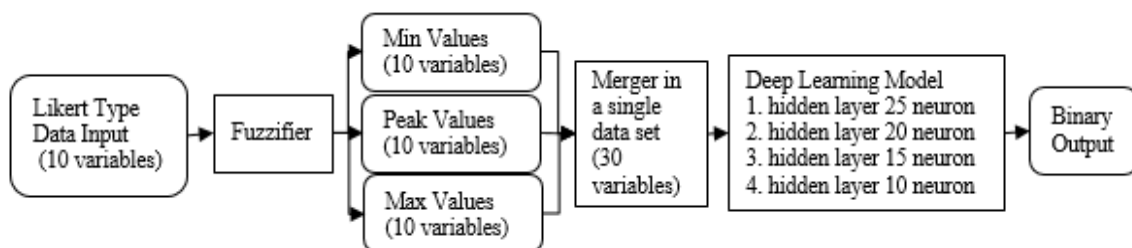


Figure 8. Deep Learning Model with Fuzzy Triangular Likert Type Data (DL-FLTD1)

When the parameter vector is expressed by trapezoid number, the number of input neurons in the network is quadrupled. Therefore, in order to find the best architecture for this dataset, experiments were made with a combination of different layer number and node number. Since the structure of the triangular fuzzy and trapezoid fuzzy data is similar, the experience obtained in the previous stage was used for model selection. Only the Softplus activation function has been attempted since it produces the best result for triangular fuzzy data. According to the results obtained, the most successful results were six-layered network with 35, 30, 25, 20, 15, and 10 neurons. When the calculation periods are examined, it was the five-layered architecture that produced results in the shortest time. Since the priority criterion was prioritized and the calculation period of the six-layer architecture was close to the five-layer architecture, it was decided to continue with the six-layer architecture. Results of selected architecture is given in Table 2.

Table 2. Architecture selection for trapezoid fuzzy model

Number of Layers	Number of Neurons	Average Success	Training Success	Test Success
	Layer Success	0,974	0,994	0,955
6	[35, 30, 25,20,15,10]	0,989	0,996	0,982
6	[35, 30, 25,20,15,5]	0,977	0,997	0,957
6	[35, 30, 25,20,10,5]	0,969	0,992	0,946
6	[35, 30, 25,15,10,5]	0,968	0,991	0,945
6	[35, 30, 20,15,10,5]	0,969	0,991	0,946

This fifth deep model was labeled as Deep Learning Model with Fuzzy Trapezoid Likert Type Data (DL-FLTD2).

3. The Experimental Results

3.1. Logistic Regression Results

In order to observe the classification performance of Logistic Regression, 30 different artificial datasets containing 100 samples were created. The reason for using 30 different data sets is to show that the

results obtained are not accidental. Logistic regression models were tested using these datasets and performance criteria of models were recorded. The performance values of the logistic regression classification using 30 different Likert type datasets each containing 100 samples were used to obtain average performance values of a 100-sample dataset. The same procedures were performed for 200, 300, 400, 500, 600, 700, 800, 900, 1000 samples and average performance values were obtained from those 300 different datasets.

In the classification made with 200-1000 data sets, it is seen that the test success increases as the sample size increases. In the classification made with data sets containing 1000 samples it was observed that proposed method classified samples with accuracy of 97.6% for triangular fuzzy numbers and 97.9% for trapezoid fuzzy numbers, where is fuzzy logistic regression classified samples with accuracy of 92.2%.

At second step where relations between variables are more complicated the classification accuracy of proposed method is lower than at first step, but still higher that classification accuracy of fuzzy logistic regression. In the classification made with data sets containing 1000 samples it was observed that proposed method classified samples with accuracy of 94.2% for triangular fuzzy numbers and 94.6% for trapezoid fuzzy numbers, where is fuzzy logistic regression classified samples with accuracy of 86.8%. According to the results at second step where the same models were applied to complicated data the proposed method is still the best among the others. Accuracy Ratios of Logistic Regression Models for step 1 and step 2 is given in Figure 9. Here the classification success of all models increases in direct proportion to the number of data. Since logistic regression and fuzzy logistic regression models give close values to each other it looks like a single curve in the graph. Logistic regression applied with fuzzy Likert type data proposed in the study produced more successful results for each data set. It provides a great advantage especially in cases where the data set is small.

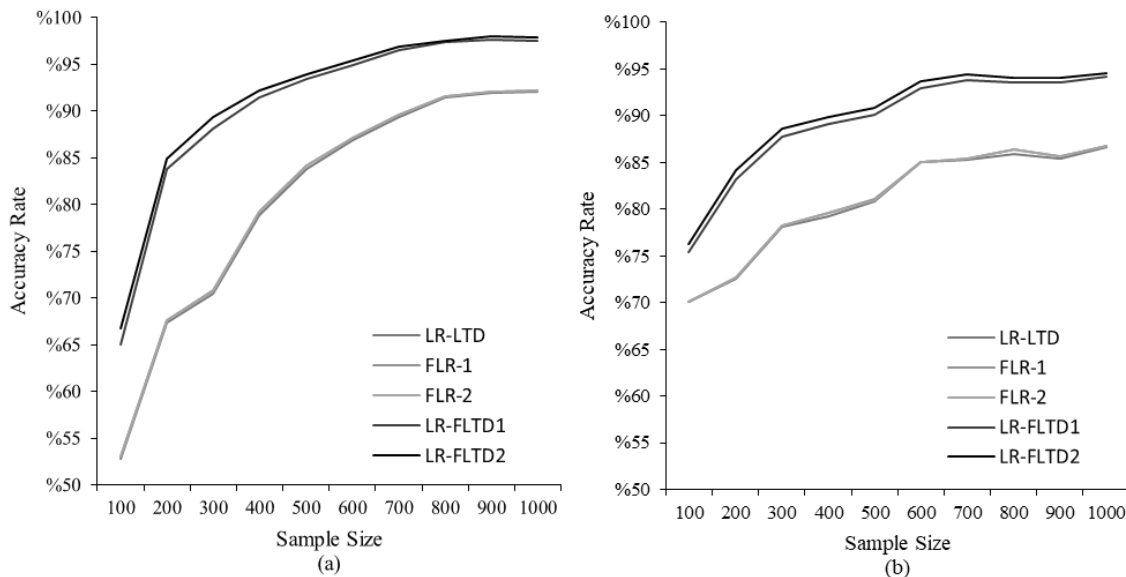


Figure 9. Accuracy Rates Graph of Logistic Regression Models (a) Step 1 and (b) Step 2

According to the results obtained the conversion of Likert type scale to the fuzzy scale in proposed way increases logistic regression classification success. Since the experimental study with logistic regression reaches the intended result, it is aimed to evaluate the test results by applying the same technique to the deep learning model.

3.2. Classification Results of Deep Learning Models

At first step in order to observe the Classification performance of Deep Learning Models, an artificial dataset containing 100, 200, 300, 400, 500, 600, 700, 800, 900, 1000 samples used in logistic regression models test was used. The classification success of all models increases in direct proportion to the number of data. The fuzzy Likert type data proposed in the study produced successful results for each data set applied. However, the results of the study are very close to the approach in the literature and produced the same results especially for 500 samples and more. Since the complex equation is not used in the creation of data sets, there is no increase in the complexity of the relationships in the data even if the number of data increases. Therefore, the increase in the number of data makes it easier for techniques to solve these relationships.

At second step where relations between variables are more complicated the classification accuracy of proposed method is lower than at first step and it is giving almost the same results with fuzzy deep learning approach. In the classification made with data sets containing 1000 samples it was observed that proposed method classified samples with accuracy of 96.8% for triangular fuzzy numbers and 96.4% for trapezoid fuzzy numbers, where is fuzzy deep network classified samples with accuracy of 97.0%. Deep network that uses Likert Type Data without converting it to fuzzy numbers which was labelled as DL-LTD earlier classified samples with accuracy of 95.2%, which is lower than result obtained with fuzzification.

According to the results at second step where the same models were applied to complicated data the proposed method classifies data with the almost the same accuracy rate as the other observed fuzzy methods, but higher than deep network without fuzzification. The average values of accuracy rates for training and testing obtained as a result of the classification made for all data sets is given in Figure 10.

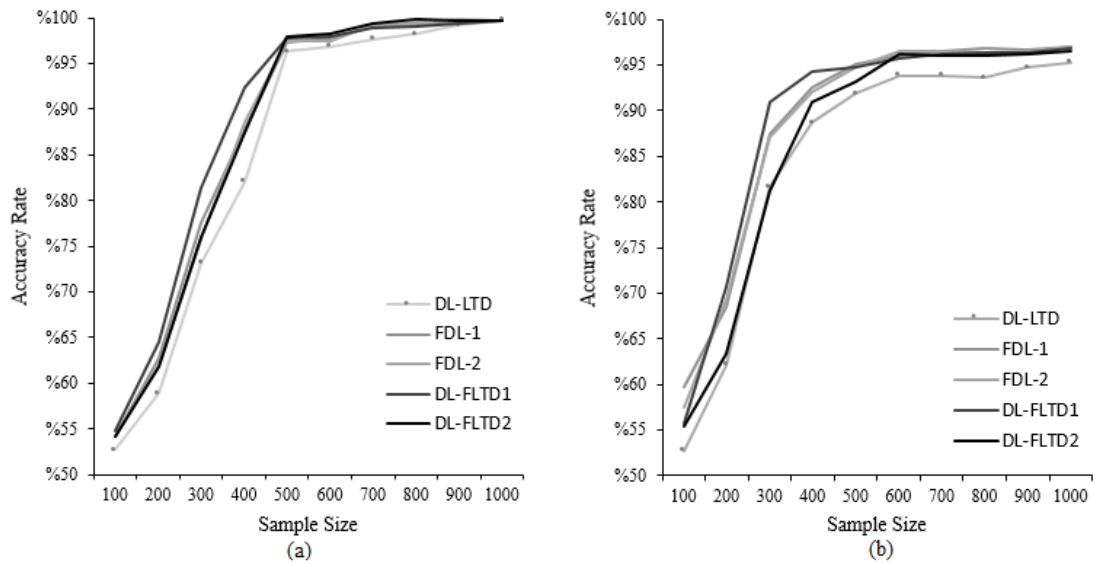


Figure 10. Accuracy Rates Graph of Deep Learning Models (a) Step 1 and (b) Step 2

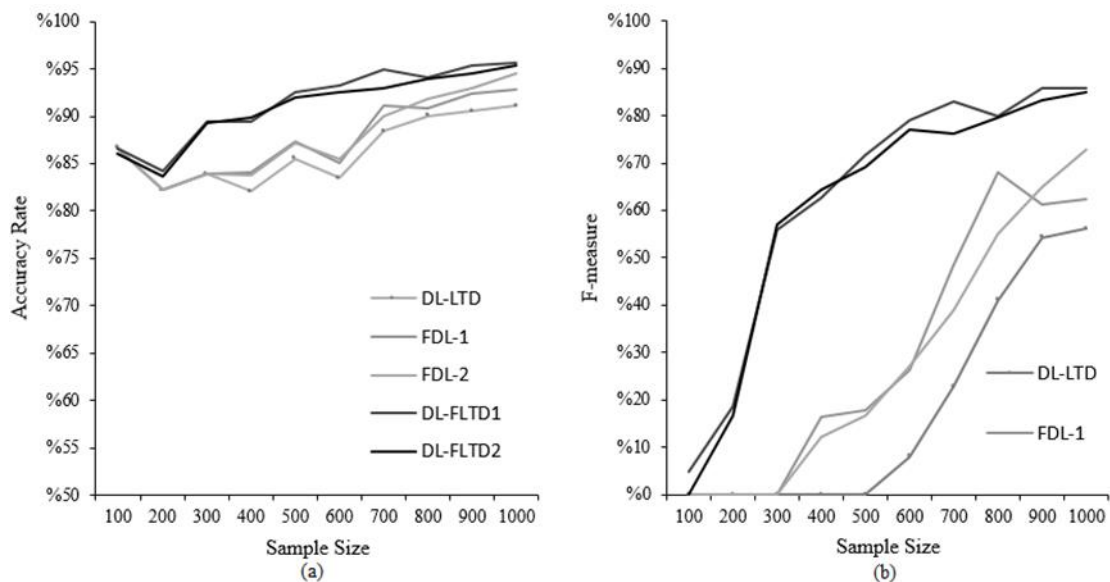


Figure 11. Accuracy Rates (Step 3) and (b) F-measure Graph of Deep Learning Model (Step 3)

At third step experiments were performed with more complicated unbalanced data sets and to observe the difference in behavior of models when applied to balance and unbalanced datasets. In the classification made with data sets containing 500 samples it was observed that proposed method classified samples with accuracy of 92.5% for triangular fuzzy numbers and 92.0% for trapezoid fuzzy numbers, where is fuzzy deep network classified samples with accuracy of 87.3%. Deep network that uses Likert Type Data without converting it to fuzzy numbers which was labelled as DL-LTD earlier classified samples with accuracy of 85.5%, which is lower than result obtained with fuzzification. According to the results at third step fuzzification affect positively classification accuracy rate, but the proposed methods is observer to be the best in unbalanced dataset. Due to increase of

variable numbers the proposed method uses larger dataset, which gives an opportunity to solve relation in data set easier. When evaluating the classification success of methods in the unbalanced data set F-measure should be checked (Mahani and Baba Ali 2020). The average values of accuracy rates and F-measure for training and testing obtained as a result of the classification made for all data sets is given in Figure 11. According to the results the performance of proposed method is better than other compared methods.

The proposed not only improves the predictive success of the model but also contributes to the calculation speed. In the approach in the literature, a model is established for the minimum value, the peak value and the maximum value, which represent the triangular number, and separate

estimated values are created, and are converted to the crisp number using the defuzzification technique. The technique proposed in this study produces results in a shorter period of time since calculations are made for a single model. The graphic of obtained results is given in Figure 12.

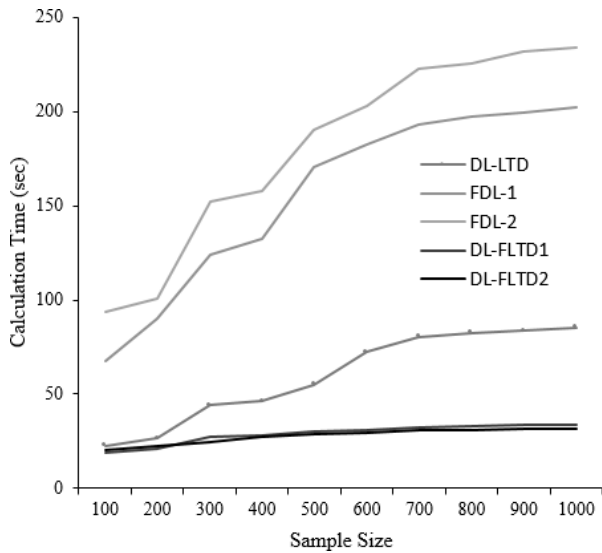


Figure 12. Calculation Time Graph of Deep Learning Models (sec)

According to the results obtained, the conversion of Likert type scale to a fuzzy scale affects the classification speed of the deep learning model positively. While the calculation time for the cluster containing 100 samples was 22 seconds on average with the Likert type data, the average reached 85 seconds for the cluster containing 1000 samples. While the calculation time for the cluster containing 100 samples of fuzzy deep learning models in the literature was 67 and 93 seconds on average, it reached 202 and 233 seconds for the cluster containing 1000 samples. When using fuzzy Likert type data for the training of the deep learning model, the average time of calculation for the cluster containing 100 samples was 19 and 20 seconds, while the average for the cluster containing 1000 samples reached 34 and 32 seconds. It is concluded that the proposed method is the most accurate and fast classification method.

4. Discussion

When classified using the Likert type data logistic regression model with fuzzy Likert type data, it has been observed that the process of turning the data into a fuzzy dataset in proposed way increases success the model. Also, it was observed that the

test success increased with an increasing number of samples in dataset. Logistic regression applied with the fuzzy Likert type data suggested in the study, each data set produced more successful results. It provides a great advantage especially in cases where the data set is small. High accuracy rate of classification model in small dataset is valuable result, because in some cases find large dataset is quite difficult (Feng, Zhou, & Dong, 2019).

In the approach in the literature, a separate logistic regression model was established for the minimum value, the peak value, and the maximum value, which represent the triangular number, and separate estimated values were created. So the output is also produced as a fuzzy triangle. It is then converted to a precise number using the defuzzification technique. The reason why fuzzy learning is much more effective than traditional learning prevents the problem of inability to exit the lost function from the saddle point, thus increasing the convergence speed and minimizing the error (El Hatri and Baumhidi 2018).

After the fuzzy Likert scale was found to improve logistic regression performance, the deep learning architecture was tested using the fuzzy Likert scale. When there is a difference in the number of parameters of Likert type data and fuzzy Likert type data, the architectural selection procedure has been followed for each architecture. In this architecture, functions such as Sigmoid, Tanh, Relu, and Soft Plus have been tried for activation functions of hidden layers and Soft Plus function has been selected. In literature there several studies state that the softplus function outperforms Sigmoid, Relu and Tanh functions (Zheng *et al.* 2015). In order to choose better architecture, many combinations of hyper parameters should be tried besides activation, neuron, and layer numbers (Wright, Manic 2010). In this way, hyper parameter adjustment and the choice of the ideal architecture is a job that requires a long time that requires experience and ability. If the person who designs the architecture worked in the same type of application and architecture, it can reach a faster result by determining the right strategy (Goodfellow, 2016). However, since the purpose of the study is not to find the best architecture to predict the result, the similarity of the experimental environment for the models was considered by looking at the most basic hyper parameters for the choice of architecture. In the study, it is aimed to examine whether there are

improvements if the models use different scales under similar conditions.

At first step of experiment, it was observed that the classification success of all models increased in direct proportion to the amount of data. Compared to Logistic Regression Deep Network give worse results when sample size less than 500 for this experiment. As states in literature Deep Networks with small datasets commonly shows worse performance than shallow architectures (Feng *et al.* 2019). At second step where relations between variables are more complicated the classification accuracy of proposed method is lower than at first step and it gives almost the same results with fuzzy deep learning approach. According to the results at second step where the same models were applied to complicated data the proposed method classifies data with the almost the same accuracy rate as the other observed fuzzy methods, but higher than deep network without fuzzification.

At third step experiments were performed with more complicated unbalanced data sets and to observe the difference in behavior of models when applied to balance and unbalanced datasets. According to the results at third step fuzzification affect positively classification accuracy rate, but the proposed methods is observer to be the best in unbalanced dataset. Due to increase of variable numbers the proposed method uses larger dataset, which gives an opportunity to solve relation in data set easier.

The proposed not only improves the predictive success of the model but also contributes to the calculation speed. In the approach in the literature, a model is established for the minimum value, the peak value and the maximum value, which represent the triangular number, and separate estimated values are created, and are converted to the crisp number using the defuzzification technique. The technique proposed in this study produces results in a shorter period of time since calculations are made for a single model. It is concluded that the proposed method is the most accurate and fast classification method.

5. Conclusion

As a result of the integration of deep learning and fuzzy logic techniques, the performance of the models was tested on the satisfaction estimation problem. Likert scale, which is widely used in

satisfaction estimation, has been converted to a fuzzy Likert scale using fuzzy numbers and used in the analysis. In the experimental study, artificial data was produced to comprehensively investigate the performance of classification models under different conditions. Since success of the deep learning architecture depends on many parameters, artificial data produced was tested with the logistic regression technique, which is the traditional technique. After concluding that transforming Likert type data into fuzzy data increases the success of the model and the data is suitable for testing the deep learning model, the design phase of the deep learning architecture has been started.

At first step of experiment, it was observed that the classification success of all models increased in direct proportion to the amount of data. However, the results of the study are very close to the approach in the literature and produced the same results especially for 500 samples and more.

At second step where relations between variables are more complicated the classification accuracy of proposed method is lower than at first step and it gives almost the same results with fuzzy deep learning approach. At third step experiments were performed with more complicated unbalanced data sets and to observe the difference in behavior of models when applied to balance and unbalanced datasets. According to the results at third step fuzzification affect positively classification accuracy rate, but the proposed methods is observer to be the best in unbalanced dataset. Due to increase of variable numbers the proposed method uses larger dataset, which gives an opportunity to solve relation in data set easier. To evaluate the classification success of methods in the unbalanced data set F-measure values were analyzed. According to F-measure values the results performance of proposed method is better than other compared methods.

The proposed not only improves the predictive success of the model but also contributes to the calculation speed. The technique proposed in this study produces results in a shorter period of time since calculations are made for a single model. It is concluded that the proposed method is the most accurate and fast classification method. Calculation time is not very important for this problem. However, there are situations in which computing time is very important among deep learning

applications. In such cases, it is thought that the proposed technique will increase in importance. In future studies, comparisons can be made by using a 7-point Likert-Type scale instead of a 5-point Likert-Type Scale. After selecting different training and testing rates, experiments should be made in the space of possibilities consisting of different layers and number of neurons, to find the best architecture.

Conflicts Of Interest

No conflict of interest was declared by the authors. We would like to thank Alea Laidlaw for proofreading the manuscript.

References

- Albon, C., 2018. Machine Learning with Python Cookbook, USA: O'Reilly Media, Inc, 180-186.
- Araç, Y. E., Gürhanlı, A., 2020. Yapay sinir ağını kullanarak müşteri memnuniyeti analizi. *Dicle Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Mühendislik Dergisi*, 11(1), 39-55.
- Bahadır, E. (2017). Bulanık Mantık Yaklaşımının Eğitim Çalışmalarında Kullanılmasının Alan Yazın Işığında Değerlendirilmesi. *Uluslararası Sosyal ve Eğitim Bilimleri Dergisi*, 4(7), 28-42.
- Bekiros, S., Loukeris, N., Matsatsinis, N., Bezzina, F., 2019. Customer satisfaction prediction in the shipping industry with hybrid meta-heuristic approaches. *Computational Economics*, 54(2), 647-667.
- Bıyan, M., & Bircan, H. (2018). Daha önce geliştirilmiş likert tipi bir ölçek ile tip-1 ve tip-2 bulanık likert ölçeğinin sonuçlarının karşılaştırılması. *Uluslararası İktisadi ve İdari İncelemeler Dergisi*, 369-382.
- Cong, P., Wang, C., Ren, Z., Wang, H., Wang, Y., Feng, J., N. 2016. Unsatisfied customer call detection with deep learning, In *2016 10th International Symposium on Chinese Spoken Language Processing (ISCSLP)*, Tianjin, China.
- Deng, W. J., Pei, W., 2009. Fuzzy neural based importance-performance analysis for determining critical service attributes. *Expert Systems with Applications*, 36(2), 3774-3784.
- Deng, L., Yu, D., 2014. Deep learning: methods and applications. *Foundations and Trends in Signal Processing*, 7(3-4), 197-387.
- El Hatri, C., Boumhidi, J., 2018. Fuzzy deep learning based urban traffic incident detection. *Cognitive Systems Research*, 50, 206-213.
- Feng, S., Zhou, H., Dong, H., 2019. Using deep neural network with small dataset to predict material defects. *Materials & Design*, 162,300-310.
- Güner, N., Çomak, E., 2014. Lise öğrencilerinin matematik dersine yönelik tutumlarının bulanık mantık yöntemi ile incelenmesi. *Pamukkale Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 20(5), 189-196.
- Goodfellow, I., Bengio, Y., Courville, A., 2016. Deep learning, USA: MIT Press, 130-135
- Hahn, S., Choi, H., 2020. Understanding dropout as an optimization trick. *Neurocomputing*, 398, 64-70.
- Hendalianpour, A., Razmi, J., 2017. Customer satisfaction measurement using fuzzy neural network. *Decision Science Letters*, 6(2), 193-206.
- Heaton, J. (2015). Artificial Intelligence for Humans, Volume 3: Neural Networks and Deep Learning. Heaton Research Inc, Chesterfield, ABD, 30-55.
- Hinton, G., Osindero, S., Teh, Y. W., 2006. A fast-learning algorithm for deep belief nets. *Neural computation*, 18(7), 1527-1554.
- Ishibuchi, H., Nii, M., 1998. Fuzzification of input vectors for improving the generalization ability of neural networks. In *1998 IEEE International Conference on Fuzzy Systems Proceedings. IEEE World Congress on Computational Intelligence*, Anchorage, AK, USA, 1153-1158.
- Islam, K. K., and R. G. Raj, 2017. "Real-time (vision-based) road sign recognition using an artificial neural network." *Sensors*, 17(4), 853.
- Jahandideh, S., Asefzadeh, S., Jahandideh, M., Asadabadi, E. B., Jafari, A., 2013. The comparison of methods for measuring quality of hospital services by using neural networks: A case study in Iran. *International Journal of Healthcare Management*, 6(1), 45-50.
- Kappor, R., Walters, S. P., Al-Aswad, L. A., 2018. The current state of artificial intelligence in ophthalmology. *Survey of Ophthalmology*, 64(2), 233-240.
- Kalinić, Z., Marinković, V., Djordjevic, A., Liebanacabanillas, F., 2019. What drives customer satisfaction and word of mouth in mobile commerce services? A UTAUT2-based analytical approach. *Journal of Enterprise Information Management*, 33(1), 71-94.
- Kennedy, K., Delany, S. J., Mac Namee, B., 2011. A Framework for Generating Data to Simulate

- Application Scoring. In *Credit Scoring and Credit Control XII*, Conference Proceedings, Edinburg.
- Li, Q., 2013. A novel Likert scale based on fuzzy sets theory. *Expert Systems with Applications*, 40(5), 1609-1618.
- Lin, Y. S., 2017. Causal complexity for passengers' intentions to re-ride. *Quality & Quantity*, 51(5), 1925-1937.
- Mahani, A., Baba Ali, A. R., 2020. Classification problem in imbalanced datasets. In *Recent Trends in Computational Intelligence*, eds A. Sadollah, and T. Sinha, London: IntechOpen Press, 1-23.
- Najmi, A., Kanapathy, K., Aziz, A. A., 2021. Understanding consumer participation in managing ICT waste: Findings from two-staged Structural Equation Modeling-Artificial Neural Network approach. *Environmental Science and Pollution Research*, 28(12), 14782–14796.
- Subroto, A., Christianis, M., 2021. Rating prediction of peer-to-peer accommodation through attributes and topics from customer review. *Journal of Big Data*, 8(1), 1-29.
- Tabrizi, T. S., Khoie, M. R., Sahebkar, E., Rahimi, S., Marhamati, N., 2016. Towards a patient satisfaction-based hospital recommendation system", In *2016 International Joint Conference on Neural Networks*, Vancouver, Canada, 131-138.
- Tóth, Z. E., Árva, G., Dénes, R. V., 2020. Are the 'Illnesses' of Traditional Likert Scales Treatable? *Quality Innovation Prosperity*, 24(2), 120-136.
- Tsaur, S. H., Chiu, Y. C., Huang, C. H., 2002. Determinants of guest loyalty to international tourist hotels - a neural network approach". *Tourism Management*, 23(4), 397-405.
- Tóth, Z. E., Jónás, T., Dénes, R. V., 2019. Applying flexible fuzzy numbers for evaluating service features in healthcare—patients and employees in the focus. *Total Quality Management & Business Excellence*, 30(sup1), 240-254.
- Wahyudi, R. D., Hadiyat, M. A., Hartono, M., 2018. Predicting Service Reliability-Using Survival Analysis of Customer Fuzzy Satisfaction. *The Asian Journal of Technology Management*, 11(2), 79-93.
- Patterson, J., Gibson, A., 2017. *Deep Learning: A Practitioner's Approach*", USA: O'Reilly Media, Inc, 70-77.
- Peng, T., Hanke, F., 2016. Towards a Synthetic Data Generator for Matching Decision Trees, In *Proceedings of the 18th International Conference on Enterprise Information Systems (ICEIS)*, 135-141.
- Raschka, S., Mirjalili, V., 2017. *Machine Learning and Deep Learning with Python, scikit-learn and TensorFlow*, UK: Packt Publishing, 189-195.
- Sreekumar, S., Mahapatra, S., 2015. Service quality of Indian banks: A fuzzy inference system approach. *Asian Academy of Management Journal*, 20(2), 9-80.
- Srivastava, N., Hinton, G., Krizhevsky, A., Sutskever, I., Salakhutdinov, R., 2014. Dropout: a simple way to prevent neural networks from overfitting. *The Journal of Machine Learning Research*, 15(1), 1929-1958.
- Wang, H., Xu, Z., Pedrycz, W., 2017. An overview on the roles of fuzzy set techniques in big data processing: Trends, challenges and opportunities. *Knowledge-Based Systems*, 118, 15-30.
- Wang, W. M., Wang, J. W., Barenji, A. V., Li, Z., & Tsui, E., 2019. Modeling of individual customer delivery satisfaction: an AutoML and multi-agent system approach. *Industrial Management & Data Systems*, 19(4), 840-866.
- Wright, J. L., Manic, M., 2010. Neural network architecture selection analysis with application to cryptography location, In *The 2010 International Joint Conference on Neural Networks (IJCNN)* IEEE, Barcelona, Spain.
- Yau, H. K., Tang, H. Y. H., 2018. Analyzing customer satisfaction in self-service technology adopted in airports. *Journal of Marketing Analytics*, 6(1), 6-18.
- Zheng, H., Yang, Z., Liu, W., Liang, J., Li, Y., 2015. Improving deep neural networks using softplus units, In *2015 International Joint Conference on Neural Networks (IJCNN)* IEEE, Killarney, Ireland.

AKÜ FEMÜBİD 22 (2022) 015103 (126-135)

AKU J. Sci. Eng. 22 (2022) 015103 (126-135)

DOI: 10.35414/akufemubid.932490

Araştırma Makalesi / Research Article

Dağıtık Veritabanları için Geliştirilmiş Yeni Güvenlik Modeli

Çiğdem BAKIR^{1*}, Mehmet GÜÇLÜ²¹ Kütahya Dumlupınar Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Yazılım Mühendisliği Bölümü, Kütahya, Türkiye.² Yıldız Teknik Üniversitesi, Elektrik-Elektronik Fakültesi, Bilgisayar Mühendisliği Bölümü, İstanbul, Türkiye.

Sorumlu Yazar e-posta: cigdem.bakr@gmail.com.

ORCID ID: <http://orcid.org/0000-0001-8482-2412>

mehmetguclu007@gmail.com

ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0002-7507-5694>

Geliş Tarihi: 04.05.2021

Kabul Tarihi: 15.02.2022

Öz

Erişim denetimleri, günümüz bilgi sistemlerini güven altına almak için geliştirilmiş önemli bir araçtır. Kurumlar erişim denetimlerini özellikle çalışanlarının kim olduğunu, çalışanlarının neler yapabileceklerini, hangi kaynaklara erişebileceklerini ve hangi işlemleri gerçekleştirebileceklerini tanımlamak ve tüm bu süreci yönetmek için kullanırlar. Dağıtık veritabanı sistemlerine sahip kurumlar için ise bu süreç oldukça maliyetli bir iştir. Nitelikli farklı sunucular üzerinde dağıtılan ve biri diğerine mantıksal olarak bağlı olan kaynaklara ulaşmak isteyen kullanıcıların tanımlanması, istekte bulunan kullanıcının doğrulanması ve yetkilendirilmesi her zaman etkin bir şekilde yapılandırılmadığından erişim denetimleri yeterince nitelikli bir biçimde gerçekleştirilememektedir. Çalışmamızda önerilen model ile, dağıtık veritabanı sistemlerinde tanımlı tüm kullanıcıların nesnel üzerindeki izin ve erişim düzeylerinin otomatik olarak hesaplanması, böylece kullanıcıların hangi nesneye erişim yapabileceklerine daha etkin bir şekilde karar verilmesi ve ihtiyaç duymadıkları bilgiye erişim yapmalarının ise engellenmesi amaçlanmıştır. Çalışmada önerilen geliştirilmiş model, gerçek hayattan alınmış veri kümesi üzerine uygulanmıştır. Önerilen modelin performansı, Geleneksel Erişim Denetimi modellerinin performansları ile karşılaştırılmıştır. Elde edilen sonuçlar kıyaslandığında, önerilen modelin birçok dağıtık veritabanı sistemlerine ölçeklenebilir olmasının yanında daha doğru erişim düzeyi sonuçlarını veren bir erişim kontrol modeli sunduğu test edilmiştir.

Anahtar kelimeler

Erişim Denetimi;
Dağıtık Veritabanı;
İzin Düzeyi;
Erişim Düzeyi

New Security Model Developed for Distributed Databases

Abstract

Access controls are an important tool developed to secure today's information systems. Organizations especially use access controls to define who their employees are, what their employees can do, which resources they can access and which operations they can perform, and to manage the entire process. For organizations with distributed database systems, this process is a costly task. As a matter of fact, since the conditions for identifying users who want to access resources distributed on different servers and logically connected to one another, authentication and authorization of the requesting user and monitoring the actions of the user cannot always be effectively configured. With the proposed model in our study, it is aimed to automatically calculate the permission and access levels of all users defined in distributed database systems, so that users can decide which object they can access more effectively and prevent them from accessing the information they do not need. The developed model proposed in the study was applied on a real-life data set. The performance of the proposed model has been compared with the performances of Traditional Access Control models. When the obtained results are compared, it has been tested that the proposed model offers an access control model that provides more accurate access level results besides being scalable to many distributed database systems.

Keywords

Access Control;
Distributed Database;
Permission Level;
Access Level

1. Giriş

Günümüzde bilgi sistemlerine ve kaynaklarına zarar veren yeni tehditler vardır: zırhlı virüsler (armored virus), fidye yazılımları (ransomware) ve kötücül kripto – kilitleyici yazılımlar (cryptolocker malware) (Whitman and Mattord 2012). Sistemleri bu zararlı tehditlere karşı korumak için atılan en girişken adımlara rağmen saldırganların bazen başarılı olabildikleri görülmektedir. Bilgi güvenliğinin üç temel unsurlarından olan gizlilik, bütünlük ve erişebilirlik prensiplerinden herhangi birinin ihlaline neden olan her olay bir güvenlik ihlalidir (Solomon and Kim 2016). Bazı ihlaller kasten sistemleri erişilemez kılar ve hizmetleri sekteye uğratarken, bazıları ise kazaen yazılım veya donanım arızaları nedeniyle oluşur. Güvenlik ihlalleri ister kaza sonucu ister kötücül olsun bir kurumun faaliyetini ve güvenilirliğini ciddi bir şekilde etkiler.

Güvenlik ihlallerine neden olan faktörlerin başında hizmet reddi (Denial of Service – DOS) saldırısı, dağıtık hizmet reddi (distributed Denial of Service - DDOS) saldırısı, webte uygunsuz gezinme davranışları, izinsiz dinleme (Wiretapping), arka kapı (backdoor) kullanarak kaynaklara erişim ve kaza sonucu veya kasten oluşan veri değişiklikleri gelmektedir (Whitman and Mattord 2012). Kasten veya kazaen değiştirilen veriler, bilişim sistemleri güvenliğinin bütünlük ilkesini etkiler ve bir güvenlik ihlalinin doğmasına sebebiyet verir. Kasten veya kazaen veri değiştirme olaylarının ortaya çıkmasında özellikle kullanıcılara gereğinden fazla yetki verilmesi ve yetkilerin denetiminin zayıf tutulması önemli bir rol oynar (Andress, 2011). Bu tür sorunlar ile başa çıkmak için organizasyonların boyutuna ve kullanıcılar için gereken özel erişim haklarına göre tasarlanmış iyi bir erişim denetimi modeline ihtiyaç vardır.

Günümüzde birçok uygulama alanına özgü tasarlanmış erişim kontrol modelleri mevcuttur. Ancak bu modellerin, sayısı hızla artan ve gittikçe daha karmaşık hale gelen sistemler üzerinde ihtiyaçları tam olarak karşılayamadığını, sistemlere ciddi bir mali yük getirdiğini, bilgi akış denetimini tam olarak sağlayamadığını ve uygulamada esnekliğin çok büyük bir oranda yitirilmesine sebebiyet verdiğini görmekteyiz (Kotari and

Chiplunkar 2020, Kotari *et al.*2016, Shin *et al.* 2015, Reid *et al.* 2014). Bu nedenle erişim kontrol modellerinin, bilgi sistemlerini sadece yetkisiz erişimlerden, kötü niyetli kullanıcılardan ve hatalı kullanımlardan koruyacak şekilde yapılandırılmış olmasının tek başına yeterli olmadığı, aynı zamanda kolay yönetilebilir ve ölçeklenebilir olması, organizasyon yapısına uygun ve erişim kontrolü işlevselliğinin tutarlı bir şekilde tasarlanmış olmasının da büyük önem taşıdığı gözlenmektedir.

Çalışmamızda, uygulamalarda sıklıkla karşılaşılan problemler ele alınarak, daha işlevsel, kolay yönetilebilir ve ölçeklenebilir, yetkilendirmede daha tutarlı sonuçlar verebilen bir erişim kontrol modeli geliştirilmiştir. Çalışmanın asıl katkısı, önerilen model ile dağıtık veritabanı sistemlerinde aktif rol alan tüm kullanıcıların nesnel üzerindeki izin ve erişim düzeylerinin otomatik olarak hesaplanması, gereğinden fazla yetkilendirmeden kaçınılarak kullanıcıların hangi nesneye erişim yapabileceklerine daha etkin bir şekilde karar verilmesi ve ihtiyaç duymadıkları bilgiye erişim yapmalarının ise engellenmesi amaçlanmıştır.

Bu çalışmanın geri kalan kısmı şu şekilde organize edilmiştir: 2. ilgili çalışmalar, 3. bölümde materyal ve yöntem, 4. Önerilen method, 5. bölümde deneysel çalışma ve 6. bölümde sonuç yer alacaktır.

1.1 İlgili Çalışmalar

Günümüzde bulut bilişim, Bilgi Teknolojisi (BT) sektörünün gelişmiş alanlarından biridir. İnternette birçok bilgisayar korsanı ve kötü niyetli kullanıcı bulunduğundan, bulut ortamında verilerin gizliliğini sağlamak oldukça önemlidir. Bu amaçla son zamanlarda bulut bilişim odaklı geliştirilmiş erişim kontrol modellerinin sayısının hızla arttığı görülmektedir (Li *et al.*2016, Lu *et al.*2016). Yeni güvene dayalı bir erişim kontrol metodu geliştirilmiştir (Behera and Khilar 2016). Önerilen model, kullanıcıyı bulut ortamına girmeden önce kullanıcı güven değerine göre yetkilendirir. Bunun için de hem kullanıcı hem de bulut kaynaklarının güven değeri hesaplanır. Hem kullanıcıların hem de bulut kaynaklarının güven değeri eşik değerlerinden yüksekse, güvenilir olarak kabul edilir. Bulut bilişim için geçerli kılınan mevcut erişim kontrol modelleri

ve hizmetlerini açıklayan başka bir çalışmada ise, bulut bilişimin güvenliğini artıran ve yetkisiz kullanıcının bulut kaynaklarına erişimini engelleyen bir erişim kontrol modeli sunulmuştur (Pandey *et al.* 2016).

Mevcut Dağıtık Kontrol Sistemi (DKS) ortamlarında, erişim kontrol ilkeleri birçok heterojen sistem arasında dağıtıldığı için en az ayrıcalık ilkesine uymak zordur. Bazı çalışmalarda, dağıtık sistemlerde daha eksiksiz ve yönetilebilir bir erişim kontrol modeline doğru ilerlemelerde yaşanan temel zorluklardan bahsedilmiştir [Kotari *et al.* 2016, 7 Reid *et al.* 2014, Huh 2016]. Bir çalışmada, her erişimin en az ayrıcalık ilkesine uyan politikalara karşı kontrol edilmesi için Endüstriyel Kontrol Sistemi (EKS) topluluğu tarafından uyarlanabilecek bir erişim kontrol mimarisi sunulmuştur (Huh 2016). Önerilen mimaride merkezi politika yönetiminin ve bağlı her saha cihazının korunması amaçlanmıştır. Dağıtık ortamların özel gereksinimlerini dikkate alan tasarlanmış erişim kontrolü için bir metamodel tanımlanmıştır (Bertolissi and Fernandez 2014). Çalışmada, her biri kendi kaynaklarını koruyacak şekilde birkaç siteden oluşan bir dağıtık sistem üzerinde, her bir üye tarafından belirlenen yerel politikaları göz önüne alan erişim kontrol politikalarının uygulanması için bir çerçeve önerilmiştir.

Veri erişimi, rol tabanlı veya politika tabanlı erişim denetimleri kullanılarak statik bir şekilde denetlenebilir. Ancak günümüzün devasa ve yapılandırılmamış verilerini depolamak için çok fazla araştırma çalışmasının yapıldığı büyük veri çağında, veri erişim güvenliğini sağlama konusunda hala büyük bir boşluk olduğu görülmektedir (Szczypiorski *et al.* 2018, Angin and Ranchal 2019). Havaalanı arama / gözetleme, savunma ve hastane yönetim sistemleri gibi statik erişim kontrol sistemlerinin etkili olmadığı birçok gerçek dünya uygulaması vardır (Srivastava and Shekocar 2020, Thuraisingham 1997.). İsteğe bulunanın gerçekliğine göre öğrenen ve adapte olan bir sisteme ihtiyaç vardır. Mevcut rol tabanlı erişim kontrol yöntemi davetsiz misafirleri kolayca çeker. Yine politikaya dayalı erişim kontrolünde ise, başlangıçta karar verilen politika dinamik olarak değiştirilemediğinden uyum eksikliği ortaya çıkar.

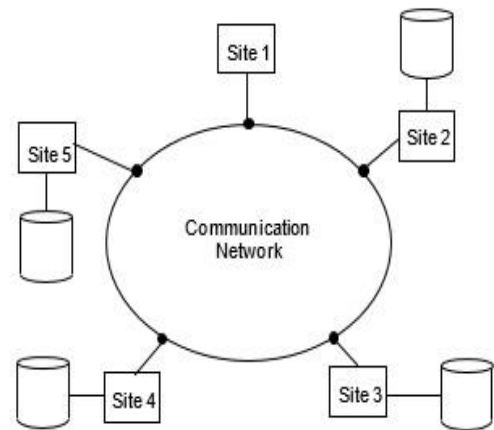
Srivastava and Shekocar tarafından önerilen risk uyarlamalı erişim kontrolü, talep sahibinin gerçekliğini anlayan, riski hesaplayan ve daha sonra buna göre hareket eden bir çerçeve sunar. Bu çerçeve, tasarımında erişim süresi, erişim yeri, talep sahibinin önceki geçmişi (aynı talebin kaç kez tekrarlandığı) ve talep edilen bilgilerin hassasiyeti gibi birçok gerçek dünya niteliğini göz önünde bulundurur. Bu çalışma amaç ve kapsam olarak bizim çalışmamız ile benzerlik gösterse de, bizim çalışmamızda kullanıcının geçmiş eylemlerine veya erişim taleplerine bakılmaz. Çalışmamızda önerdiğimiz model, her kullanıcıya organizasyon yapısına uygun farklı boyutlarda bir değer atar ve nesneye erişim iznini, kullanıcının boyut değerleri ve erişim düzeyleri ile ilişkilendirir. Yani bir kullanıcının sahip olduğu yeteneklere veya değerlere göre o kullanıcının bir nesne üzerindeki erişim iznini ve düzeyini hesaplar.

2. Materyal ve Metot

Bu bölümde, deneysel çalışmalarda kullandığımız Dağıtık Veritabanı Sistemi, Rol Tabanlı Erişim Kontrol Modeli ve Geleneksel Erişim Kontrol Modeli hakkında kısaca bilgi verilecektir.

2.1 Dağıtık Veritabanı Sistemi

Biri diğerine mantıksal olarak bağlı verilerin farklı sunucular üzerinde dağıtılmış olmasına rağmen, sunucuların kendi aralarında iletişim ve eşgüdüm içinde çalışarak kullanıcılara tek bir sistem gibi hizmet verebilen sistemlere dağıtık veritabanı sistemi diyoruz (Özsu and Valduries 2011).

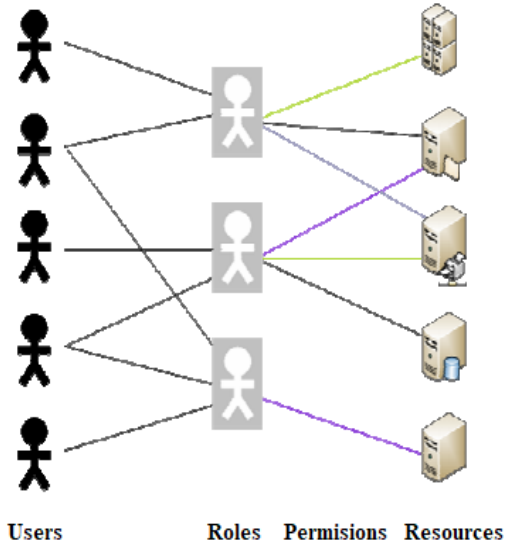


Şekil 1. Dağıtık veritabanı barındıran sunucular

Şekil 1'de görülen saklama birimlerinin her biri birer bilgisayar olabilir ve bu bilgisayarlar aynı ortamda bulunabileceği gibi, bilgisayar ağı ile haberleşen uzak noktalarda konumlanmış da olabilirler. Erişilen verinin hangi birimde saklandığı erişen istemci tarafından bilinmez.

2.2 Rol Tabanlı Erişim Kontrol Modeli (RBAC)

Kullanıcıların bir organizasyon içerisindeki görev ve sorumluluklarına göre roller tanımlanır ve kaynaklara erişim yetkisi ve sınırı bu rollere göre şekillendirilir (Solomon and Kim 2016). Kullanıcılar kendilerine tanımlanan rollere göre birtakım yetkilere sahip olur. Bu modelde kullanıcıların görevleri ile ilişkilendirilmiş rolleri sayesinde, 'X kullanıcısı Y nesnesi üzerinde okuma ve yazma yetkilerine sahiptir' yerine 'İnsan Kaynakları Uzmanı personel öznlük dosyalarını görüntüler' şeklinde ifadelerin kullanılabilmesine olanak sağlanır. Roller, görevler ile sınırlandırılmış olduğundan modelde "en az yetki" prensibi uygulanır.

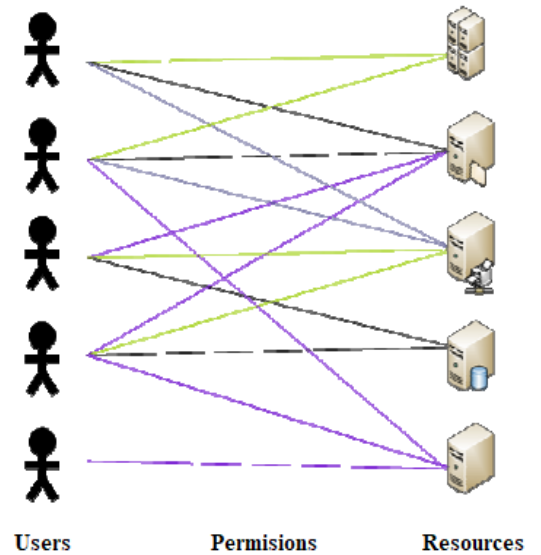


Şekil 2. Rol Yapısı

Şekil 2'de kullanıcılar, roller ve yetkiler arasındaki ilişki gösterilmektedir. Yetkiler, nesnelere (sistemler, sunucular, dosyalar, uygulamalar, vs.) üzerinde yapılabilecek işlemlerdir ve rollere tanımlanırlar. Kullanıcılara roller atanarak birtakım yetkilere sahip olmaları sağlanır. Her rol için bir veya daha fazla kaynağa erişim yetkisi verilir ve her kullanıcıya bir ya da daha fazla rol atanır [2].

2.3 Geleneksel Erişim Kontrol Modeli (MAC/DAC)

Geleneksel erişim kontrol modeli, 'zorunlu erişim kontrolü' ve 'isteğe bağlı erişim kontrolü' olarak ikiye ayrılır. Zorunlu Erişim Kontrol Modelinde, kullanıcıların kaynaklara erişimleri merkezi otorite tarafından önceden belirlenmiş birtakım kurallara göre kontrol edilir (Solomon and Kim 2016). Bu tür erişim kontrolü askeri gizlilik sınıflandırmalarında yaygın olarak görülür. İsteğe Bağlı Erişim Kontrol Modelinde, kullanıcılar kendilerine verilmiş sınırlar dâhilinde diğer kullanıcılara erişim yetkileri verebilir ya da sınırlamalar getirebilir. Bu tür erişim kontrolü de yaygın olarak işletim sistemlerinin klasör ve dosya yetkilendirmelerinde görülür (Elmagarmid and Sheth 1999).



Şekil 3. Geleneksel Yetkilendirme

Şekil 3'te kullanıcılar ve yetkiler arasındaki ilişki gösterilmektedir. Yetkiler, nesnelere (sistemler, sunucular, dosyalar, uygulamalar, vs.) üzerinde yapılabilecek işlemlerdir. Kullanıcılar, kendilerine atanmış yetkilere göre kaynaklara erişim sağlar.

3. Önerilen Method

Veriler nesne olarak ifade edilir. Kullanıcılar ise güvenlik boyutlarına göre sınıflandırılır. Bir güvenlik boyutu, bir kullanıcının özelliklerini açıklar ve her boyut kullanıcılara atanabilen birkaç değer içerir. Örneğin Tablo 1'de kullanıcıların Birim, Güvenlik Sınıflandırması, İş Unvanı ve Operasyon şeklinde

isimlendirilen farklı güvenlik boyutlarında sahip olabileceği birkaç değer gösterilmiştir. Bir kullanıcıya atanabilecek Güvenlik Boyutlarından Birim boyutu “Birim A, Birim B, Birim C, Birim D ve Birim E”, Güvenlik Sınıflandırması boyutu “Çok Gizli, Gizli, Özel ve Kısıtlı”, İş Unvanı boyutu “Başhekim, Doktor, BT Personeli, Hemşire, Satın Alma Personeli” ve Operasyon boyutu “İşlem A, İşlem B, İşlem C, İşlem D, İşlem E ve İşlem F” değerlerinden oluşur.

Çizelge 1. Güvenlik Boyutları

Güvenlik Boyutu	Güvenlik Boyutu	Güvenlik Boyutu	Güvenlik Boyutu
Ad: Birim	Ad: Güvenlik Sınıflandırması	Ad: İş Unvanı	Ad: Operasyon
Birim A	Çok Gizli	Başhekim	İşlem A
Birim B	Gizli	Doktor	İşlem B
Birim C	Özel	BT Personeli	İşlem C
Birim D	Kısıtlı	Hemşire	İşlem D
Birim E		Satın Alma Personeli	İşlem E
			İşlem F

Bir güvenlik boyutu şu özelliklere sahip olabilir:

Sıralı:

Bir boyut sıralı ise, boyut değerleri sıralanmış ve sıra düzenseldir ve bir kullanıcıya atanan değer altındaki değerleri de kapsar. Örneğin, Güvenlik Sınıflandırması adlı boyutta Çok Gizli, Gizli, Özel ve Kısıtlı değerleri bulunur. Gizli değeri atanmış bir kullanıcı, otomatik olarak Özel ve Kısıtlı değerlerini de taşımaktadır.

Sırasız:

Bir boyut sırasız ise, boyut değerleri sıralanmış değildir ve bir kullanıcıya birden çok değer atanabilir. Örneğin, Operasyon adlı boyutta İşlem A, İşlem B, İşlem C, İşlem D, İşlem E ve İşlem F değerleri bulunur. Bir kullanıcı, hem İşlem C hem de İşlem E operasyon içinde yer alabilir.

İş unvanı Başhekim olan bir kullanıcı, diğer kullanıcılara boyut değerlerini atar. Her kullanıcıya her boyuttan en az bir değer atanmış olmalıdır. Ancak bazı boyutlarda birkaç değer atanabilir.

Örneğin, Tablo 2’de beş kullanıcıdan her biri farklı birimlerde yer almakta, E biriminde bulunan ve C ve D işlemlerini yapabilen Kullanıcı1, özel güvenlik sınıfından bir hemşire iken, A biriminde bulunan ve A, B ve F işlemlerini yapabilen Kullanıcı4, Gizli güvenlik sınıfından bir Doktor’dur.

Her bir kullanıcı, erişim denetimi için boyut değerlerini kullanır. Her kullanıcı, bir nesneye erişebileceği zaman boyut değerlerine göre erişim yapar ya da yapamaz. Yani bir kullanıcı, tüm güvenlik boyutlarından aldığı değerlere göre bir nesne üzerinde okuma ve yazma erişimine sahip olabilir. Erişim izin listesi, her erişim boyutundan bir değer içermelidir. Bununla beraber, aynı boyuttan birkaç değeri de içerebilir (İşlem A, İşlem B ve İşlem F gibi). Her güvenlik boyutundan alınan boyut değerine göre kullanıcıların nesne üzerindeki erişim düzeyi belirlenir. Örneğin İş Unvanı güvenlik boyutunda yer alan Satın Alma Personeli için okuma ve yazma erişim düzeyi ve Hemşire için yalnızca okuma erişim düzeyi belirlenebilir.

Çizelge 2. Beş Farklı Kullanıcıya Ait Boyut Değerleri

Güvenlik Boyutu	Kullanıcı1	Kullanıcı2	Kullanıcı3	Kullanıcı4	Kullanıcı5
Birim	Birim E	Birim B	Birim D	Birim A	Birim C
Güvenlik Sınıflandırması	Özel	Gizli	Özel	Gizli	Çok Gizli
İş Unvanı	Hemşire	Satın Alma Personeli	Hemşire	Doktor	BT Personeli
Operasyon	İşlem C, D	İşlem B, E, F	İşlem C, D, E	İşlem A, B, F	İşlem A, B, C, D, E, F

3.1. İzin Düzeyleri

İzin düzeyleri, bir nesnenin güvenlik ayarlarını değiştirebilmek için farklı yetenek düzeyleridir. Bir nesnedeki izin düzeyi, nesnenin izinleriyle toplu olarak belirlenir. Eğer izin düzeyi,

İzin verildi ise; Nesnenin güvenlik ayarları değiştirilebilir.

Yok ise; Nesnenin güvenlik ayarları değiştirilemez olarak yorumlanır.

Bir nesnenin izin düzeyi “İzin verildi” ise nesne aranabilir ve güvenlik ayarları değiştirilebilir, ancak erişim düzeyi “Yok” ise nesne görüntülenemez.

3.2. Erişim Düzeyleri

Erişim düzeyleri, bir nesneyi görme ya da değiştirmeye yönelik farklı yetenek düzeyleridir. Bir nesneye erişim düzeyi, nesnedeki erişim izinleriyle toplu olarak belirlenir.

- Bir kullanıcının erişim düzeyi **Okuma/Yazma** ise; Nesne görüntülenebilir ve değiştirilebilir.
- Bir kullanıcının erişim düzeyi **Yalnızca Okuma** ise; Nesne görüntülenebilir, ancak değiştirilemez.
- Bir kullanıcının erişim düzeyi **Örtülü** ise; Nesnenin var olduğu görülebilir, ancak özellikleri görüntülenemez.
- Bir kullanıcının erişim düzeyi **Yok** ise; Nesne görüntülenemez. Nesne, arama sonuçlarında yoktur.

3.3. Erişim ve İzin Düzeylerini Hesaplama

Bir nesneye erişim izni, boyut değerleri (kullanıcının her bir boyutta almış olduğu değerdir, örneğin Tablo 2’de 5 farklı kullanıcıya tanımlanmış değerler gibi) ve erişim düzeyi (Okuma/Yazma, Yalnızca Okuma, Örtülü veya Yok) ile ilişkilendirilir. Yani bir kullanıcının sahip olduğu yeteneklere veya boyut değerlerine göre o kullanıcının bir nesne üzerindeki erişim izni ve düzeyi ortaya çıkarılır. Eğer kullanıcının erişim düzeyi örtülü veya üzeri ise (Örtülü, Yalnızca Okuma, Yalnızca Yazma, Okuma / Yazma) o kullanıcının nesneye erişimine izin verilir.

3.3.1. Bir Boyuttaki Erişim Düzeyi ya da İzin Düzeyini Hesaplama

Bir nesne üzerindeki erişim izinleri, bir boyut içindeki değerleri birden çok erişim düzeyiyle ilişkilendirebilir (Örneğin bir kullanıcı Operasyon boyutunda yer alan “İşlem B” değeri için yalnızca okuma erişim düzeyini alabilirken, “İşlem C” değeri için ise okuma ve yazma erişim düzeylerini birlikte alabilir). Benzer durum izin düzeyleri için de geçerli olabilir. Bu durumlarda en az kısıtlayıcı erişim ve izin düzeyleri kullanılır.

Bir örnek üzerinden bu durumu anlatacak olursak; bir kullanıcıya aşağıdaki boyut değerleri atanmış olabilir (Tablo 3).

Çizelge 3. Kullanıcı1’e Tanımlanmış Boyut Değerleri

Güvenlik Boyutu	Kullanıcı1
Birim	Birim E
Güvenlik Sınıflandırması	Özel
İş Unvanı	Hemşire
Operasyon	İşlem C, D

Kullanıcı, şu erişim izinlerine sahip nesneyi görüntüleyebilir (Tablo 4):

Çizelge 4. Bir Nesneye Ait Erişim Düzeyleri

Güvenlik Boyutu	Boyut Değeri	Erişim Düzeyi
Birim	Birim E	Yalnızca Okuma
Güvenlik Sınıflandırması	Gizli	Yalnızca Yazma
Güvenlik Sınıflandırması	Özel	Yalnızca Okuma
Güvenlik Sınıflandırması	Özel	Örtülü
Operasyon	İşlem A	Okuma
Operasyon	İşlem D	Okuma / Yazma

Nesne şu izinlere sahip olabilir (Tablo 5):

Çizelge 5. Nesnenin Erişim İzinleri

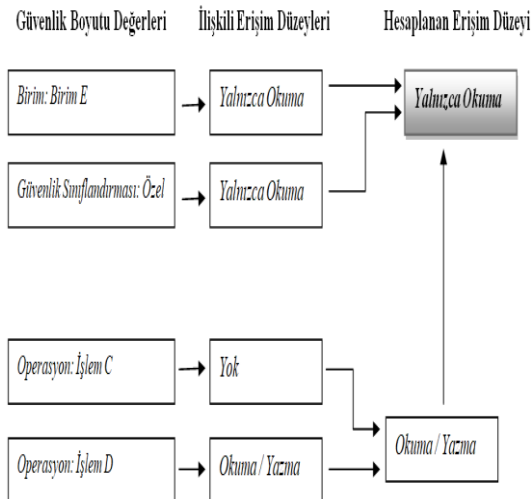
Güvenlik Boyutu	Boyut Değeri	İzin Düzeyi
İş Unvanı	Doktor	İzin verildi

Nesne erişim izinleri, Operasyon boyutundaki İşlem D kullanıcı üyeliğinin *Okuma/Yazma* erişimiyle sonuçlandığını belirtir. Operasyon boyutundaki İşlem A için tanımlanmış bir erişim izni olmadığından, Operasyon boyutundaki İşlem A için kullanıcı üyeliği “Yok” erişim düzeyiyle sonuçlanır. Bu erişim düzeylerinden en az kısıtlayıcı olan Okuma ve Yazma düzeyidir; bu nedenle, Operasyon boyutu için bu erişim düzeyi kullanılır.

Nesne erişimi izinleri, kullanıcının Özel Güvenlik Sınıflandırmasının en az kısıtlayıcı olan *Yalnızca Okuma* erişimiyle sonuçlandığını belirtir. Nesne, Hemşire Unvanını bir izin düzeyiyle ilişkilendirmek için herhangi bir izne sahip olmadığından, sonuç “Yok” izin düzeyidir.

3.3.2. Nesne Üzerindeki Genel Erişim ya da İzin Düzeyini Hesaplama

Her boyutta en az kısıtlayıcı erişim ya da izin düzeyinin hesaplanması, her boyut için farklı düzeylerle sonuçlanabilir. Bu durumda her boyutta en az kısıtlayıcı erişim ya da izin düzeyi kullanılır. Genel hesaplama Şekil 6’da gösterilmiştir. Şekil 4’e göre Birim boyutu için *Yalnızca Okuma* erişim düzeyi, Operasyon boyutu için *Okuma ve Yazma* erişim düzeyi, Güvenlik Sınıflandırması boyutu için ise *Yalnızca Okuma* erişim düzeyi kullanılır. Bu düzeylerin en kısıtlayıcısı *Yalnızca Okuma* olduğundan, kullanıcının nesnede aldığı genel erişim düzeyi *Yalnızca Okuma* olur.



Şekil 4. Erişim Düzeyi Hesaplama

4. Deneysel Çalışma

Çalışmada sağlık, eğitim ve kamu hizmeti veren işletmelerden alınan üç farklı gerçek veri seti kullanılmış, önerilen erişim kontrol modeli ve diğer yöntemlerin başarısı her bir veri setinde elde edilen sonuçlara göre değerlendirilmiştir.

4.1. Veri Kümeleri

Çalışmada kullanılan farklı sektörlerden alınmış üç veri seti ön işleminden geçirilerek veri setinde geçen her bir kullanıcı ve nesne güvenlik boyutlarına göre sınıflandırılmıştır. Sınıflandırma işlemi, işletmelerin gerçek sınıflandırma ölçütleri baz alınmıştır. Sağlık sektöründen alınan veri kümesi 107 kullanıcı, 36.251 nesne ve 8 güvenlik boyutundan, Eğitim sektöründen alınan veri kümesi 292 kullanıcı, 72.988 nesne ve 6 güvenlik boyutundan ve Kamu sektöründen alınan veri kümesi 1.355 kullanıcı, 752.220 nesne ve 11 güvenlik boyutundan oluşmaktadır. Veri setleri “Sağlık Veri Seti”, “Eğitim Veri Seti” ve “Kamu Veri Seti” olarak ifade edilmiştir.

4.2. Deneysel Analizler

Önerilen modelimiz ile birlikte diğer erişim kontrol modelleri de gerçek bir dağıtık sistem sunan platform üzerinde çalıştırılmış ve tüm modeller üç veri setine ayrı ayrı uygulanmıştır. Her bir veri setine uygulanan tüm modeller için elde edilen izin ve erişim düzeyi sonuçları, veri setinin alındığı sektöre ait uygulamada geçen izin ve erişim düzeyi sonuçları ile karşılaştırılarak metotların performans değerleri analiz edilmiştir. Veri kümelerine uygulanan metotların performans değerlendirilmesinde her metodun doğru izin ve erişim düzeyi tespit yüzdeleri esas alınmıştır.

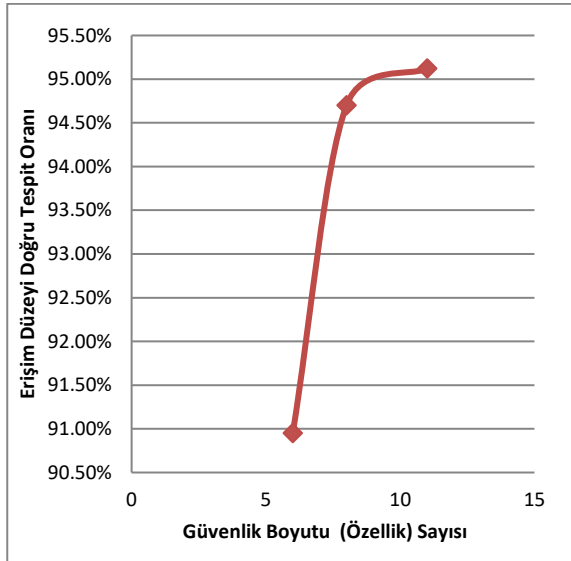
4.2.1. Önerilen Modelin Performans Sonuçları

Önerilen modelin, sağlık, eğitim ve kamu veri setleri üzerindeki test sonuçları Tablo 6’da gösterilmiştir. Önerilen model ile, Sağlık veri seti için %98,20 oranında izin düzeyinin doğru bulunduğu, izin düzeyi doğru tespit edilen nesnelerin ise %94,70’inde erişim düzeylerinin doğru tespit edildiği, Eğitim veri seti için %95,03 oranında izin düzeyinin doğru bulunduğu, izin düzeyi doğru tespit edilen nesnelerin ise %90,95’inde erişim düzeylerinin doğru tespit edildiği ve Kamu veri seti için %97,91 oranında izin düzeyinin doğru bulunduğu, izin düzeyi doğru tespit edilen nesnelerin ise %95,12’sinde erişim düzeylerinin doğru tespit edildiği test edilmiştir.

Çizelge 6. Önerilen Modelin İzin ve Erişim Düzeyi Performansı

	Erişim İzni	Erişim Düzeyi
Sağlık Veri Seti	98,20%	94,70%
Eğitim Veri Seti	95,03%	90,95%
Kamu Veri Seti	97,91%	95,12%

Önerilen modelin sunduğu sonuçlar değerlendirildiğinde, önerilen modelin üç farklı sektöre ait veri setinde %90 ve üzerinde doğru erişim izni ve erişim düzeyi sunduğunu söyleyebiliriz. Ayrıca güvenlik boyutu (özellik sayısı) arttıkça erişim düzeyinde tespit edilen başarı oranının da arttığı (Şekil 5), nitekim kullanıcı ve nesne sayısı diğer veri setlerine kıyasla daha fazla olan Kamu veri setinde başarı oranının daha yüksek çıkmasında güvenlik boyutu sayısının diğer veri setlerine oranla fazla olmasının etkili olduğu gözlenmektedir.

**Şekil 5.** Güvenlik Boyutu Sayısına Göre Erişim Düzeyi Başarı Oranı

4.2.2. Rol Tabanlı Erişim Kontrol Modelinin Performans Sonuçları

Rol Tabanlı Erişim Kontrol modelinin, sağlık, eğitim ve kamu veri setleri üzerindeki test sonuçları Tablo 7'da gösterilmiştir. Bu model ile, Sağlık veri seti için %92,17 oranında izin düzeyinin doğru bulunduğu, izin düzeyi doğru tespit edilen nesnelerin ise %90,63'ünde erişim düzeylerinin doğru tespit edildiği, Eğitim veri seti için %89,09 oranında izin

düzeyinin doğru bulunduğu, izin düzeyi doğru tespit edilen nesnelerin ise %85,98'inde erişim düzeylerinin doğru tespit edildiği ve Kamu veri seti için %89,42 oranında izin düzeyinin doğru bulunduğu, izin düzeyi doğru tespit edilen nesnelerin ise %82,77'sinde erişim düzeylerinin doğru tespit edildiği test edilmiştir.

Çizelge 7. İzin ve Erişim Düzeyi Performansı (RBAC)

	Erişim İzni	Erişim Düzeyi
Sağlık Veri Seti	92,17%	90,63%
Eğitim Veri Seti	89,09%	85,98%
Kamu Veri Seti	89,42%	82,77%

RBAC modelinin sunduğu sonuçlar değerlendirildiğinde, modelin daha az kullanıcı ve nesneden oluşan Sağlık veri setinde %90 ve üzerinde doğru erişim izni ve erişim düzeyi sunduğu, özellikle kullanıcı ve nesne sayısı arttıkça erişim düzeyindeki doğruluk oranında azalma gözlemlendiği test edilmiştir.

4.2.3. Geleneksel Erişim Kontrol Modelinin Performans Sonuçları

Geleneksel Erişim Kontrol modelinin, sağlık, eğitim ve kamu veri setleri üzerindeki test sonuçları Tablo 8'da gösterilmiştir. Bu modele ait test sonuçlarında, MAC ve DAC modellerinden hangi modelin erişim izni ve erişim düzeyi oranı diğerine göre yüksek ise değerlendirmede o modelin performans yüzdesi baz alınmıştır. Bu model ile, Sağlık veri seti için %87,60 oranında izin düzeyinin doğru bulunduğu, izin düzeyi doğru tespit edilen nesnelerin ise %86,02'sinde erişim düzeylerinin doğru tespit edildiği, Eğitim veri seti için %84,79 oranında izin düzeyinin doğru bulunduğu, izin düzeyi doğru tespit edilen nesnelerin ise %81,39'unda erişim düzeylerinin doğru tespit edildiği ve Kamu veri seti için %84,21 oranında izin düzeyinin doğru bulunduğu, izin düzeyi doğru tespit edilen nesnelerin ise %79,54'ünde erişim düzeylerinin doğru tespit edildiği test edilmiştir.

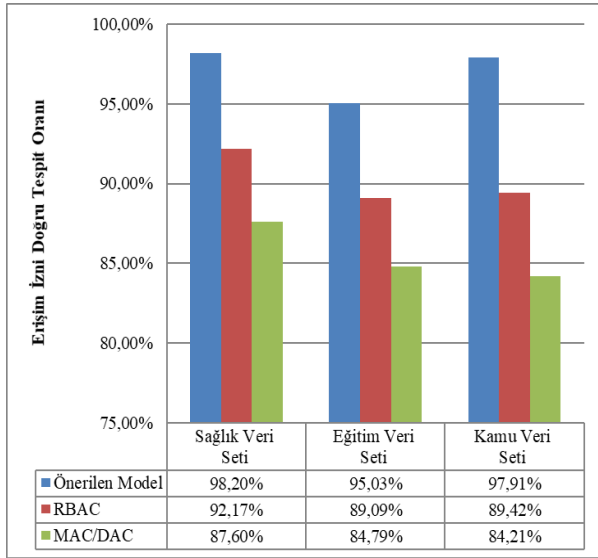
MAC/DAC modellerinin sunduğu sonuçlar değerlendirildiğinde, tıpkı RBAC modelinde olduğu gibi bu modelin de daha az kullanıcı ve nesneden oluşan Sağlık veri setinde daha yüksek oranlarda doğru erişim izni ve erişim düzeyi sunduğu, özellikle kullanıcı ve nesne sayısı arttıkça erişim izni ve erişim düzeyindeki doğruluk oranlarında azalma gözlemlendiği test edilmiştir.

Çizelge 8. İzin ve Erişim Düzeyi Performansı (MAC/DAC)

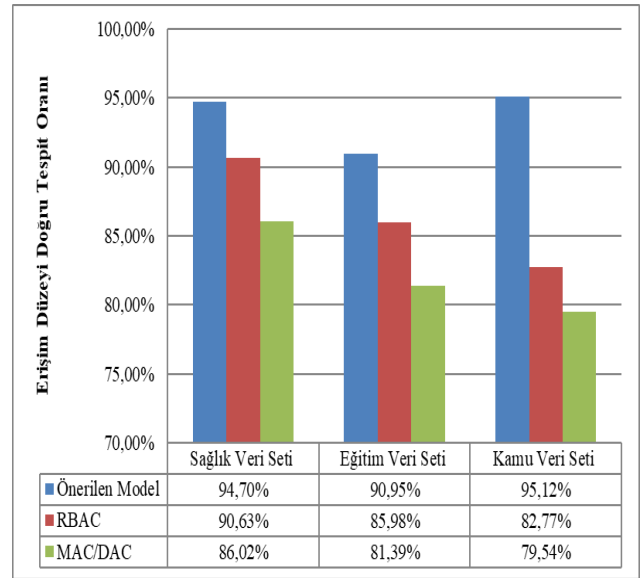
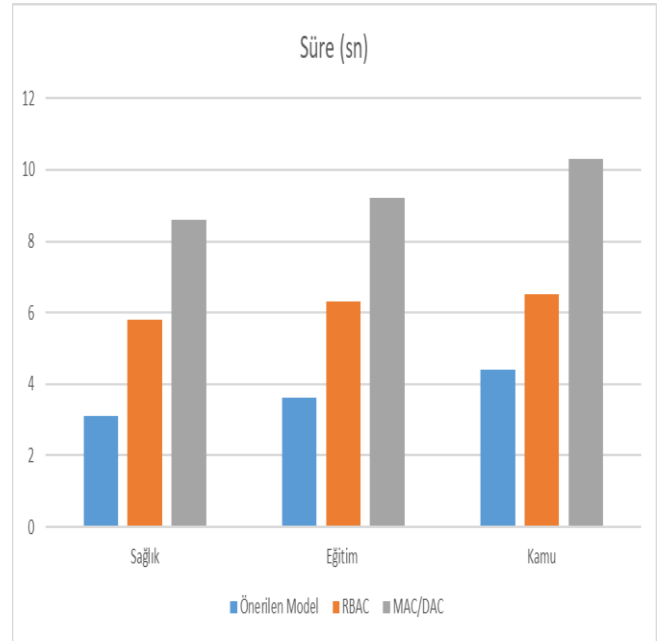
	Erişim İzni	Erişim Düzeyi
Sağlık Veri Seti	87,60%	86,02%
Eğitim Veri Seti	84,79%	81,39%
Kamu Veri Seti	84,21%	79,54%

4.2.4. Performans Değerlendirme

Önerdiğimiz modelin, diğer tekniklere oranla erişim izni ve erişim düzeyi tespitinde daha başarılı sonuçlar verdiği, Şekil 6 ve Şekil 7’de görüleceği üzere özellikle her üç veri setinde de %90 ve üzerinde doğru tespit etme oranını yakaladığı, diğer tekniklerin ise kullanıcı ve nesne sayısı yüksek veri setlerinde daha az başarılı olduğu, bu durum modelimizin diğer teknikler karşısında farklı sektör uygulamaları için daha genişletilebilir ve aynı sektör uygulamaları için de daha ölçeklenebilir bir teknik sunduğunu söyleyebiliriz.

**Şekil 6.** Her Üç Modele Ait Erişim İzni Doğru Tespit Oranı

Şekil 8’de önerilen model ile diğer yöntemlerin süre açısından performansları gösterilmiştir. Süre olarak önerilen model ile diğer yöntemler karşılaştırılmıştır. Önerilen model her üç veri setinde de daha kısa sürede ve daha başarılı sonuçlar üretmiştir. Önerilen model doğruluk, süre ve bellek açısından karşılaştırdığımızda diğer yöntemlere göre daha başarılı sonuçlar vermiştir.

**Şekil 7.** Her Üç Modele Ait Erişim Düzeyi Doğru Tespit Oranı**Şekil 8.** Her üç modelin zaman açısından performans değerleri

5. Sonuçlar

Çalışmada ele aldığımız önerilen yeni erişim kontrol modeli, gerçek bir dağıtık sistem üzerinde uygulanmış, böylece farklı fiziksel ortamlarda saklanan verilere kim tarafından ve hangi erişim izni ve düzeyi ile erişebileceğine yönelik hesaplamalar yapılmıştır.

Önerilen modelin sunduğu deneysel sonuçları değerlendirdiğimizde, önerilen modelimiz gerçek hayattan alınmış üç farklı sektöre ait veri setleri üzerine uygulanmış ve modelimizin performansı

gerçek sistem uygulamalarında çok sık rastladığımız Rol Tabanlı Erişim Kontrolü (RBAC) ve Geleneksel Erişim Kontrolü (MAC/DAC) modelleri ile karşılaştırılmıştır. Önerdiğimiz modelin her üç veri setinde de %90 ve üzerinde doğru erişim izni ve erişim düzeyi sunduğu ve diğer modellere kıyasla her üç sektör için de ölçeklenebilir şekilde başarılı sonuçlar verdiği test edilmiştir. Çalışmanın artısı olarak, özellikle dağıtık sistem uygulamalarında sıklıkla karşılaşılan problemler ele alınmış, önerilen modelin dağıtık sistemlere genişletilebilir ve ölçeklenebilir olması ve yetkilendirmede daha tutarlı sonuçlar vermesi amaçlanmıştır.

Çalışmanın devamında, önerdiğimiz model geliştirilerek tasarımında erişim süresini, erişim yerini ve kullanıcının davranışlarını da esas alan yeni bir çerçeveye sunulacaktır.

6. Kaynaklar

- Andress, J., 2011, The Basics of Information Security Understanding the Fundamentals of InfoSec in Theory and Practice, 2nd Elsevier Inc., USA, 17-49.
- Angin, P., Bhargava, B. and Ranchal, R. 2019. Big Data Analytics for Cyber Security. *Security and Communication Networks*.
- Behera, P. K. and Khilar, P. M.. 2016. A Novel Trust Based Access Control Model for Cloud Environment. *Proceedings of the International Conference on Signal, Networks, Computing, and Systems, Springer*, 285-295.
- Bertolissi, C. and Fernandez, M. 2014. A metamodel of access control for distributed environments: Applications and properties. *Information and Computation*, **238**, 187-207.
- Elmagarmid, A., Rusinkiewics, M. and Sheth, A., 1999, Management of Heterogeneous and Autonomous Database Systems, 1st Morgan Kaufmann Publishers Inc., San Francisco, California, 1-41.
- Huh, J. H. 2016. Next-Generation Access Control for Distributed Control Systems. *IEEE Internet Computing*, **20**(5), 28-33.
- Kotari, M., Chiplunkar, N. N., and Nagesh, H. R., 2016. Framework of security mechanisms for monitoring adaptive distributed systems. *IOSR Journal of Computer Engineering (IOSR-JCE)*, 25–36.
- Kotari M. and Chiplunkar, N., 2020. Investigation of Security Issues in Distributed System Monitoring. *Information Sciences, Springer*, **2020**, 609-634.
- Li, J., Liao, Z., Zhang, C. and Shi, Y. 2016. A 4D-Role Based Access Control Model for Multitenancy Cloud Platform. *Mathematical Problems in Engineering*.
- Lu, R., Rahulamathavan, Y., Zhu, H., Xu, C. and Wang, M. 2016. Security and Privacy Challenges in Vehicular Cloud Computing. *Mobile Information Systems*.
- Pandey, S., Dwivedi, A., Pant, J. and Lohani, M. 2016. Security enforcement using TRBAC in cloud computing. *International Conference on Computing, Communication and Automation (ICCCA), IEEE, India*, 1232-1238.
- Reid, J., Cheong, I., Henrickson, M. and Smith, J., 2014. A novel use of RBAC to protect privacy in distributed health care information systems. *ACM Transactions on Information and System Security*.
- Shin, M. S., Jeon, H. S., Ju, Y. W., Lee, B. J. and Jeong, S. P., 2015. Constructing RBAC Based Security Model in u-Healthcare Service Platform. *The Scientific World Journal*.
- Solomon, M. G. and Kim, D., 2016, Fundamentals of Information Systems Security, 3rd ed, Jones & Bartlett Learning, Burlington, USA, 1-50.
- Srivastava, K. and Shekogar, N. 2020. Machine Learning Based Risk-Adaptive Access Control System to Identify Genuineness of the Requester, *Springer*, 129-143.
- Szczypiorski, K., Wang, L., Luo, X. and Ye, D. 2018. Big Data Analytics for Information Security. *Security and Communication Networks*.
- Thuraisingham, B. H., 1997, Data Management Systems: Evolution and Interoperation, 1st CRC Press, Boca Raton, New York, 1-255.
- Özsu, M. T. and Valduriez, P. 2011. Principles Of Distributed Database Systems. *Springer Science Business Media LLC.*, USA.
- Whitman, M. E. and Mattord, H. J., 2021, Principles Of Information Security, 7th Course Technology, Cengage Learning, USA, 1-527.

AKÜ FEMÜBİD 22 (2022) 015201 (136-141)

AKU J. Sci. Eng. 22 (2022) 015201 (136-141)

DOI: 10.35414/akufemubid.823419

Araştırma Makalesi / Research Article

An Easily Optimizable Frequency Selective Absorber Design for X-Band

Bora DÖKEN^{1*}¹ *Istanbul Technical University, Electrical and Electronic Engineering Faculty, Department of Electronics and Communications Engineering, 34469, Istanbul*e-posta: dokenb@itu.edu.tr ORCID ID: <http://orcid.org/0000-0002-1874-3844>

Geliş Tarihi: 09.11.2020

Kabul Tarihi: 15.02.2022

Abstract

In this paper, a novel frequency selective absorber surface (FSAS) is designed for electromagnetic and radio frequency interference reduction and for to use in stealth technology in X-band (8–12 GHz). At the proposed FSAS, minimum 10 dB reflection loss is achieved for the incidence angles up to 30 degrees. Lumped resistors are inserted into periodic conduction geometries to achieve absorption frequency behavior. Equivalent circuit model of periodic geometries is used in the design and optimization stages. The main advantage of the design is its resonance frequency can easily be optimized by one parameter which controls the equivalent capacitance. In order to achieve this goal, a novel FSAS geometry has been designed in which equivalent capacity is dominant in determining the resonant frequency of the surface.

Keywords

Frequency Selective Surface; FSS; Absorber; Periodic Structures

Eniyilemesi X-Bandında Kolaylıkla Gerçekleştirilebilen Frekans Seçici Soğurucu Yüzey Tasarımı

Öz

Bu çalışmada, X-bandında (8–12 GHz), elektromanyetik ve radyo frekansı girişim etkilerini azaltma ve görünmezlik teknolojisinde kullanılmak üzere yeni bir frekans seçici soğurucu yüzey (FSSY) tasarımı anlatılmaktadır. Periyodik geometrilerin toplu parametrelili dirençlerle beraber kullanması ile soğurucu yüzey davranışı elde edilmiştir. Önerilen FSSY geometrisi 30 derecelik kadar geliş açısına kadar üzerine gelen elektromanyetik dalgaları minimum 10 dB zayıflatarak yansıtmaktadır. Eşdeğer devre modeli tasarım ve eniyileme aşamalarında etkin bir şekilde kullanılmıştır. Önerilen FSSY geometrisinin rezonans frekansının eniyilemesi sadece bir parametresinin değerinin değiştirilmesi ile X-bandı içinde kolaylıkla gerçekleştirilebilmektedir. Bu özellik, eşdeğer devre kapasitesi rezonans frekansı üzerindeki etkisi güçlü olan bir tasarım ile gerçekleştirilmiştir. Tasarımların benzetimi Ansoft HFSS v.19.1 yazılımı ile gerçekleştirilmiştir.

Anahtar kelimeler

Frekans Seçici Yüzey; FSSY; Soğurucu Yüzeyler; Periyodik Yapılar

© Afyon Kocatepe Üniversitesi

1. Introduction

Nowadays, there is an increasing attention to radar absorbing materials due to the growing demand for stealth technology. Studies are going on intensively for the thin absorber surfaces with a wide absorption frequency band. Absorber materials are also used for EMI (Electromagnetic Interference) and RFI (Radio Frequency Interference) reduction. Absorber designs go back to the early 1940s, where Salisbury (Fante and McCormack 1988) and Jaumann (Du Toit and Cloete 1996) absorbers

were introduced. A resistant layer is placed at a height of quarter wavelength of the conductive ground in Salisbury absorbers. Multi-layered resistive sheets over a conductive layer are used in Jaumann absorber designs. Jaumann absorbers are bulky, despite having a larger bandwidth than Salisbury absorbers (Munk 2000, Munk *et al.* 2007).

With the use of periodic conducting geometries (named as frequency selective surfaces) in place of resistive sheets, the thickness of the absorbers, their resonance frequencies, and the absorption

bandwidths can be optimized appropriately (Munk 2000). In Zadeh and Karlsson (2009), periodic conducting geometries are used in a multilayered structure to achieve an ultra-wideband frequency selective absorber surface (FSAS). In Panwar (2015), fractal frequency selective surface (FSS) in a heterogeneous composite is proposed for a thin absorber in the X-band. Absorption intensity and operating bandwidth are both increased significantly by using magnetic substrates with resistive FSSs (Lopatin *et al.* 2008; Sun *et al.* 2012). To achieve wideband absorption, the use of resistive periodic geometries between plasma and dielectric layers is suggested in Joozdani (2016). Dielectric ceramic coating usage is introduced in Yang (2017) for broadband absorption in an FSS structure with two layers.

A novel FSAS geometry design has been carried out in this work for X-band (8-12 GHz) with a minimum 10 dB ($|S_{21}|=0$, $|S_{11}|<-10$ dB) of reflection loss. Lumped resistors are inserted into periodic conduction geometries to achieve absorption frequency behavior. Since it is used extensively in many applications like military purposes, satellite communication, weather monitoring, air traffic control, marine traffic control, X-band was chosen as the desired frequency band in this study.

The contribution of this work is a miniaturized X-band FSAS design that can be easily optimized. Almost none of the FSAS designs claim a simple optimization stage in the literature. To achieve this goal, a novel FSAS geometry has been designed in which equivalent capacity is dominant in determining the resonant frequency of the surface. The resonance frequency of the proposed design can easily be optimized between 8.62 GHz and 11.2 GHz frequencies by only one parameter of the design. The thickness of the design is only 1.6 millimeters and the miniaturized structure of the design enables stable frequency response up to 30 degrees of incidence angles at TE and TM polarizations.

The equivalent circuit (EC) model of the proposed FSAS is used at the design stage to define the

relationship between the FSAS geometries and their frequency responses. (Costa *et al.* 2009, Ghosh *et al.* 2014, Langley and Parker 1982, Lee and Langley 1985). Ansoft HFSS v.19.1 software is used to simulate the proposed FSAS surfaces.

2. Design & Simulation

Surface impedances of FSSs depend on their periodic element geometries, parameter values of these geometries, and substrate on which they are printed on (Taylor *et al.* 2011, Munk 2000). Therefore, the selection of an appropriate FSS element geometry is very important. In this work, in the first stage of design, "Four-Legged Loaded" (Fig.1) is used due to having stable frequency responses, and insensitivity to polarization. (Munk 2000). FSAS (Fig.1) is formed by printing "Four-Legged Loaded" FSS geometry on the other side of the 1.6mm FR4 ($\epsilon_r=4.4$, $\tan \delta=0.02$) substrate coated with a conductor. Lumped resistors are then inserted at the end of each leg of the FSS geometry. 1.6 mm FR4 substrate is selected to easily perform prototype fabrication at the design. Flowing induced currents through the lumped resistors cause absorption behavior at the design. For this reason, "Four-Legged Load" is a very suitable FSS geometry, since the majority of induced currents flow through resistors.

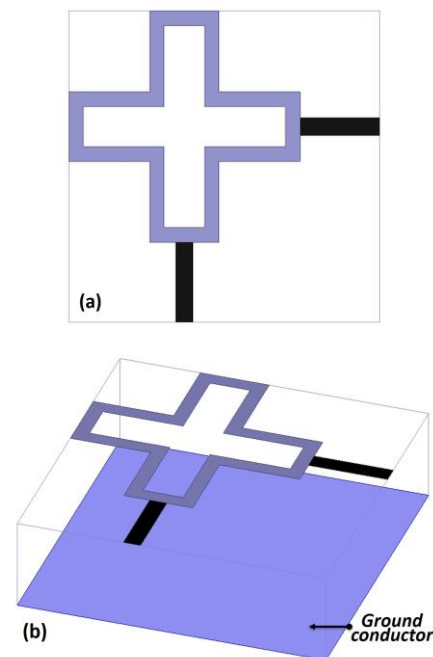


Figure 1. Unit cell geometry of the FSAS (a) Top view (b) Perspective view.

An EC model (Fig.2) of the design (Fig.1) is shown in Figure 2. In this model, FR4 substrate is modeled with a 1.6 mm long (d) transmission line. The characteristic impedance of free space is indicated with Z_0 . R is the resistance of lumped resistor. As shown in Figure 3, equivalent capacitance ($C \propto \frac{w}{g}$) is defined by the width of the gap (w) and by the gap (g) between periodic element geometries, while equivalent inductance ($L \propto \frac{d}{w}$) is defined by the length (d), and the width (w) of the current path.

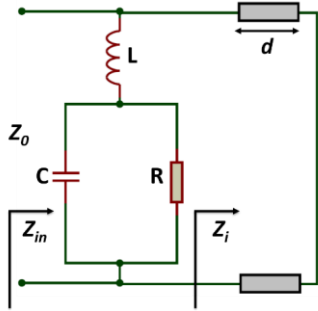


Figure 2. Equivalent circuit model of the FSAS.

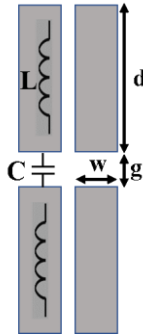


Figure 3. Sample FSS and its EC parameters.

Input impedance of a short-circuited transmission line having a length of d is

$$Z_i = j \frac{Z_0}{\sqrt{\epsilon_r}} \tan\left(\frac{\omega d}{c_r}\right) = jZ_1, \quad (1)$$

where c_r is the speed of electromagnetic wave in FR4 substrate. The surface impedance of the FSAS is then derived as below:

$$Z_{in} = \left(j\omega L + \frac{R}{1+j\omega CR}\right) // Z_i \quad (2)$$

$$Z_{in} = \frac{Z_1 * (R - \omega^2 RLC + j\omega L)}{Z_1 + \omega L + j(\omega^2 RLC + \omega CRZ_1 - R)} \quad (3)$$

As shown in Eq.2-3, surface impedance (Z_{in}) is affected by the substrate parameters (thickness and

permittivity) and by the FSS geometry. According to the reflection coefficient equation (Eq.4), Z_{in} impedance value must be between 195Ω and 725Ω to achieve target absorption level ($|S_{11}| < -10\text{dB}$).

$$S_{11} = \frac{Z_{in} - Z_0}{Z_{in} + Z_0} \quad (4)$$

Subsequently, for an optimizable and miniaturized FSAS design, “Four-Legged Loaded” geometry is modified by widening the end of the legs as shown in Figure 4. “T” shaped conductors are then inserted to the end of each leg of the FSS geometry to increase and control the equivalent capacitance value. As can be revealed from Figure 4, the equivalent capacity “ C ” is as dominant as the equivalent inductance “ L ” on the resonance frequency. Therefore, it is expected that the resonance frequency of this FSS geometry can easily be adjusted by “ e ” and “ f ” parameters of the “T” shaped geometry.

Proposed final FSAS and its parameters are depicted in Figure 4. The thickness of the FR4 substrate (h) is 1.6 mm. Other dimensions (in mm) are $a=0.7$, $b=1.4$, $c=0.4$, $d=0.25$, $e=0.2$, $f=0.8$, $g=0.2$, $s=0.25$, $r1=1.38$, $r2=0.3$, $m=0.98$, $n=0.3$, and $p=5.38$.

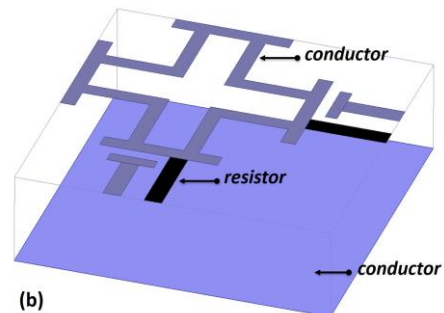
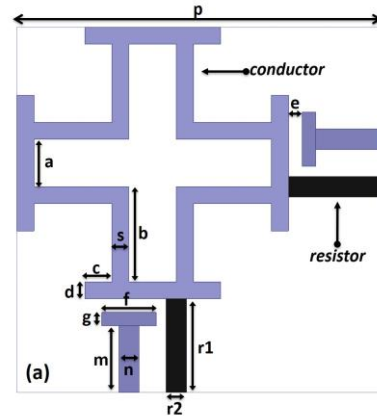


Figure 4. Unit cell geometry of the final FSAS (a) Top view (b) Perspective view.

Analysis of the proposed design was carried out by executing Ansoft HFSS software. The analysis of the infinite periodic structure is accomplished by analyzing the unit cell of the design. As shown in Figure 5, periodic boundary conditions (master, slave) are applied on the sidewalls of the unit cell. Floquet port is assigned on the top boundary and bottom boundary is grounded by perfect electric conductor (PEC). Resistors in the design are modeled with “Lumped RLC” boundary. According to the Floquet theory, Floquet modes are planar waves whose propagation direction is determined by the periodic structure's frequency, phase, and geometry. Due to the nature of the multilayer design, besides to the specular modes, two attenuating Floquet mods are also included in the simulations of the proposed FSS.

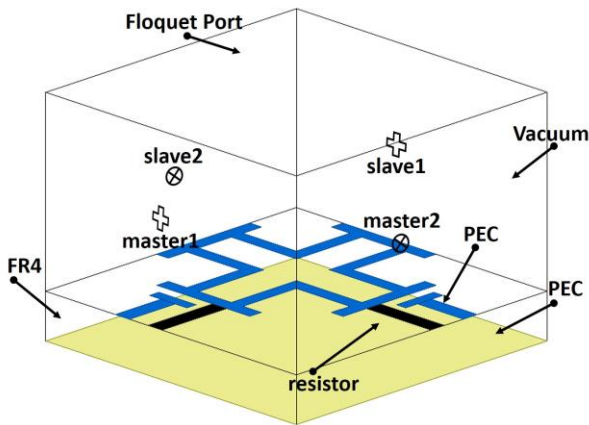


Figure 5. Ansoft HFSS model of the FSS.

According to the simulation results, the capacitance between the “T” shaped geometry and the end of the legs of “Four-Legged Loaded” geometry” affects the resonance frequency, as shown in Figure 6-7. Resonance frequency of the FSAS can simply be optimized between 8.62 GHz and 11.2 GHz by changing the value of parameter “e”. The resonance frequency of the FSS can be decreased by increasing the equivalent capacity value without changing the unit cell size. Therefore, it is seen that the FSAS is miniaturized by adding the “T” shaped conductors. “ θ ” is the incidence angle with respect to FSS surface normal in simulation results.

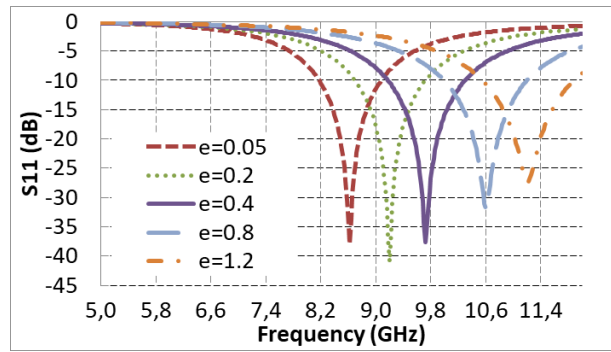


Figure 6. Simulation results for different “e” values (TE polarization, $\theta=0^\circ$).

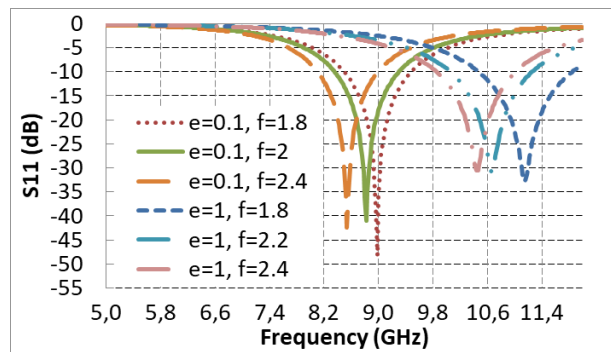


Figure 7. Simulation results for different “e” and “f” values (TE polarization, $\theta=0^\circ$).

The effects of lumped resistor values (R) on the frequency response of FSAS is investigated in Figure 8. As expected from Figure 2 and Eq.2-3, lumped resistor values lead to change on the reflection coefficient (S_{11}) of FSAS. The resistance of “ R ” is chosen as 1300 Ω in this work.

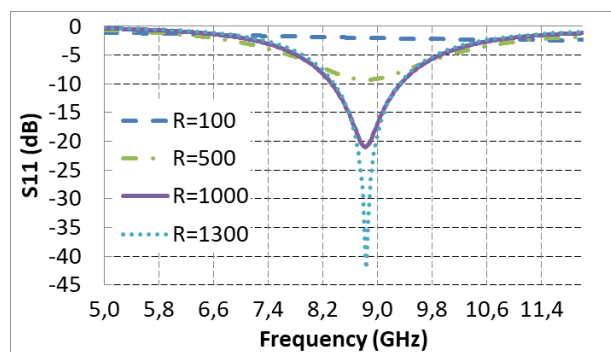


Figure 8. Simulation results for different resistor values (TE polarization, $\theta=0^\circ$).

Stability of the frequency response of FSAS to the deviations of incidence angles is investigated in Figure 9-10 for TE (Transverse Electric) and TM (Transverse Magnetic) polarizations, respectively.

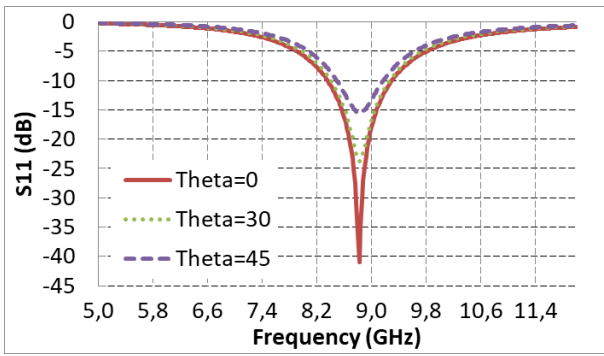


Figure 9. Simulation results for different incidence angles (θ) at TE polarization.

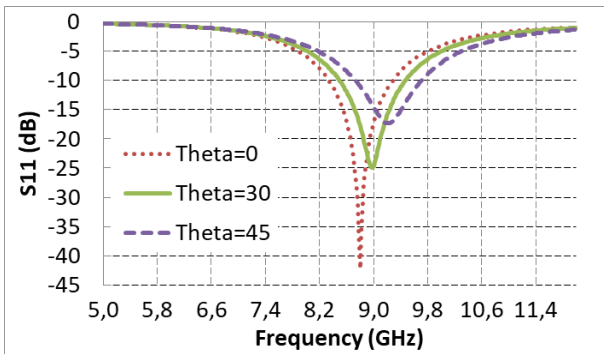


Figure 10. Simulation results for different incidence angles (θ) at TM polarization.

According to the achieved simulation results in Figure 9-10, proposed FSAS has a stable frequency response up to 30° of incidence angles for all polarizations.

3. Conclusion

A novel FSAS has been presented for EMI and RFI reduction and the stealth technology in X-band. At the proposed FSAS, achieved reflection loss for the incidence angles up to 30 degrees is a minimum of 10 dB. The resonance frequency of the design can be easily optimized to the desired frequency within the X-band. In order to obtain this feature, a novel geometry design has been realized, which enables the equivalent capacity (C) to determine the resonance frequency. Periodic conductive structures must have a minimum number of cells in order to exhibit frequency-selective surface behavior. The miniaturized unit cell size (5.38 mm) and the thickness (1.6 mm) enables the design to use for EMI and RFI reduction in industry. By inserting PIN diodes where the "e" parameter of the proposed design indicates, the design can be converted into an active FSAS, whose resonance

frequency can be adjusted by controlling the DC supply voltage, and this design can be used in stealth technology. The proposed design is also compared with similar designs in Table 1 in terms of bandwidth, thickness, and number of layers. The number of layers in the design can be a decisive parameter in terms of ease of manufacture. Thickness is a very important parameter in absorber designs. As the thickness of the absorber designs decreases, it becomes very difficult to obtain a wide absorption band.

Table 1. Comparison of the design with similar works [R=Resonance Frequency (GHz), FBW= (-10 dB reflection bandwidth) / R, H=Thickness (mm), N=Number of layers]

Ref.	R	FBW	H	N
This work	8.28	10.94%	1.6	1
(Sohrab ve Atlasbaf 2013)	10	53%	3	3
(Kong vd. 2015)	4.1	24%	5	1
(Panaretos, Brocker, ve Werner 2015)	11	36%	2	2
(Schuchinsky vd. 2014)	10	34%	3	2
(Costa, Monorchio, ve Manara 2010)	7.6	23%	2.4	1

As can be seen in Table 1, the proposed design features a simple structure and the thickness is small if it is compared with similar works. However, the proposed design has a narrower absorption bandwidth.

4. References

- Costa, F., Monorchio, A., and Manara, G., 2009. An equivalent circuit model of frequency selective surfaces embedded within dielectric layers. *Antennas and Propagation Society International Symposium, 2009. APSURSI'09*. IEEE, 1–4.
- Costa, F., Monorchio, and A., Manara, G., 2010. Analysis and Design of Ultra Thin Electromagnetic Absorbers Comprising Resistively Loaded High Impedance Surfaces. *IEEE Transactions on Antennas and Propagation*, **58-5**, 1551–58.
- Du Toit, L. J., and Cloete, J. H., 1996. Electric screen Jauman absorber design algorithms. *IEEE Transactions on Microwave Theory and Techniques*. **44-12**, 2238–2245.
- Fante, R. L., and McCormack, M. T., 1988. Reflection properties of the Salisbury screen. *IEEE Transactions on Antennas and Propagation*. **36-10**, 1443–1454.
- Ghosh, S., and Srivastava, K. V., 2014. An equivalent circuit model of FSS-based metamaterial absorber

- using coupled line theory. *IEEE Antennas and Wireless Propagation Letters*, **14**, 511-514.
- Joozdani, M. Z., and Amirhosseini, M. K., 2016. Wideband Absorber with Combination of Plasma and Resistive Frequency Selective Surface. *IEEE Transactions on Plasma Science*. **44-12**, 3254–3261.
- Kong, P., X. W. Yu, M. Y. Zhao, Y. He, L. Miao, ve Jiang, J. J., 2015. Switchable Frequency Selective Surfaces Absorber/Reflector for Wideband Applications. *Journal of Electromagnetic Waves and Applications*, **29-11**, 1473–85.
- Langley, R. J., and Parker, E. A., 1982. Equivalent circuit model for arrays of square loops. *Electronics Letters*. **18-7**, 294–296.
- Lee, C. K., and Langley, R. J., 1985. Equivalent-circuit models for frequency-selective surfaces at oblique angles of incidence. *IEE Proceedings H (Microwaves, Antennas and Propagation)*, **132-6**, 395–399.
- Lopatin, A. V., Kazantsev, Y. N., Kazantseva, N. E., Apletalin, V. N., Mal'tsev, V. P., Shatrov, A. D., & Saha, P., 2008. Radio absorbers based on magnetic polymer composites and frequency-selective surfaces. *Journal of Communications Technology and Electronics*. **53-9**, 1114–1122.
- Munk, B. A., 2000, *Frequency Selective Surfaces - Theory and Design*, John Wiley and Sons. Inc.
- Munk, B. A., Munk, P., & Pryor, J., 2007. On designing Jaumann and circuit analog absorbers (CA absorbers) for oblique angle of incidence. *IEEE Transactions on Antennas and Propagation*, **55-1**, 186–93.
- Panaretos, A. H., Brocker, D. E., & Werner, D. H., 2015. Ultra-Thin Absorbers Comprised by Cascaded High-Impedance and Frequency Selective Surfaces. *IEEE Antennas and Wireless Propagation Letters*, **14**, 1089–92.
- Panwar, R., Puthucheri, S., Agarwala, V., and Singh, D., 2015. Fractal Frequency-Selective Surface Embedded Thin Broadband Microwave Absorber Coatings Using Heterogeneous Composites. *IEEE Transactions on Microwave Theory and Techniques*. **63-8**, 2438–2448.
- Zabri, N., Cahill, R., & Schuchinsky, 2014. Polarisation Independent Resistively Loaded Frequency Selective Surface Absorber with Optimum Oblique Incidence Performance. *IET Microwaves Antennas & Propagation*, **8-14**, 1198–1203.
- Sohrab, A. P., & Atlasbaf, Z., 2013. A Circuit Analog Absorber with Optimum Thickness and Response in X-Band. *IEEE Antennas and Wireless Propagation Letters*, **12-2**, 276–79.
- Sun, L., Cheng, H., Zhou, Y., and Wang, J., 2012. Design of a lightweight magnetic radar absorber embedded with resistive FSS. *IEEE Antennas and Wireless Propagation Letters*. **11**, 675–677.
- Taylor, P. S., Parker, E. A., and Batchelor, J. C., 2011. An active annular ring frequency selective surface. *IEEE Transactions on Antennas and Propagation*, **59-9**, 3265–3271.
- Yang, Z., Luo, F., Zhou, W., Jia, H., & Zhu, D., 2017. Design of a thin and broadband microwave absorber using double layer frequency selective surface. *Journal of Alloys and Compounds*. **699**, 534–539.
- Zadeh, A. K., and Karlsson, A., 2009. Capacitive circuit method for fast and efficient design of wideband radar absorbers. *IEEE Transactions on Antennas and Propagation*. **57- 8**, 2307–2314.

AKÜ FEMÜBİD 22 (2022) 015301 (142-153)

AKU J. Sci. Eng. 22 (2022) 015301 (142-153)

DOI: 10.35414/akufemubid.892962

Araştırma Makalesi / Research Article

Çok Kriterli Grup Karar Verme Problemleri için Sezgisel Bulanık SAW Yönteminin Genişletilmesi

Hüseyin Avni ES^{1*}, Merve HATİPOĞLU¹¹Karadeniz Teknik Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Endüstri Mühendisliği Bölümü, Trabzon

*Sorumlu yazar e-posta: avnies@ktu.edu.tr
mervehatipooglu@gmail.com

ORCID ID: <http://orcid.org/0000-0003-4987-0173>
ORCID ID: <http://orcid.org/0000-0002-2926-8655>

Geliş Tarihi: 08.03.2021

Kabul Tarihi: 18.01.2022

Öz

Anahtar kelimeler

Grup karar verme;
Sezgisel bulanık küme;
SAW; Duyarlılık analizi;
Sezgisel bulanık TOPSIS

Bu çalışmada, Çok Kriterli Grup Karar Verme ile ilgili karar vericilere bağlı olarak dilsel belirsizliği içeren problemleri ele almak için genişletilmiş sezgisel bulanık SAW (GrSB-SAW) yöntemi önerilmiştir. Önerilen yöntem farklı önem düzeylerine sahip karar vericilerin bir arada değerlendirilmesine de imkân sağlamaktadır. GrSB-SAW yönteminin geçerliliğini test etmek amacıyla sezgisel bulanık TOPSIS yöntemi ile kıyaslamalar yapılmıştır. Literatürde yer alan bir tedarikçi seçim probleminin çözümünde her iki yöntemden elde edilen sıralamaların birbirine benzer olduğu görülmüştür. Ayrıca kapsamlı duyarlılık analizleri ile iki yöntem bulguları istatistiki açıdan analiz edilmiş ve GrSB-SAW yönteminin güvenilirliği ortaya koyulmuştur. Sonuç olarak çalışma kapsamında, Çok Kriterli Karar Verme problemlerinin çözümü için farklı önem düzeylerine sahip grup karar vericilerin dilsel tanımlarına imkân sağlayan kullanışlı ve yalın bir araç sunulmuştur.

Extension of Intuitionistic Fuzzy SAW Method for Multi-Criteria Group Decision Making Problems

Abstract

Keywords

Group decision making; Intuitionistic fuzzy set; SAW; Sensitivity analysis; Intuitionistic fuzzy TOPSIS

In this study, the extended intuitionistic fuzzy SAW (GrSB-SAW) method is proposed to address problems involving linguistic ambiguity by decision-makers related to Multi-Criteria Group Decision Making. The proposed method also allows for the evaluation of decision-makers with different levels of importance. In order to test the validity of the GrSB-SAW method, comparisons were made with the intuitionistic fuzzy TOPSIS method in the literature. In the solution of a supplier selection problem in the literature, it has been observed that the rankings obtained from both methods are similar to each other. In addition, the obtained findings from two methods were analyzed statistically with comprehensive sensitivity analysis and the reliability of GrSB-SAW method was demonstrated. As a result, in the scope of the study, a useful and lean tool was presented to enable the linguistic definitions of group decision-makers with different levels of importance for the solution of Multiple Criteria Decision-Making problems.

© Afyon Kocatepe Üniversitesi.

1. Giriş

Bireylerin veya işletmelerin, belirli amaç ve hedefler doğrultusunda birden fazla alternatif arasından seçim yapma durumu karar verme olarak ifade edilir. Bir problemin karar problemi olabilmesinde birden fazla davranış yolunun bulunması, her bir davranış sonuçlarının birbirinden farklı olması ve gerçekleştirilmek istenen çeşitli amaçların yer alması gerekmektedir (Tekeş 2002). Karar verme

sürecinde elde edilecek sonuçlar; bireyle, gruba, organizasyonla veya kararın herhangi bir konuyla ilişkili olmasına göre farklılık gösterir. Sıradan karar verme durumundaki bireyler, bu süreç içerisinde genellikle sezgisel yaklaşımlar kullanırken, bir işletme ya da bir grubu ilgilendiren durumlarda sezgisel yaklaşımlardan ziyade bilimsel temellere dayandırılan süreçlerin dikkate alınması gerekmektedir (Uludağ ve Doğan 2016). Kriterlerin ve kriter ağırlıklarının belirlenmesi, bir veya birden

fazla uzman görüşünün alınması, uygun yöntemin seçilmesi gibi durumları kapsayan bilimsel karar verme sürecinde rasyonellik ve etkinlik için akılcı bir şekilde hareket etmek gereklidir. Bu nedenle, mantık ve karar arasındaki ilişki geçmişten bugüne güncelliğini koruyan bir alan olarak karşımıza çıkmaktadır (Nalkıran 2020).

Karar vermenin temel amacı, insanların veya işletmelerin kendi stratejilerine göre karar vermelerine destek olmaktır. Bu desteği sağlayan, karar vermenin Yöneylem Araştırması sınıfına ait olan bilimsel yöntemi Çok Kriterli Karar Verme İÇKKV yöntemleri, alternatif ve kriter sayılarının fazla olduğu durumlarda karar verme mekanizmasını kontrol ederek hızlı ve kolay bir şekilde sonuca ulaşmayı sağlamaktadır. ÇKKV, karar sürecini kriterlere göre modelleyerek karar vericinin süreç sonunda elde edeceği faydayı en büyükleyecek şekilde analiz etmeye odaklanır. Diğer bir ifade ile ÇKKV yaklaşımları, birbiri ile çelişen birden fazla kriteri karşılayan mümkün olan en iyi çözüme ulaşmaya çalışır. Mümkün olan en iyi çözüm karar süreci sonucunda alınacak karar ile faydanın en büyük ya da maliyetin en küçük olmasını ifade etmektedir. Karar vericiler, karar problemlerinin üstesinden gelmede ÇKKV yöntemlerinden faydalanarak daha etkin kararlara ulaşabilmektedir (Yıldırım ve Önder 2015).

ÇKKV yöntemleri karar vericilerin yargılarını dikkate alması bakımından sübjektif, matematiksel algoritmaya dayalı olmaları bakımından objektif analiz yöntemleri olarak değerlendirilmektedir (Çakır ve Perçin 2013). Karar vericilerin sübjektiflik ihtimalini azaltması bakımından grup kararları tercih edilmektedir (Şahin Zorluoğlu 2020, Burnaz ve Es 2021). Grup karar verme, birden fazla karar vericinin bireysel tercihlerinin birleştirilerek ortak bir kararın elde edilmesi sürecidir. Grup karar verme sürecinde, tek bir karar vericiye bağımlı olunmadığından daha doğru sonuçlar elde edilebilmektedir. Ayrıca karar verme problemlerinin karmaşık ve belirsiz olduğu durumlarda grup kararları, daha çok bilgi, durum ve alternatifin eş zamanlı olarak değerlendirilmesini sağlayarak alınan kararların benimsenmesini ve güçlendirilmesini sağlamaktadır. Hem bu sayede kararlarda ortakların da etkisinin olduğu gösterilerek sinerji faktörü

yakalanmış olur. Bununla birlikte grup karar verme süreci zaman alıcı ve maliyetli olabilmektedir (Ecer 2006). Birden fazla karar vericinin olduğu grup karar vermede, karar vericilerin değerlendirmelerini bir takım operatörlerle birleştirmek gerekir. Bununla birlikte klasik karar verme süreci, belirsiz ve kesin olmayan durumları ele almada yetersiz kaldığından bu gibi durumlarda bulanık küme teorisi önerilmektedir (Kabak ve Erdebilli 2021).

Bulanık küme teorisi 1965 yılında Lotfi A. Zadeh tarafından belirsizliği açıklayabilmek amacıyla ortaya atılmıştır (Zadeh 1965). Bulanık küme teorisi, günlük konuşma dilinde geçen sözel belirsizlikleri dikkate alma imkânı sağlamaktadır. Bir karar mekanizması içerisinde belirsiz, bulanık ve kesin olmayan durumlar var ise uygun bir karara varmak söz konusu olmayabilir. Bu tür durumların üstesinden gelmek amacıyla dilsel değişkenler kullanılabilir. Karar vermede dilsel değişkenlerin kullanımı için klasik küme teorisi yetersiz kaldığından, daha sağlıklı kararlar verebilmek için bulanık küme teorisi tercih edilir (Kabak ve Erdebilli 2021). Bulanık küme teorisinde dilsel belirsizliklerin bulunduğu, ifade edilemeyen veya idrak edilmesi zor durum ve kavramlara üyelik derecesi atanarak belirlilik kazandırılır. Böylece matematiksel olarak ifade edilebilir anlam kazanan süreç ÇKKV problemlerine uyarlanabilir (Nalkıran 2020, Es vd. 2017).

ÇKKV yöntemlerinde karmaşık ve belirsiz süreçlerle başa çıkabilmek için farklı bulanık kümeler kullanılmaktadır. Aralık tipi bulanık sayılar, LR (Left-Rigth) tipi bulanık sayılar, üçgen bulanık sayılar, yamuk bulanık sayılar, gauss ve üstel bulanık sayılar bunlara örnek verilebilir. Ayrıca son dönemlerde bazı noktalarda yetersiz olan klasik bulanık küme yerine, sezgisel bulanık küme, tereddütlü bulanık kümeler, bipolar bulanık kümeler kullanılmaktadır. Bu kapsamda son dönemlerde farklı bulanık kümeler ile gerçekleştirilen çalışmalar şu şekilde örneklendirilebilir.

Zhang vd. (2017) çalışmalarında buhar türbini arıza teşhisinde belirsiz veri analizi ve grup karar verme ile sunulan sorunları çözmek için aralık değerli tereddüt bulanık kümeleri kaba küme ile birleştiren yeni bir model kullanmışlardır. Nirmala ve Uthra (2019) tedarikçi seçiminde daha önce yapılmış bir

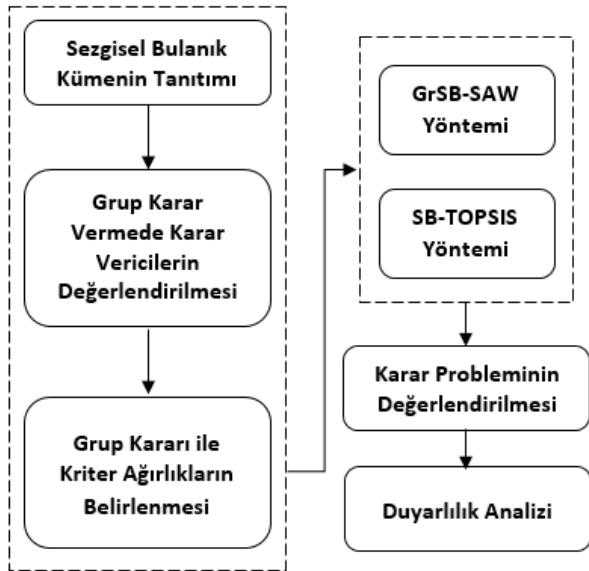
uygulamada sezgisel bulanık AHP yaklaşımını kullanılmıştır. Yapılan çalışmada üçgensel sezgisel bulanık sayılar, belirsizliği ifade etmede güçlü olduğundan yöntemin Analitik Hiyerarşi Prosesi (AHP), Bulanık AHP ve Sezgisel Bulanık AHP'den daha fazla avantajlı olduğu savunulmuştur. Tolga vd. (2020) sonlu aralık Tip-2 (FIT2) Gauss bulanık sayıları ile genişletilmiş TODIM (TOmada de. Decisao Interativa Multicriterio) yöntemini kullanılarak tıbbi cihaz seçim sorununun gerçek bir ekonomik değerlendirmesine entegre edilmiştir. Tip-2 bulanık kümesi birçok alan için karmaşık problemlerdeki belirsizliği karakterize etmek için daha güçlü bir araç olduğundan buradaki seçim probleminde kullanılmıştır. Gao vd. (2020) askeri alanda tehdit sınıflandırma sonuçları üretebilen ve otomatik olarak savaş için öncelikli hedefler sağlayabilen bir yöntem ihtiyacı duymaktaydı. Bu nedenle, sezgisel bulanık çok özellikli karar verme ortamında yeni bir hedef tehdit değerlendirme yöntemi önermişlerdir. Her hedefin koşullu olasılığı ve karar eşikleri sezgisel bulanık TOPSIS ile değerlendirilmiştir. Önerilen yöntem dinamik belirsiz durum bilgileri ile etkili bir şekilde başa çıkabilmektedir. Zeng vd. (2020) çalışmalarında sezgisel bulanık sayılarla VIKOR (Vise Kriterijumsa Optimizacija I Kompromisno Resenje) yöntemine dayanan yeni birçok özellikli karar verme yöntemi önermektedirler. Önerilen değiştirilmiş VIKOR yöntemi, sadece her bir alternatifin en yakın ideal değerini hesaplamakla kalmaz aynı zamanda her bir alternatifin en uzak (en kötü) değerini de hesaplar. Ayrıca alternatifleri sıralamak için TOPSIS (Technique for Order Preference by Similarity to Ideal Solution) yöntemini kullanmaktadırlar. Zhang L. vd. (2020) gerçek dünya verileri ile bir dizi kriterin ağırlığını elde etmek için örtme tabanlı değişken hassas sezgisel bulanık kaba set (CVPIFRS: covering-based variable precision intuitionistic fuzzy rough set) modeline dayanan etkili bir yöntem sunmaktadırlar. CVPIFRS modelini TOPSIS fikriyle birleştirerek karmaşık ve değiştirilebilir kemik nakli seçimlerini etkili bir şekilde çözmek için bir karar verme yöntemi önermektedirler. Önerilen yöntemin hassasiyet analizi, yaklaşımın oldukça esnek olduğunu ve farklı sezgisel bulanık mantıksal operatörlerin seçimi ile sezgisel bulanık değişken hassasiyetinin değerlerini ayarlayarak çok çeşitli

ortamlara uygulanabileceğini göstermektedirler. Ayrıca bulanık sayıların kullanıldığı grup karar verme çalışmalarından bazı örnekler de şu şekilde verilebilir: Efe vd. (2015) ergonomik ürün konsept seçimi için SB TOPSIS yöntemini kullanmışlardır. Üç kişiden oluşan farklı uzmanlık düzeyine sahip karar vericilerin ergonomik tasarım kriterlerini değerlendirerek cep telefonu için en uygun ürün konsept seçimi gerçekleştirilmiştir. Qin vd. (2017) TODIM yöntemini aralık tip-2 bulanık kümeler bağlamında çok kriterli grup karar verme problemlerini çözmek için genişletmişler ve yeşil tedarikçi seçim probleminde uygulamışlardır. Ayrıca, granüler hesaplama ve TOPSIS tekniği ile karşılaştırmalı analiz yardımıyla bir duyarlılık analizi yapmışlardır. Akram vd. (2020) bipolar bulanık PROMETHEE (The Preference Ranking Organization Method for Enrichment Evaluation) Süreci Kapsamında Yeşil Tedarikçi Seçimi için yeni bir yaklaşım geliştirmişlerdir. Önerilen yaklaşımın geçerliliği için farklı tipte tercih fonksiyonları kullanılarak analizler yapılmıştır. Çok Kriterli Grup Karar Verme Özçelik ve Nalkıran (2021) EDAS (Evaluation Based on Distance from Average Solution) yöntemini Çok Kriterli Grup Karar Vermede kullanılabilecek şekilde yamuk bipolar bulanık sayılar ile genişletmişlerdir. Bu kapsamda, tıp fakültesi tıbbi biyoloji bölümünde hücre kültürü çalışmalarında kullanılması en çok arzu edilen cihaz seçiminde önerdikleri yaklaşımı kullanmışlardır. Ayrıca rassal olarak 24 farklı kriter ağırlıkları kullanarak duyarlılık analizleri gerçekleştirmişlerdir. Bununla birlikte önerdikleri yöntemi bilinen yamuk bipolar VIKOR ve TOPSIS yöntemleri ile kıyaslamışlardır. Bu çalışmalardan hareketle, ÇKKV yöntemlerinin farklı türlerdeki bulanık sayılar ile belirsizliklerin üstesinden gelmek amacıyla birlikte kullanıldığı ve grup karar verme sürecini gerçekleştirebilmek üzere genişletildiği görülmektedir.

Kaur ve Kumar (2013) çatışan kriterler için karar vericinin bilgisinin kararsız ve belirsiz olduğu durumun üstesinden gelmek amacıyla Sezgisel Bulanık SAW (Simple Additive Weighting) yöntemini önermiştir. Sezgisel bulanık kümeler (intuitionistic fuzzy set), karar vericinin kriterlerin göreceli öneminin belirlenmesinde yaşayabileceği kararsızlık

sebebiyle üyelik derecesinin belirlemedeki zorluğu ortadan kaldırmaya yardımcı olmaktadır. Ancak Sezgisel Bulanık SAW (SB-SAW) birden fazla karar vericinin olduğu durumlara cevap vermemektedir. Ayrıca Kaur ve Kumar (2013) tarafından önerilen SB-SAW yönteminde, ÇKKV problemi maliyet kriterini barındırdığında işlem adımı tanımlanmamıştır. Bu nedenle maliyet kriterinin bulunduğu problemde, yöntem sonuca ulaşmada yetersiz kalmaktadır (Kaur and Kumar 2013).

Bu çalışmada SB-SAW yöntemi, grup karar vermeye imkân sağlayacak şekilde genişletilmiş ve Grup Karar Vermede SB-SAW (GrSB-SAW) yöntemi olarak isimlendirilmiştir. Ayrıca geliştirilen GrSB-SAW yöntemi farklı uzmanlıktaki karar vericilerin farklı önem ağırlığı ile değerlendirilmesini de mümkün kılmaktadır. Geliştirilen GrSB-SAW yönteminin geçerliliğini göstermek amacıyla literatürde daha önceden bilinen grup karar vermeye imkân sağlayan Sezgisel Bulanık TOPSIS yöntemi ile kıyaslanmıştır. Ayrıca önerilen yöntemin farklı kriter ağırlıklarına göre sonuçlarının değişimi incelenerek kapsamlı bir duyarlılık analizi yapılmıştır. Çalışmada takip edilen süreç Şekil 1’de şematize edilmiştir.



Şekil 1. Uygulama akışı.

Çalışmanın geri kalan kısmı şu şekilde planlanmaktadır; ikinci bölümde GrSB-SAW yönteminin adımları, üçüncü bölümde yöntemin geçerliliğini göstermek amacıyla nümerik uygulama

ile yöntemin güvenilirliğini artırmak amacıyla duyarlılık analizi, son bölümde ise sonuç ve öneriler yer almaktadır.

2. Materyal ve Metot

Bu bölümde grup karar verme yönelik olarak genişletilen SB-SAW yöntemi açıklanmıştır. SB-SAW yönteminin genişletilmesi için ilk aşamada sezgisel bulanık kümeler, karar vericilerin değerlendirilmesi, grup kararı ile kriter ağırlıklarının belirlenmesi aşaması yer almaktadır. Bu süreçlerden sonra GrSB-SAW yönteminin adımları tanıtılmıştır.

2.1 Sezgisel Bulanık Küme

X boş olmayan bir kümeyi ifade etmektedir. X'teki sezgisel bulanık küme Denklem 1’de tanımlanmıştır.

$$A = [\{x, \mu_A(x), v_A(x)\} x \in X] \quad (1)$$

Sezgisel bulanık küme teorisine göre $\mu_A(x)$; x elemanın ait olma derecesini, $v_A(x)$; ait olmama derecesini ve $\pi_A(x)$; kararsızlık indeksini belirtmektedir. Bulanık küme teorisine göre ait olma ve olmama derecelerinin toplamı Denklem 2’de ifade edildiği üzere [0,1] aralığındadır (Atanassov 1986).

$$0 \leq \mu_A(x) + v_A(x) \leq 1 \quad (2)$$

Denklem 3’teki kararsızlık indeksi x elemanın A kümesine ait olup olmadığını belirleyen kararsızlık derecesidir.

$$\pi_A(x) = 1 - \mu_A(x) - v_A(x) \quad (3)$$

Kararsızlık indeksi ne kadar küçükse x elemanına ait kesinlik o kadar nettir. Eğer kararsızlık indeksi büyükse x elemanına ait bilgi kesin değildir (Atanassov 1986).

2.2 Grup Karar Vermede Karar Vericilerin Değerlendirilmesi

Karar verme grupları l adet karar vericiden oluşmuş olsun. Her biri farklı olan karar verme grupları için karar vericinin nisbi önemi farklıdır. Bazı karar vericilerin deneyim, tecrübe ve uzmanlıkları farklı olabildiğinden önemleri daha az veya daha fazla olabilir. $\lambda = \{\lambda_1, \lambda_2, \dots, \lambda_l\}$ karar vericilerin ağırlık vektörünü ifade eder.

Karar vericilerin önemi, sezgisel bulanık sayılarda ifade edilen dilsel terimler ile belirlenmiştir. $D_k =$

(μ_k, ν_k, π_k) , k. karar vericinin derecelendirilmesindeki sezgisel sayıyı ifade etmektedir. Karar vericilerin ağırlıkları, belirlenen dilsel ağırlık değerleri kullanılarak Denklem 4 yardımı ile hesaplanır (Boran vd. 2009);

$$\lambda_k = \frac{\left(\mu_k + \pi_k \left(\frac{\mu_k}{\mu_k + \nu_k}\right)\right)}{\sum_{k=1}^l \left(\mu_k + \pi_k \left(\frac{\mu_k}{\mu_k + \nu_k}\right)\right)} \lambda_k \geq 0, k = 1, 2, \dots, l \quad \sum_{k=1}^l \lambda_k = 1 \quad (4)$$

2.3 Grup Kararı ile Kriter Ağırlıklarının Belirlenmesi

Karar problemlerinde kriter ağırlıkları eşit olmayabilir. Her karar verici için kriterlerin önem dereceleri farklı olabilir. Karar vericilerin kriter önemini ifade etmesi için sezgisel bulanık değerler kullanılır.

$w_j^{(k)} = (\mu_j^{(k)}, \nu_j^{(k)}, \pi_j^{(k)})$ sezgisel bulanık sayısı k. karar vericinin j. kriteri için belirlediği değeri ifade eder. Karar vericilerin önceki aşamada belirlenen ağırlıkları dikkate alınarak kriter ağırlıkları Xu (2007) tarafından önerilen IFWA (Intuitionistic Fuzzy Weight Average), yani Sezgisel Bulanık Ağırlık Ortalaması operatörü Denklem 5 aracılığıyla hesaplanır.

$$w_j = IFWA_{\lambda} (w_j^{(1)}, w_j^{(2)}, \dots, w_j^{(l)}) = \lambda_1 w_j^{(1)} \oplus \lambda_2 w_j^{(2)} \oplus \dots \oplus \lambda_l w_j^{(l)} = \left[1 - \prod_{k=1}^l (1 - \mu_j^{(k)})^{\lambda_k}, \prod_{k=1}^l (\nu_j^{(k)})^{\lambda_k}, \prod_{k=1}^l (1 - \mu_j^{(k)})^{\lambda_k} - \prod_{k=1}^l (\nu_j^{(k)})^{\lambda_k} \right] \quad (5)$$

Karar vericilerin kriterlere vermiş olduğu dilsel değerler ve her bir karar vericinin belirlenen ağırlığı dikkate alınarak bütünleştirilmiş kriter ağırlıkları hesaplanarak, kriter bazında ağırlık değerleri $w_j = (\mu_j, \nu_j, \pi_j)$ ($j = 1, 2, \dots, n$) şeklinde elde edilir. Böylece karar vericilerin önem dereceleri ve değerlendirmelerine göre kriter ağırlıklarına Denklem 6'daki şekliyle ulaşılır.

$$W = \{w_1, w_2, w_3, \dots, w_n\}, \quad j = 1, 2, \dots, n \quad (6)$$

2.4 GrSB-SAW

SAW (Simple Additive Weighting) yöntemi 1954 yılında Churchman ve Ackoff tarafından literatüre kazandırılmıştır. Literatürde Ağırlıklı Toplam Model (Weighted Sum Model) olarak da bilinmektedir

(Ömürbek vd. 2016). SAW yöntemine ağırlıklı doğrusal kombinasyon veya puanlama yöntemi veya ağırlıklı toplam yöntemi de denir. Uygulanması basit bir yöntemdir ve çoğunlukla çoklu özellik karar tekniği ile birlikte kullanılır. SAW yönteminin temel mantığı, tüm özelliklerde her alternatifin performans derecelendirmelerinin ağırlıklı toplamını elde etmektir (Tapre et al. 2016).

$A_1, A_2, A_3, \dots, A_m$ olmak üzere m adet alternatif olduğunu varsayalım. $K_1, K_2, K_3, \dots, K_n$ şeklinde n adet kriter belirleyelim.

GrSB-SAW için işlem adımları aşağıdaki gibidir:

Adım 1: Sezgisel bulanık karar matrisinin oluşturulması

$R^{(k)} = (r_{ij}^{(k)})_{m \times n}$ k. karar verici için karar matrisini ifade ederken, $r_{ij}^{(k)} = (\mu_{ij}^{(k)}, \nu_{ij}^{(k)}, \pi_{ij}^{(k)})$ ise k. karar vericinin i. alternatifi j. kriterine göre ifade ettiği sezgisel bulanık değerdir. $\mu_{ij}^{(k)}$ k. karar vericiye göre i. alternatifi j. kriterine ait olma derecesini, $\nu_{ij}^{(k)}$ k. karar vericiye göre i. alternatifi j. kriterine ait olmama derecesini, $\pi_{ij}^{(k)}$ ise k. karar vericiye göre i. alternatifi j. kriterine ait kararsızlık indeksini belirtmektedir. Eğer problemde maliyet kriteri var ise kriterin aitlik değeri ait olmama değerine, ait olmama değeri ise aitlik değerine dönüştürülür. Bu dönüştürme işlemi ile maliyet kriteri fayda kriterine dönüşmüş olmaktadır. Böylece SB-SAW yönteminde ifade edilmeyen işlem adımı için bir çözüm önerilmiştir. Bu işlem için Atanassov (1986)'un önerdiği bulanık küme işlemlerinde tümleyen işlemi kullanılmıştır. Sezgisel bulanık kümenin tümleyeni Denklem 7'de tanımlanmıştır (Atanassov 1986).

$$\bar{A} = [\{x, \nu_A(x), \mu_A(x)\} \mid x \in X] \quad (7)$$

Denklem 7'den hareketle maliyet kriterinin fayda kriterine dönüşümü sağlanmış olur. Bu nedenle maliyet kriteri olması durumunda $r_{ij}^{(k)} = (\nu_{ij}^{(k)}, \mu_{ij}^{(k)}, \pi_{ij}^{(k)})$ dönüşümü yapılarak k. Karar verici için Denklem 8'deki gibi karar matrisi oluşturulmalıdır.

$$R^{(k)} = \begin{pmatrix} r_{11}^{(k)} & \dots & r_{1n}^{(k)} \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ r_{m1}^{(k)} & \dots & r_{mn}^{(k)} \end{pmatrix} \quad (8)$$

Adım 2: Karar vericiler tarafından alternatifler için yapılan değerlendirmeleri birleştirerek birleştirilmiş karar matrisinin oluşturulması

Grup karar alma sürecinde tüm karar vericilerin kararı grup düşüncesini yansıtmak üzere herhangi bir bilgi kaybına fırsat vermeden birleştirilir. Birleştirme işlemi için Denklem 9'daki IFWA operatörü kullanılır.

$$r_{ij} = IFWA_{\lambda} (r_{ij}^{(1)}, r_{ij}^{(2)}, \dots, r_{ij}^{(l)}) = r_{ij}^{(1)} \lambda_1 \oplus r_{ij}^{(2)} \lambda_2 \oplus \dots \oplus r_{ij}^{(l)} \lambda_l = \left[1 - \prod_{k=1}^l (1 - \mu_{ij}^{(k)})^{\lambda_k}, \prod_{k=1}^l (v_{ij}^{(k)})^{\lambda_k}, \prod_{k=1}^l (1 - \mu_{ij}^{(k)})^{\lambda_k} - \prod_{k=1}^l (v_{ij}^{(k)})^{\lambda_k} \right] \quad (9)$$

$r_{ij} = (\mu_{ij}, v_{ij}, \pi_{ij})$ ($i = 1, 2, \dots, m; j = 1, 2, \dots, n$), birleştirilmiş R karar matrisinin elemanını ifade eder. Birleştirilmiş karar matrisi R Denklem 10'daki gibi elde edilmiş olur:

$$R = \begin{bmatrix} (\mu_{11}, v_{11}, \pi_{11}) & (\mu_{12}, v_{12}, \pi_{12}) & \dots & (\mu_{1n}, v_{1n}, \pi_{1n}) \\ (\mu_{21}, v_{21}, \pi_{21}) & (\mu_{22}, v_{22}, \pi_{22}) & \dots & (\mu_{2n}, v_{2n}, \pi_{2n}) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ (\mu_{m1}, v_{m1}, \pi_{m1}) & (\mu_{m2}, v_{m2}, \pi_{m2}) & \dots & (\mu_{mn}, v_{mn}, \pi_{mn}) \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} r_{11} & r_{12} & \dots & r_{1n} \\ r_{21} & r_{22} & \dots & r_{2n} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ r_{m1} & r_{m2} & \dots & r_{mn} \end{bmatrix} \quad (10)$$

Adım 3: Ağırlıklı birleştirilmiş karar matrisinin elde edilmesi

Denklem 11 kullanılarak, grup kararı ile belirlenen kriter ağırlıkları (W), birleştirilmiş karar matrisi (R) ile çarpılarak ağırlıklı birleştirilmiş karar matrisi R' elde edilir. Ağırlıklı birleştirilmiş karar matrisini elde ederken kararsızlık indeksi Denklem 12'deki işlemler ile elde edilir.

$$R' = R \otimes W = (\mu'_{ij}, v'_{ij}) = \{x, \mu_{ij} \cdot \mu_j, v_{ij} + v_j - v_{ij} \cdot v_j \mid x \in X\} \quad (11)$$

$$\pi'_{ij} = 1 - v_{ij} - v_j - \mu_{ij} \cdot \mu_j + v_{ij} \cdot v_j \quad (12)$$

$r'_{ij} = (\mu'_{ij}, v'_{ij}, \pi'_{ij})$ ($i = 1, 2, \dots, m; j = 1, 2, \dots, n$), Denklem 13'te ifade edilen ağırlıklı birleştirilmiş karar matrisinin elemanı r'_{ij} ile temsil edilir.

$$R' = \begin{bmatrix} (\mu'_{11}, v'_{11}, \pi'_{11}) & (\mu'_{12}, v'_{12}, \pi'_{12}) & \dots & (\mu'_{1n}, v'_{1n}, \pi'_{1n}) \\ (\mu'_{21}, v'_{21}, \pi'_{21}) & (\mu'_{22}, v'_{22}, \pi'_{22}) & \dots & (\mu'_{2n}, v'_{2n}, \pi'_{2n}) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ (\mu'_{m1}, v'_{m1}, \pi'_{m1}) & (\mu'_{m2}, v'_{m2}, \pi'_{m2}) & \dots & (\mu'_{mn}, v'_{mn}, \pi'_{mn}) \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} r'_{11} & r'_{12} & \dots & r'_{1n} \\ r'_{21} & r'_{22} & \dots & r'_{2n} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ r'_{m1} & r'_{m2} & \dots & r'_{mn} \end{bmatrix} \quad (13)$$

Adım 4: Alternatiflerin skorlarının hesaplanması ve sıralanması

Elde edilen ağırlıklı birleştirilmiş karar matrisi ile alternatiflerin skorları Denklem 14-16 kullanılarak hesaplanır (Kaur and Kumar 2013). Denklem 14 ile hesaplanan skora göre sıralama yapılır. Sıralamada en yüksek skor en iyi alternatif olarak tercih edilir.

$$S(A_i) = \mu_{A_i} - v_{A_i} \quad (14)$$

$$\mu_{A_i} = [(\mu'_{i1} + \mu'_{i2} - (\mu'_{i1} \cdot \mu'_{i2})) \oplus [(\mu'_{i3} + \mu'_{i4} - (\mu'_{i3} \cdot \mu'_{i4})) \oplus \dots \oplus [(\mu'_{i(j-1)} + \mu'_{ij} - (\mu'_{i(j-1)} \cdot \mu'_{ij}))]] \quad (15)$$

$$v_{A_i} = \prod_{j=1}^n v'_{ij} \quad (16)$$

3. Bulgular

Bu çalışmada GrSB-SAW yönteminin uygulanabilirliğini göstermek amacıyla literatürde yer alan bir tedarikçi seçim problemi ele alınmıştır (Boran *et al.* 2009). Bu problem GrSB-SAW yöntemi ile benzer amaçlar için kullanıldığından tercih edilmiş olup önerilen yöntem adımları uygulandıktan sonra yöntem geçerliliği mevcut çalışmada sunulan SB-TOPSIS yöntemi ile kıyaslanmıştır. Gr-SB SAW yöntemine nazaran daha fazla işlem adımı barındıran SB-TOPSIS yönteminde ağırlıklı birleştirilmiş karar matrisine ulaşıldıktan sonra pozitif ve negatif ideal çözümler elde edilir. Daha sonra ayırma ölçümleri ve göreceli yakınlık katsayıları hesaplanarak sıralama sonuçlarına ulaşılır (Boran *et al.* 2009). Önerilen GrSB-SAW yöntemi ile SB-TOPSIS yöntemi için 30 farklı kriter ağırlıkları kullanarak duyarlılık analizleri gerçekleştirilmiş ve önerilen yöntem geçerliliği sınanmıştır. Ele alınan problemde bir otomotiv şirketi için ön değerlendirme sonrasında beş tedarikçi, alternatif olarak saptanmıştır. Alternatif tedarikçileri

değerlendirmek için üç karar vericiden oluşan bir komite oluşturulmuştur. Değerlendirme kriterleri ise Çizelge 1’de sunulmuştur:

Çizelge 1. Tedarikçi seçimi için değerlendirme kriterleri.

Kriter (K)	Açıklama	Kriter Türü
K1	Ürün kalitesi	Fayda
K2	Yakınlık ilişkisi	Fayda
K3	Teslim Performansı	Fayda
K4	Fiyat	Maliyet

3.1. Sezgisel Bulanık Küme (Intuitionistic Fuzzy Set) ile Dilsel İfadelerin Tanımlanması

Karar vericilerin ağırlığını belirlemek amacıyla dilsel terimler kullanılmıştır. Bu dilsel terimler de sezgisel bulanık sayılar ile ifade edilmiştir. Bu sayılar aşağıdaki Çizelge 2’de verilmiştir (Boran vd. 2009).

Çizelge 2. Karar vericilerin önemini ve kriterlerin önem derecelerini belirlemede kullanılan dilsel terimler.

Dilsel Terimler	Sezgisel Bulanık Sayılar
Oldukça Önemli (OÖn)	(0.90 ; 0.10)
Önemli (Ö)	(0.75 ; 0.20)
Orta (O)	(0.50 ; 0.45)
Önemsiz (Ös)	(0.35 ; 0.60)
Oldukça Önemsiz (OÖs)	(0.10 ; 0.90)

Alternatifleri değerlendirmek için karar vericiler tarafından en iyiden en kötüye olmak üzere 10 tane dilsel ifade kullanılmış ve bu terim değerleri SBS ile ifade edilmiştir. Bu sayılar Çizelge 3’te verilmiştir (Boran vd. 2009).

Çizelge 3. Alternatiflerin değerlendirilmesinde kullanılan dilsel terimler.

Dilsel Terimler	Sezgisel Bulanık Sayılar
Aşırı İyi (Aİ)	(1.00 ; 0.00)
Çok çok İyi (ÇÇİ)	(0.90 ; 0.10)
Çok İyi (Çİ)	(0.80 ; 0.10)
İyi (İ)	(0.70 ; 0.20)
Orta İyi (Oİ)	(0.60 ; 0.30)
Orta (O)	(0.50 ; 0.40)
Orta Kötü (OK)	(0.40 ; 0.50)
Kötü (K)	(0.25 ; 0.60)
Çok Kötü (ÇK)	(0.10 ; 0.75)
Çok çok kötü (ÇÇK)	(0.10 ; 0.90)

3.2 Karar Vericilerin Önem Ağırlıklarının Belirlenmesi

Karar vericilerin önem düzeyleri Çizelge 2’de verilen dilsel terimlerle ifade edilmiştir. Nümerik çözüm için dikkate alınan karar vericilerin önem düzeyleri literatürdeki örnekten farklı olarak alınmış ve Çizelge 4’te ifade edilmiştir. Karar vericilerin belirlenen önem düzeylerine karşılık gelen sezgisel

bulanık sayılar kullanılarak Denklem 4’teki denklem yardımıyla karar vericilerin ağırlıkları hesaplanmış ve Çizelge 4’te sunulmuştur.

$$\lambda_{KV1} = \frac{(0.75+0.05\frac{0.75}{0.95})}{(0.75+0.05\frac{0.75}{0.95})+0.90+(0.35+0.60\frac{0.35}{0.95})} = 0.384$$

$$\lambda_{KV2} = \frac{0.90}{(0.75+0.05\frac{0.75}{0.95})+0.90+(0.35+0.60\frac{0.35}{0.95})} = 0.437$$

$$\lambda_{KV3} = \frac{(0.35+0.60\frac{0.35}{0.95})}{(0.75+0.05\frac{0.75}{0.95})+0.90+(0.35+0.60\frac{0.35}{0.95})} = 0.179$$

Çizelge 4. Karar vericilerin değerlendirilmesi.

KV1	KV2	KV3
Önemli	Oldukça Önemli	Önemsiz
0.384	0.437	0.179

3.3 Kriter Ağırlıklarının Belirlenmesi

Alternatiflere yönelik yapılan değerlendirmede üç karar verici ile kriter ağırlıkları belirlenmiştir. Grup karar vermede kriterlerin önem dereceleri karar vericiye göre farklılık gösterebilmektedir. Bu sebeple her bir karar vericinin değerlendirilmesinin birleştirilmesi gerekir.

Problem çözümünde yer alan üç karar vericinin kriterlere vermiş olduğu önem dereceleri Çizelge 2’de tanımlanan dilsel terimler ile ifade edilmiş ve değerlendirmeler Çizelge 5’te sunulmuştur.

Çizelge 5. Kriterlerin karar vericiler tarafından değerlendirilmesi.

	KV1	KV2	KV3
K1	OÖn	OÖn	Ö
K2	Ö	Ö	Ö
K3	Ö	Ö	O
K4	O	Ö	O

Karar vericilerin önem ağırlıkları ve değerlendirmeleri Denklem 5’te verilen IFWA operatörü ile hesaplanarak bütünleştirilmiş kriter ağırlıkları elde edilmiştir. Bu değerler Çizelge 6’da verilmiştir.

Çizelge 6. Karar vericiler tarafından belirlenen kriter ağırlıkları.

W	(μ_j, ν_j, π_j)
w_1	(0.882;0.113)
w_2	(0.750;0.200)
w_3	(0.717;0.231)
w_4	(0.631;0.316)

3.4 GrSB-SAW

Üç karar verici alternatifleri kriterlere göre değerlendirmek amacıyla Çizelge 3'te tanımlanan dilsel terimleri kullanmıştır.

Adım 1: Sezgisel bulanık karar matrisinin oluşturulması

Karar vericilerin her kriter için alternatifleri değerlendirme durumu Çizelge 7'de verilmiştir.

Çizelge 7. Alternatiflerin karar vericiler tarafından kriter bazında değerlendirilmesi.

Karar Vericiler	Alternatifler	Kriterler			
		K1	K2	K3	K4
KV1	A1	İ	Oİ	Çİ	İ
	A2	Oİ	O	İ	Oİ
	A3	ÇÇİ	Çİ	Çİ	Çİ
	A4	Oİ	O	Çİ	İ
	A5	O	OK	İ	O
KV2	A1	Çİ	İ	İ	İ
	A2	İ	Oİ	Oİ	O
	A3	Çİ	İ	Çİ	Çİ
	A4	İ	O	İ	Oİ
	A5	Oİ	O	İ	Oİ
KV3	A1	İ	Oİ	Çİ	İ
	A2	O	İ	Oİ	Oİ
	A3	Çİ	Çİ	İ	İ
	A4	İ	Oİ	İ	Oİ
	A5	Oİ	O	Oİ	O

Adım 2: Karar vericiler tarafından alternatifler için yapılan değerlendirmeleri birleştirerek birleştirilmiş karar matrisinin oluşturulması

Denklem 9'daki IFWA operatörü kullanılarak karar vericilerin ağırlıkları ile alternatif değerlendirme durumları birleştirilerek birleştirilmiş karar matrisi Çizelge 8'deki gibi elde edilmiştir.

Çizelge 8. Birleştirilmiş Karar Matrisi.

	K1	K2	K3	K4
A1	(0.749;0.148)	(0.647;0.251)	(0.761;0.135)	(0.200;0.700)
A2	(0.633;0.265)	(0.586;0.312)	(0.642;0.257)	(0.340;0.559)
A3	(0.847;0.100)	(0.761;0.135)	(0.785;0.113)	(0.113;0.785)
A4	(0.665;0.234)	(0.520;0.380)	(0.743;0.153)	(0.257;0.642)
A5	(0.564;0.335)	(0.464;0.436)	(0.684;0.215)	(0.353;0.546)

Adım 3: Ağırlıklı birleştirilmiş karar matrisinin elde edilmesi

Ağırlıklı birleştirilmiş karar matrisinin oluşturulması için Denklem 11'de ifade edilen çarpım operatörü kullanılmıştır. Kriterlerin ağırlıkları ile birleştirilmiş karar matrisi bu operatör aracılığıyla işleme alınmış ve ağırlıklı birleştirilmiş karar matrisi Çizelge 9'daki

gibi elde edilmiştir. Kararsızlık değerleri bu adımdan sonra kullanılmadığından ağırlıklı karar matrisi aşağıdaki gibidir.

Çizelge 9. Ağırlıklı birleştirilmiş karar matrisi (μ'_{ij}, v'_{ij}) .

	K1	K2	K3	K4
A1	(0.661;0.244)	(0.485;0.401)	(0.546;0.335)	(0.126;0.795)
A2	(0.558;0.348)	(0.440;0.449)	(0.460;0.429)	(0.215;0.698)
A3	(0.747;0.202)	(0.571;0.308)	(0.563;0.318)	(0.071;0.853)
A4	(0.587;0.320)	(0.390;0.504)	(0.533;0.349)	(0.162;0.755)
A5	(0.498;0.410)	(0.348;0.549)	(0.491;0.397)	(0.222;0.690)

Adım 4: Alternatiflerin skorlarının hesaplanması ve sıralanması

Elde edilen ağırlıklı karar matrisi ile alternatiflerin skorları Denklem 14-16 ile hesaplanır. Elde edilen sonuçlar Çizelge 10'da verilmiştir.

Çizelge 10. Ağırlıklı değer skorları.

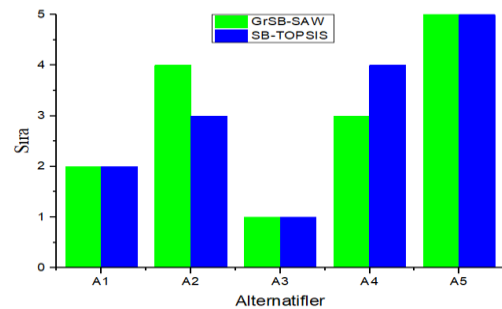
	μ_{A_i}	v_{A_i}	$S(A_i)$
A1	0.931	0.026	0.905
A2	0.895	0.047	0.848
A3	0.956	0.017	0.939
A4	0.901	0.043	0.859
A5	0.870	0.062	0.809

Uygulama sonucunda A_3 alternatifi en büyük değere sahiptir. Tercih sırası en büyükten en küçüğe sıralandığında sıralama $A_3 > A_1 > A_4 > A_2 > A_5$ şeklindedir.

Önerilen yöntemin geçerliliğini test etmek amacıyla GrSB-SAW yöntemiyle elde edilen sonuçlar SB-TOPSIS yönteminden elde edilen sonuçlar ile karşılaştırılmıştır. Her iki yöntemden elde edilen sıralama Çizelge 11'de ve grafik gösterimi ise Şekil 2'de sunulmuştur. Tedarikçi seçim probleminin GrSB-SAW ve SB-TOPSIS yöntemi ile elde edilen sonuçların oldukça benzer olduğu görülmektedir.

Çizelge 11. Yöntem karşılaştırma çizelgesi.

Yöntem	Sıralama
SB-TOPSIS	$A_3 > A_1 > A_2 > A_4 > A_5$
GrSB-SAW	$A_3 > A_1 > A_4 > A_2 > A_5$



Şekil 2. Yöntemlerin karşılaştırması.

3.5 Duyarlılık Analizi

GrSB-SAW ve SB-TOPSIS yöntemlerinden elde edilen sıralamalar karşılaştırıldığında A1, A3 ve A5 alternatiflerinin aynı sırada A2 ve A4 alternatiflerinin sırasının birbiri ile yer değiştirdiği görülmektedir. Bu nedenle geliştirilen yöntemin farklı ağırlıklardaki hassasiyetini ve doğruluğunu test edebilmek ve yöntemin güvenilirliği artırmak amacıyla 30 farklı deneme için her iki yöntemin sonuçları analiz edilmek istenmiştir. Ayrıca duyarlılık analizinde farklı kriter ağırlıkları dikkate alındığında elde edilen alternatif sıralamalarının seyri gözlemlenmiş ve iki yöntemin sonuçlarının ilişki seviyesi Spearman sıra korelasyon katsayısı ile analiz edilmiştir. Bu sayede yöntemlerin farklı kriter ağırlıklarına verdiği tepkiler incelenmiş, hem de geliştirilen GrSB-SAW yönteminin güvenilirliği Spearman sıra korelasyon katsayısı ile istatistiki açıdan test edilmiştir.

Spearman sıra korelasyon katsayısı (r_s), belirli bir ölçeğe göre sıralanmış olan iki değişkeninin ilişki seviyesini belirlemek için kullanılan bir yöntemdir

(Spearman 1987). Spearman sıra korelasyon katsayısının hesabı aşağıda verilmiştir.

$$r_s = 1 - \frac{6 \sum d_i^2}{n(n^2-1)} \quad (17)$$

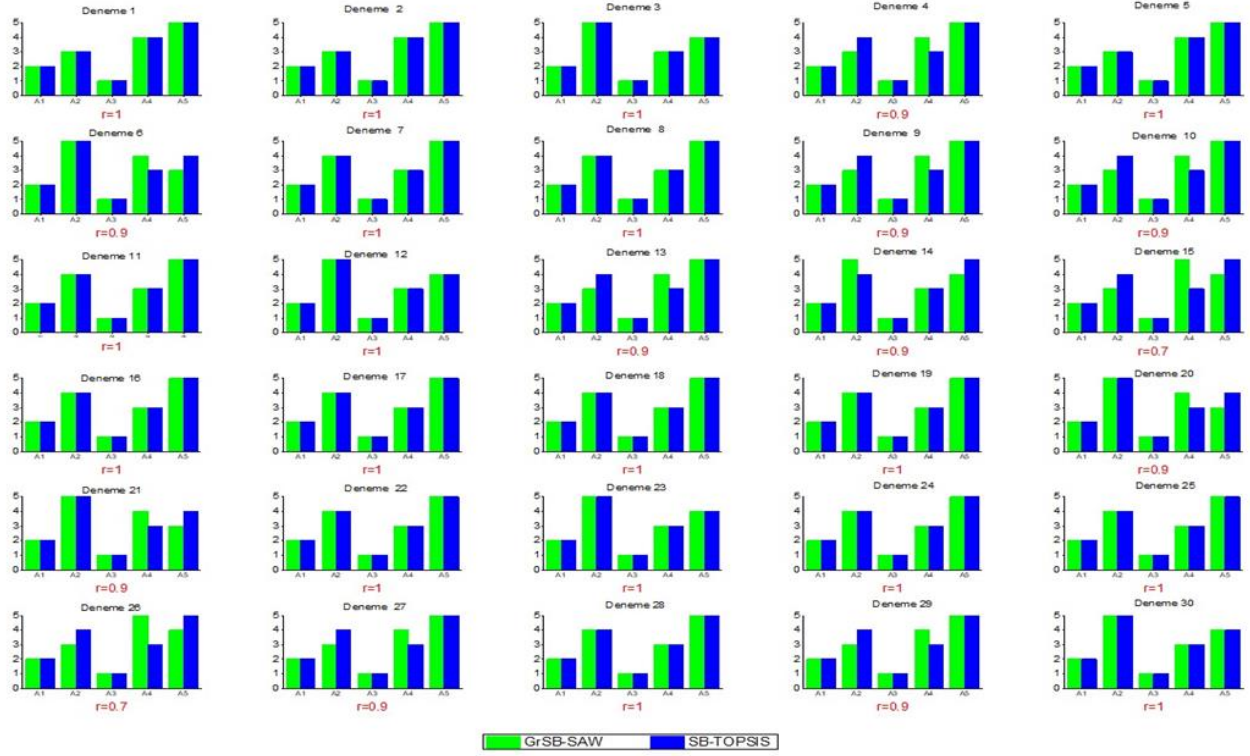
$$d_i = u_i - p_i \quad (18)$$

u_i birinci örneklemdeki i . ölçümün sıra numarasını, p_i ikinci örneklemdeki i . ölçümün sıra numarası ve n ise gözlem sayısını ifade etmektedir. Denklem 17’de, Denklem 18 ile elde edilen sıra uzaklıkları yardımıyla Spearman sıra korelasyon katsayı değeri elde edilir.

Her bir karar verici için rassal bir şekilde ürettirilen 30 farklı dilsel değerlendirme sonuçları Çizelge 12’de verilmiştir. Bu değerlendirmeler neticesinde elde edilen kriter ağırlıkları kullanılarak GrSB-SAW ve SB-TOPSIS yöntemlerinin sıralamaları elde edilmiştir. Ayrıca her bir deneme için spearman sıra korelasyon katsayı değerleri hesaplanmıştır. Elde edilen tüm sıralamalar ve korelasyon katsayı değerleri Şekil 3’te gösterilmiştir.

Çizelge 12. Karar vericilere göre rassal olarak belirlenen dilsel kriter değerlendirme

	KV1				KV2				KV3			
	K1	K2	K3	K4	K1	K2	K3	K4	K1	K2	K3	K4
Deneme 1	Ös	OÖn	0	0	Ös	OÖn	0	OÖs	Ö	Ös	OÖs	Ö
Deneme 2	0	Ös	Ös	0	OÖs	OÖn	OÖs	Ö	OÖn	OÖn	Ös	Ö
Deneme 3	Ös	0	OÖn	OÖn	0	0	Ö	OÖn	Ö	OÖs	OÖn	OÖs
Deneme 4	OÖn	Ös	Ös	OÖs	OÖs	OÖn	Ö	Ös	Ös	OÖs	Ö	OÖn
Deneme 5	OÖs	OÖn	OÖs	OÖs	OÖn	0	OÖn	OÖn	0	OÖn	0	Ös
Deneme 6	0	Ös	Ö	OÖn	0	0	0	OÖn	Ö	OÖs	OÖn	Ös
Deneme 7	Ö	OÖs	Ös	0	Ö	Ö	Ös	Ös	OÖs	0	OÖn	OÖs
Deneme 8	OÖn	0	Ö	Ös	OÖn	OÖn	OÖn	Ös	0	Ös	Ös	OÖn
Deneme 9	Ö	OÖn	OÖn	0	OÖs	OÖn	Ö	Ös	0	OÖn	OÖs	0
Deneme 10	OÖs	Ö	Ös	OÖn	OÖn	OÖn	Ö	Ös	0	OÖs	OÖn	Ös
Deneme 11	Ös	OÖs	0	0	OÖn	0	OÖn	OÖs	Ö	Ös	Ös	OÖs
Deneme 12	Ö	0	Ö	Ö	Ös	OÖs	Ös	OÖn	Ö	OÖs	OÖn	0
Deneme 13	OÖn	Ö	OÖn	Ö	OÖn	Ö	0	0	0	OÖn	Ö	0
Deneme 14	OÖn	Ös	Ö	0	OÖn	0	OÖn	Ös	0	OÖs	Ö	Ö
Deneme 15	OÖs	Ös	0	Ö	Ös	OÖn	Ös	Ö	OÖn	OÖs	Ös	Ö
Deneme 16	OÖn	OÖs	OÖn	OÖs	Ö	OÖn	0	Ö	OÖs	OÖs	Ö	OÖs
Deneme 17	OÖn	0	OÖs	OÖs	Ös	Ös	Ö	OÖs	Ös	OÖs	OÖn	OÖn
Deneme 18	Ö	Ö	0	OÖs	0	Ös	OÖn	OÖs	OÖn	0	OÖn	OÖn
Deneme 19	OÖn	Ö	OÖn	OÖn	Ö	Ös	OÖs	Ös	OÖs	OÖs	Ö	Ös
Deneme 20	OÖs	Ös	0	Ö	0	Ös	0	OÖn	Ö	OÖs	OÖn	Ös
Deneme 21	OÖs	OÖs	Ös	OÖs	OÖn	Ö	Ö	Ö	OÖs	OÖs	OÖn	OÖn
Deneme 22	0	Ö	0	0	Ö	OÖs	Ö	0	Ö	0	OÖn	Ö
Deneme 23	OÖs	OÖs	OÖn	0	OÖn	Ös	OÖn	Ös	0	Ös	OÖs	OÖn
Deneme 24	Ö	0	Ös	Ös	OÖs	Ös	Ö	OÖn	OÖn	OÖs	0	0
Deneme 25	OÖn	Ös	OÖn	0	OÖn	OÖn	OÖn	OÖs	OÖn	Ö	OÖs	OÖs
Deneme 26	OÖn	OÖn	Ös	OÖn	OÖs	Ö	Ös	OÖn	0	0	Ö	Ös
Deneme 27	OÖn	OÖs	0	Ös	Ös	0	Ös	OÖs	0	OÖn	OÖs	0
Deneme 28	0	0	OÖs	0	OÖn	Ös	Ö	Ös	0	Ös	OÖs	Ös
Deneme 29	OÖs	Ö	Ö	Ös	0	OÖn	Ös	OÖs	Ös	Ö	OÖn	0
Deneme 30	OÖs	Ös	Ö	OÖn	0	0	OÖn	OÖn	OÖn	OÖs	OÖn	OÖs



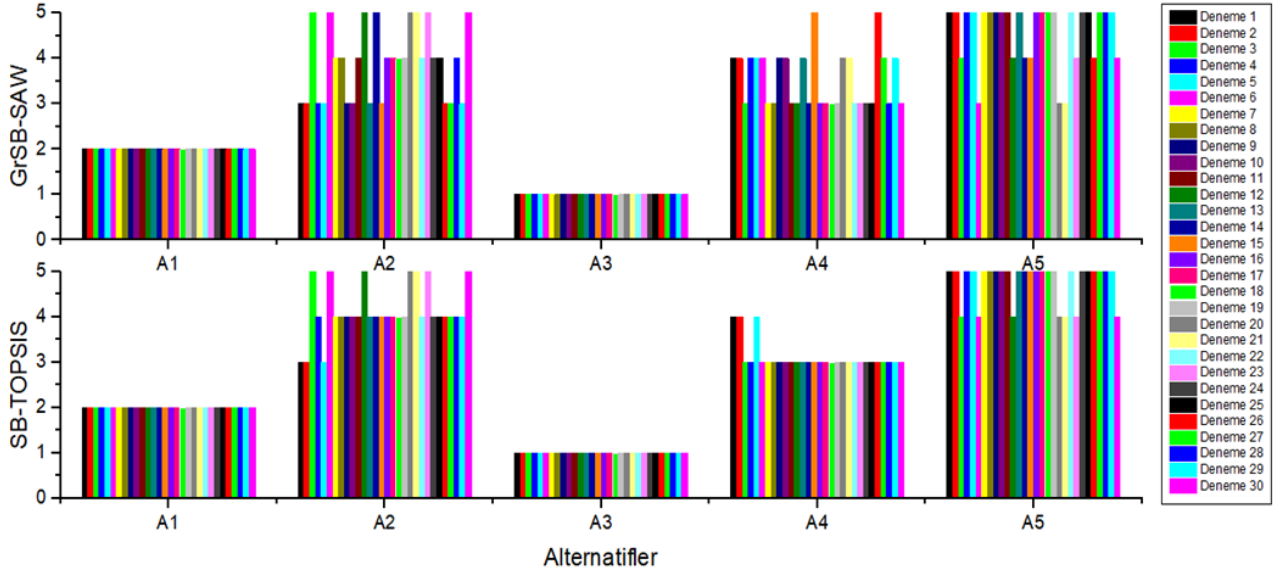
Şekil 3. Yöntemlerin 30 farklı denemede sıralama ve katsayı değerleri.

3.6 Tartışma

Gerçekleştirilen kapsamlı duyarlılık analizinde 30 denemenin 18 tanesinde SB-TOPSIS yöntemi ile aynı sıralamaların elde edildiği görülmüştür. Dolayısıyla bu 18 deneme için Spearman sıra korelasyon katsayısı 1 olarak hesaplanmıştır. Geri kalan 12 denemenin 10 tanesinin Spearman sıra korelasyon katsayısı 0.90, sadece 2 tanesinin katsayı değeri 0.70 olarak hesaplanmıştır. Genel olarak tüm denemeler için elde edilen Spearman sıra korelasyon katsayı değerlerinin toplamı deneme sayısına oranlandığında elde edilen ortalama Spearman sıra korelasyon katsayı değeri 0.95 olarak elde edilmektedir. $0.99 \geq r_s \geq 0.71$ aralığındaki doğrusal ilişkinin yüksek düzeyde geçerli olduğu kabul edilir (Spearman 1987). En küçük değer 0.70 olduğu ve 18 tane denemeden elde edilen sıralamaların aynı olduğu düşünüldüğünde GrSB-

SAW yönteminin güvenilirliğinin yüksek düzeyde olduğu söylenebilir.

Her bir denemenin her iki yöntem açısından alternatif sıralamasındaki değişimi göstermesi açısından Şekil 4'te çizdirilmiştir. Şekil 4 incelendiğinde her bir denemede A3'ün ilk sırada A2'nin ise ikinci sırada yer aldığı görülmektedir. Bu bakımdan iki yöntem için en uygun seçim A3 olmaktadır. Genel itibarı ile değişimlerin A2 ve A4 üzerinde gerçekleştiği görülmektedir. Her iki yöntem aynı denemeler için incelendiğinde genellikle A2 ve A4 alternatiflerinin kendi aralarındaki sıralamalarının değiştiği görülmektedir. Bu durum Şekil 3'ten de tespit edilebilir. Dolayısıyla geliştirilen GrSB-SAW yönteminin önemli ölçüde SB-TOPSIS yöntemi ile benzer sıralamalar vermesi nedeniyle güvenilir ve sağlam bir yöntem olduğu sonucuna ulaşılmıştır.



Şekil 4. Yöntemlerin 30 farklı denemede alternatif sıralamalarının değişim grafiği.

4. Sonuç

Bu çalışmada ÇKKV’de sıklıkla tercih edilen, kullanımın basit ve kolay olması nedeniyle ön plana çıkan SAW yöntemi grup karar vermede karar vericilerin farklı derecede ağırlığa sahip olmasına imkân sağlayacak şekilde sezgisel bulanık sayı tabanlı olarak genişletilmiştir. Önerilen GrSB-SAW yöntemi literatürde yer alan tedarikçi seçim probleminin çözümünde SB-TOPSIS yöntemi ile kıyaslanmıştır. Yöntemin güvenilirliğini test etmek amacıyla rassal olarak türetilen 30 farklı deneme ile kapsamlı duyarlılık analizleri gerçekleştirilmiştir. Analiz sonuçları değerlendirildiğinde geliştirilen GrSB-SAW yönteminin geçerli ve sağlam bir yöntem olduğu sonucuna ulaşılmıştır. Grup karar vermede insan düşüncesinden kaynaklanan belirsizliği ele almada etkin bir araç olan sezgisel bulanık küme tabanlı, SB-TOPSIS yöntemine nazaran daha az çaba gerektiren ve kullanışlı bir yöntem literatüre kazandırılmıştır.

Gelecek çalışmalarda aralık, bipolar, tereddütlü bulanık sayılar kullanılarak grup karar vermeye dayalı yeni melez yöntemler geliştirilebilir. Önerilen GrSB-SAW yöntemi aracılığıyla enerji, sağlık, eğitim, insan kaynakları, ekonomi vb. birçok alanda ÇKKV uygulamaları gerçekleştirilebilir.

5. Kaynaklar

- Akram, M., Al-Kenani, A. N. 2020. Multi-criteria group decision-making for selection of green suppliers under bipolar fuzzy PROMETHEE process. *Symmetry*, **12(1)**, 77.
- Atanassov, K.T., 1986. Intuitionistic Fuzzy Sets. *Fuzzy Sets and Systems*, **20 (1)**, 87-96.
- Boran, F.E., Genç, S., Kurt, M., Akay, D., 2009. A Multi-criteria Intuitionistic Fuzzy Group Decision Making for Supplier Selection with TOPSIS Method. *Expert Systems with Applications*, **36**, 11363-11368.
- Burak, E., Boran, F., Kurt M. 2015. Sezgisel Bulanık Topsis Yöntemi Kullanılarak Ergonomik Ürün Konsept Seçimi. *Mühendislik Bilimleri ve Tasarım Dergisi*, **3(3)**, 433-440.
- Burnaz, E., Es, H. A., 2021 Trabzon İlçelerinin Cittaslow Kriterleri Açısından Sezgisel Bulanık Topsis Yöntemi İle Değerlendirilmesi. *Adıyaman Üniversitesi Sosyal Bilimler Enstitüsü Dergisi*, **(39)**, 330-363.
- Çakır, S., Perçin, S., 2013. Çok Kriterli Karar Verme Teknikleriyle Lojistik Firmalarında Performans Ölçümü. *Ege Akademik Bakış*, **13 (4)**, 449-459.
- Ecer, F., 2006. Bulanık Ortamlarda Grup Kararı Vermeye Yardımcı Bir Yöntem: Fuzzy TOPSIS ve Bir Uygulama. *Dokuz Eylül Üniversitesi İşletme Fakültesi Dergisi*, **7 (2)**, 77-96.

- Es, H. A., Hamzaçebi, C., Fırat, S. Ü. O., 2017. Bulanık Flowsort Yöntemiyle Türkiye’de İllerin Eğitim Hizmetlerine Göre Sınıflandırılması. *Kent Akademisi*, **10(31)**, 323-337.
- Gao, T., Li, D.S., Zhong, H., 2020. A novel target threat assessment method based on three-way decisions under intuitionistic fuzzy multi-attribute decision making environment. *Engineering Applications of Artificial Intelligence*, **87**,1-8.
- Kabak, M., Erdebili, B., 2021. Bulanık Çok Kriterli Karar Verme Yöntemleri. Nobel Akademik Yayıncılık, 1-13.
- Kaur, P., Kumar, S., 2013. An Intuitionistic Fuzzy Simple Additive Weighting (IFSAW) Method for Selection of Vendor. *IOSR Journal of Business and Management (IOSR-JBM)*, **15(2)**, 78-81.
- Nalkıran, M., 2020. Çok Kriterli Grup Karar Verme Problemleri için Yamuk Bipolar Bulanık EDAS Yöntemi ve Gerçek Bir Uygulama. Yüksek Lisans Tezi, Karadeniz Teknik Üniversitesi, Trabzon, 81.
- Nirmala, G., Uthra, G., 2019. AHP based on Triangular Intuitionistic Fuzzy Number and its Application to Supplier Selection Problem. *Materials Today: Proceedings*, **16 (2)**, 987-993.
- Ömürbek, N., Karaatlı, M., Balcı, H.F., 2016. Entropi Temelli MAUT ve SAW ile Otomotiv Firmalarının Performans Değerlendirilmesi. *İktisadi ve İdari Bilimler Dergisi*, **31 (1)**, 227-255.
- Özçelik, G., Nalkıran, M. 2021. An Extension of EDAS Method Equipped with Trapezoidal Bipolar Fuzzy Information: An Application from Healthcare System. *International Journal of Fuzzy Systems*, **23**, 2348-2366.
- Qin, J., Liu, X., Pedrycz, W. 2017. An extended TODIM multi-criteria group decision making method for green supplier selection in interval type-2 fuzzy environment. *European Journal of Operational Research*, **258(2)**, 626-638.
- Sahin Zorluoğlu, Ö., 2020. Hiyerarşik grup karar vermeye dayanan proje portföy seçimi ve çizelgelemesi. Doktora Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, İstanbul, 248.
- Spearman, C., 1987. The proof and measurement of association between two things. *The American Journal of Psychology*, **100 (3/4)**, 441-471.
- Tapre, S.M., Rukhande, S., Raut, C.M., 2016. Network Selection in Heterogeneous Wireless Environment Using SAW Method. *International Research Journal of Engineering and Technology*, **3 (10)**, 587-590.
- Tekeş, M., 2002. Çok Ölçütlü Karar Verme Yöntemleri ve Türk Silahlı Kuvvetleri’nde Kullanılan Tabancaların Bulanık Uygunluk İndeksli Analitik Hiyerarşi Prosesi ile Karşılaştırılması. Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, İstanbul, 173.
- Tolga, A.C., Parlak, I.B., Castillo, O., 2020. Finite-interval-valued Type-2 Gaussian fuzzy numbers applied to fuzzy TODIM in a healthcare problem. *Engineering Applications of Artificial Intelligence*, **87**, 1-13.
- Uludağ, A. S., Doğan, H., 2016. Çok kriterli karar verme yöntemlerinin karşılaştırılmasına odaklı bir hizmet kalitesi uygulaması. *Çankırı Karatekin Üniversitesi İktisadi ve İdari Bilimler Fakültesi Dergisi*, **6(2)**, 17-48.
- Xu, Z., 2007. Intuitionistic Fuzzy Aggregation Operators. *IEEE Transactions on Fuzzy Systems*, **15 (6)**, 1179-1187.
- Yıldırım, B.F., Önder, E., 2015. Çok Kriterli Karar Verme Yöntemleri. Üçüncü Baskı, Dora Basım-Yayın Dağıtım, 1-20.
- Zadeh, L.A., 1965. Fuzzy sets". *Information and Control*, **8 (3)**, 338-353.
- Zeng, S., Chen, S.M., Kuo, L., 2019. Multiattribute decision making based on novel score function of intuitionistic fuzzy values and modified VIKOR method. *Information Sciences*, **488**, 76-92.
- Zhang, C., Li D., Mu, Y., Song, D., 2017. An interval-valued hesitant fuzzy multigranulation rough set over two universes model for steam turbine fault diagnosis. *Applied Mathematical Modelling*, **42**, 693-704.
- Zhang, L., Zhan, J., Yao, Y., 2020. Intuitionistic fuzzy TOPSIS method based on CVPIFRS models: An application to biomedical problems. *Information Sciences*, **517**, 315-339.

Araştırma Makalesi / Research Article

Modeling the Effects of Physical Methods on Olive Bitterness Components

Tuncay YILMAZ*¹, Alev Yüksel AYDAR¹, Melisa ÖZÇELİK¹¹Manisa Celal Bayar University, Faculty of Engineering, Department of Food Engineering, 45140 Manisa.

*Sorumlu Yazar e-posta: tuncay.yilmaz@cbu.edu.tr
alevyuksel.aydar@cbu.edu.tr
melisaozcelik8@gmail.com

ORCID ID: <http://orcid.org/0000-0001-8756-2724>
ORCID ID: <http://orcid.org/0000-0001-9780-0917>
ORCID ID: <http://orcid.org/0000-0001-9835-5579>

Geliş Tarihi: 08.10.2021

Kabul Tarihi: 13.01.2022

Abstract

Olive fruit is rich in various micronutrients, especially phenolics and antioxidants, which are widely consumed as an important component of a healthy diet. In table olive production, chemical applications applied to reduce bitterness cause quality loss, salt accumulation and wastewater. Considering all these factors, within the scope of this study, the combined effects of sonication, freezing-thawing and drying processes, known as unique positive and successful applications, were investigated using RSM. For this purpose, total phenolic content (TPC), oleuropein and hydroxytyrosol content were examined while producing dry olives from ripe Edremit (Ayvalık) olives. It was found that raw Edremit olives had TPC at 16.28 ± 0.58 mg gallic acid equivalents (GAE)/g dry matter (DM). Oleuropein and hydroxytyrosol content at 15.39 ± 1.70 mg/g DM and 0.544 ± 0.06 mg/g DM, respectively. The quadratic model was found to be the most accurate in modeling and identifying TPC in experimental samples. According to ANOVA results, the most effective parameters on TPC were investigated as sonication time (A), drying temperature (C), interactive effect of sonication time and freezing temperature (AB), sonication time and drying temperature (AC) and the quadratic effect of sonication time (A^2). It was evaluated that, the combination of sonication, freezing and drying reduced the oleuropein content to 0.307-0.501 mg/g DM and hydroxytyrosol content to 0.135-0.202 mg/g DM regardless of the level of parameters ($p > 0.05$). Consequently, it was proven that sonication, freezing-thawing and drying for desired level of TPC and oleuropein can be provided. For further studies, consumer expectation and sensory evaluation are required for targeted industrial applications.

Keywords

Physical Methods;
Debittering; Table
Olive; Salt Free

Fiziksel Yöntemlerin Zeytin Acılık Bileşenleri Üzerindeki Etkilerinin Modellenmesi

Öz

Zeytin meyvesi, sağlıklı beslenmenin önemli bir bileşeni olarak yaygın olarak tüketilen, fenolikler ve antioksidanlar başta olmak üzere, çeşitli mikro besinler açısından zengin bir hammadDEDİR. Sofralık zeytin üretiminde acılığı azaltmak için uygulanan kimyasal uygulamalar hem kalite kaybına hem de son üründe tuz birikmesine ve işleme sırasında atık su oluşumuna neden olmaktadır. Tüm bu faktörler göz önünde bulundurularak, bu çalışma kapsamında, benzersiz olumlu ve başarılı uygulamaları olduğu bilinen sonikasyon, donma-çözülme ve kurutma işlemlerinin birleşik etkileri, yüzey tepki yöntemi ilkesi kullanılarak araştırılmıştır. Bu amaçla olgun Edremit (Ayvalık) zeytinlerinden kuru zeytin üretilirken toplam fenolik içerik (TPC) ve daha spesifik olarak oleuropein ve hidroksitirozol içeriği incelenmiştir. Ham Edremit zeytinlerinin 16.28 ± 0.58 mg gallik asit eşdeğeri (GAE)/g kuru madde (DM)'de TPC'ye sahip olduğu tespit edilmiştir. Oleuropein ve hidroksitirozol içeriği sırasıyla 15.39 ± 1.70 mg/g DM ve 0.544 ± 0.06 mg/g DM'de olarak bulunmuştur. TPC'yi modelleme ve tanımlamada kullanılan ikinci dereceden model, deneysel verilerde en uygun olarak bulunmuştur. ANOVA sonuçlarına göre,

Anahtar Kelimeler

Fiziksel Metotlar; Acılık
Giderme; Sofralık
Zeytin; Tuzsuz

sonikasyon süresi (A), kurutma sıcaklığı (C), sonikasyon süresi ve donma sıcaklığının etkileşimli etkisi (AB), sonikasyon süresi ve kurutma sıcaklığı (AC) ve sonikasyon süresinin ikinci dereceden (A2) etkisi TPC üzerinde en etkili parametreler olarak tespit edilmiştir. Sonikasyon, dondurma ve kurutma kombinasyonunun, parametre düzeyinden bağımsız olarak oleuropein içeriğini 0.307-0.501 mg/g DM'ye ve hidroksitirozol içeriğini 0.135-0.202 mg/g DM'ye düşürdüğü tespit edilmiştir ($p>0.05$). Sonuç olarak, sonikasyon uygulanarak, dondurularak-çözdürülerek ve kurutularak istenilen düzeyde TPC ve oleuropein sağlanabileceği kanıtlanmıştır. Sonraki çalışmalar kapsamında endüstriyel uygulanabilirliği tespit etmek için tüketici beklentisi ve duyuusal değerlendirme çalışmaları gerekmektedir.

1. Introduction

Olive is a fruit that belongs to the Oleaceae family (*Olea europea* L.) and has a low sugar level and a high fat content when compared to other fruits in the species. Olives and olive products (table olives and olive oil) are essential elements of a healthy Mediterranean diet. A wide variety of bioactive compounds in the composition of olives are a remedy for many chronic and cardiovascular diseases. Many factors such as variety, maturation index, and method of removing bitterness affect the phenolic content of olives. Phenolics in olive fruit, leaves and seeds are generally grouped as a phenolic acid, phenolic alcohols, flavonoids and secoiridoids. Especially in fresh olive fruit, the dominant phenolic component is defined as “oleuropein” and since this compound is extremely bitter, consumption of the fruit is associated with the removal of this substance. Salt treatment and alkaline hydrolysis are among the most common techniques for this purpose. As a result of the hydrolysis of oleuropein, “hydroxytyrosol”, the phenolic compound that is mainly responsible for the positive effect of olive on health, is formed (Charoenprasert and Mitchell, 2012, Habibi *et al.* 2015, 2016, Aydar *et al.* 2017b).

Although oleuropein which is synthesized by the olive fruit to protect itself, is destroyed with the degree of ripening, it is not possible to consume untreated olive as a table olive. Especially in the production of table olives, different production techniques such as Spanish style, Greek style, Californian style have been developed to reduce bitterness. In these methods, depending on the variety and the desired final product, olives are treated with chemicals (alkaline and/or salt) for 3-120 days and fermentation is applied for about 6

months. (Charoenprasert and Mitchell 2012, Habibi *et al.* 2015, 2016). Therefore, due to the fact that all these processes take time and increase the amount of salt in the final product, there is an increasing interest in accelerator and salt-free methods. In addition, the maximum amount of salt recommended for adults by the World Health Organization (WHO) and the British Food Standards Agency (FSA) has been determined as 5 g/day (~2000 mg Na/day). Studies conducted in different countries in Europe, North America and Asia show that the average salt consumption per capita is 12 g/day, well above the recommended amount. In addition to that although treatment with NaOH solution is the most frequently used method, as a result of this application, olives are subjected to more than one washing process in order to remove caustic (NaOH) from the olive, and as a result, both caustic and waste-water are formed in the factories. For this reason, it is extremely important for both public health and the environment that olive, which is an important food in daily nutrition, maintains the rich nutritional elements at the desired level, while being sensory acceptable and at the same time in a salt-free form (Anon.,2016). Innovative techniques that both reduce bitterness and preserve bioactive compounds in olives are gaining importance. For this purpose, techniques such as cold storage (Aydar *et al.* 2019), ultrasound application (Aydar, 2020) were used in the literature.

As a physical treatment “Ultrasound (Supersonic)” literally means sound waves that vibrate at a higher frequency than the threshold of hearing. The range of 20 Hz – 20 kHz has been determined for the threshold of human hearing, and sounds in the range of 20 kHz – 1 MHz define the commercially studied ultrasound frequency range (T. Mason

1996, T. J. Mason & Lorimer 2002). In last decades, the use of ultrasound in hydrolysis, extraction and refining processes has gained great importance (Kardos and Luche 2001, Mason and Lorimer 2002, Fengs *et al.* 2010). In terms of extraction and partial hydrolysis, the main effects of ultrasound are defined as allowing the particles to absorb the solvent and accelerating the passage of the soluble compound from the particle to the medium. The mechanical effect of ultrasound can be listed as softening by hydrating, providing solvent penetration, increasing the transfer rate, tissue fragmentation and releasing bioactive compounds (Hromádková *et al.* 2008, Ebringerová and Hromádková 2010). When it is considered as the process of hydrolysis and extraction of oleuropein and ensuring the transition of phenolic substances to water in the washing process of olives, the use of ultrasound for bitterness removal can be considered as a good alternative. In some recent studies, it has been determined that olives, in which bitterness removal is applied by using ultrasound, minimize the quality loss and provide a time advantage compared to traditional methods. In addition, it has been determined that ultrasound has a positive effect on the bitterness reduction efficiency in the non-alkali processes (Aydar 2020, Habibi *et al.* 2015, 2016). It is known that the freezing-thawing process also has some physical and biochemical effects on food substances (Heldman *et al.* 2006, Singh and Heldman 2013). The effect of refrigerated storing Gemlik variety olives at +4°C and freezing at -18°C, some physicochemical variations were observed on properties of olives as pH, acidity, total phenolic substance and oleuropein content. It was determined that there was a statistically significant change on the total amount of phenolic substances on the 7th day of freezing or cold storage of olives ($p < 0.05$). It was observed that oleuropein degradation was found faster at frozen olives compared to refrigerated stored ones (Aydar *et al.* 2019). Freezing process can be an alternative to alkali application, by minimizing the amount of waste water without using any chemicals (Aydar *et al.* 2019, Aydar *et al.* 2018).

Olives can be consumed fresh, in the food industry it is be used as in dried form for pizzas, salads, sauces, and snacks. While the drying process extends the shelf life of the product, it is preferred in many countries due to the advantages it provides in preserving the original taste, aroma and nutritional elements. From this point of view, dry olive production has a significant meaning in terms of new product development and olive preservation (Aydar *et al.* 2016, Yılmaz and Aydar 2016, İçier *et al.* 2014, Mahdhaoui *et al.* 2013). During the drying process, there will be a decrease in the bitterness components depending on the temperature. For this reason, the bitterness removal process in the study also includes the effect of the drying system. Considering that phenolic substances are sensitive to heat, heat application is a preferable method, but in this case, hydroxytyrosol, may be lost as well as bitterness components. (Charoenprasert & Mitchell, 2012). It has been stated that heat treatment applied to olives at 30-50°C for up to 72 hours in order to reduce bitterness has a significant effect on bitterness, especially above 40°C, and 24-hour treatment found to be sufficient (García *et al.* 2001).

The goal of this study was to maximize the positive effects of each debittering application while limiting the negative effects, and to see if subsequent processes have positive symbiotic effects on removal of bitterness. Within the context of the pattern given in the method section, first ultrasonic washing, then quick freezing and frozen storage, and finally drying operations were used as the application sequence. Considering that the target product is dried olives, it serves the purpose that the steps are in this order.

2. Material and Methods

In this study, pitted green Edremit variety olives were obtained from the local company. Olives used in this study were harvested by hand in Akhisar/Manisa region during the early harvest period of September 2020-2021 and stored at 4°C until the analysis and process. The maturity index (MI) of pitted olives (3.67) was determined by the

method described by Aydar *et al.* 2017a. It was reported that, fungal infections and physiological damage are prevented in olives stored at 5°C for up to 8 weeks, however, maturation index of the olives increases, and the bitterness components are destroyed (Yousfi *et al.* 2008). Therefore, maximum 1 week of storage was applied to olive samples. Standards and chemicals such as potassium iodide, chloroform, sodium carbonate, starch solution, acetic acid, potassium persulfate, sodium thiosulfate, Trolox solution, Folin-Ciocalteu reagent, in analytical grades were obtained from Sigma-Aldrich (St. Louis, MO, USA).

2.1. Physicochemical analysis:

Moisture content of the olive puree was determined by dry oven method at 105°C (AOAC 971.28,1998). The total phenolic content analysis was carried out with the Folin-Ciocalteu method. Briefly, Folin-Ciocalteu reagent was added to homogenized product and reading was carried out at 765nm wavelength in the spectrophotometer (Danahaliloğlu *et al.* 2018)

The phenolic fraction extracted was analyzed by high-performance liquid chromatography (HPLC). HPLC used in this study was an Agilent Technologies 1200 series system equipped with an automatic injector, a column (C18, 4.6x100mm inner diameter, 2.7µm particle size) and a diode array UV detector (Agilent Technologies, Palo Alto, CA). The flow rate, the injection volume and column temperature was 0.45 mL/min, 2 µL and 25 °C, respectively. The mobile phase contained A:0.1% formic acid and B:methanol. Standards of polyphenolic compounds of oleuropein and hydroxytyrosol were purchased from Merck and Sigma–Aldrich, respectively.

2.2. Treated dry olive production:

In ultrasound assisted washing, 400 grams of pitted olives was sonicated in 4 L distilled water (Alex, 32±5 Hz/Turkey) in an ultrasonic bath for 10, 20, 30 minutes, and the temperature data was noted using design were represented in Table 1. The effect of parameters as sonication time, freezing temperature and drying temperature were K-type thermocouples. Washed pitted olives were dried

with the help of paper and frozen at different freezing temperatures (-20°C, -30°C, -40°C) in the individual quick freezer (IQF) than stored at -18°C until drying step which is less than a week. Before the drying process, frozen products were left at room temperature for 10 minutes to thaw. The olive drying process was carried out in an industrial tray dryer (Eksis Machine/Turkey). Preliminary experiments were made to determine the drying conditions and the temperatures were determined as 50°C, 60°C and 70°C and the air velocity was 1 m/s. The system was stopped and trays were weighed every 30 minutes and the process was stopped when the humidity level reached 25±2% (dry weight), which is the most preferred level in the preliminary studies (Aydar *et al.* 2016), and the final products were stored at 4°C in vacuum packages until they were analyzed (Fig. 1).

2.3. Experimental design and evaluation:

Design Expert 11 package program was used for experimental design and data analysis. For the most appropriate definition in a 3-parameter design, the suitability of the quadratic (2nd Degree) model defined in equation 1 was investigated. “Y” is the predicted value; “a₀” is constant; The values “a₀”, a_{ii}” and “a_{ij}” are the regression constants of the intersection, linear, quadratic and interaction terms.

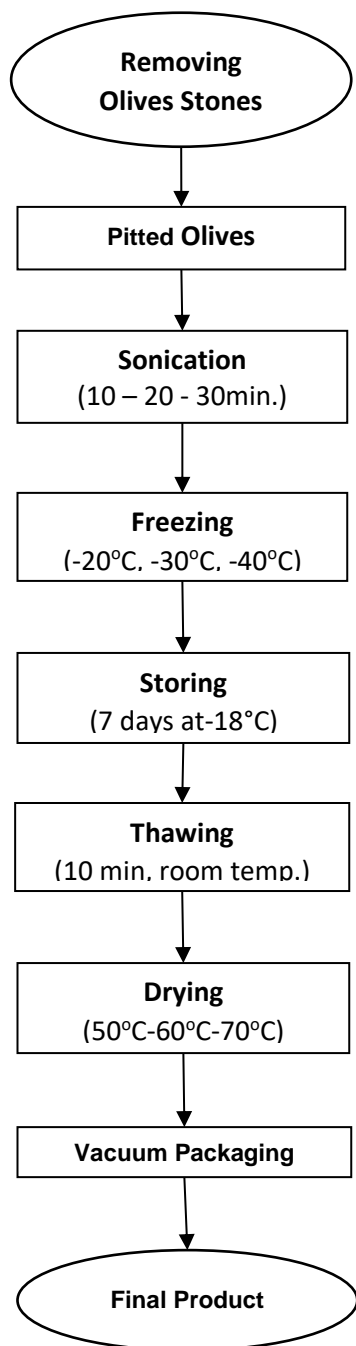


Figure 1. Flow diagram of unsalted dried olive processing

“ X_i ” and “ X_j ” indicates the levels of the independent variables. The values of the coefficients are determined with the analysis of variance (ANOVA) tables.

$$Y = a_0 + \sum_{i=1}^3 (a_i X_i) + \sum_{i=1}^3 (a_{ii} X_i^2) + \sum_{i=1}^3 \sum_{j=1}^3 (a_{ij} X_i X_j) \quad (1)$$

The independent variable levels in equation 2 are encoded value of the independent variable, x_i , the current value of the independent variable, x_0 , the

value of the independent variable at the center point, Δx_i , the amount of change of the independent variable.

$$x_i = \frac{X_i - X_0}{\Delta X_i} \pi r^{-2} \quad (2)$$

The significance of the factors was determined by calculating the Fisher's ratio of variance (F-value) calculated for the confidence intervals. With this ratio calculation, the acceptability of the regression coefficients was determined. Surface and contour graphs are obtained with fit polynomial equations; The relationships between the levels of the factors and the responses were visualized (Prakash Maran & Manikandan, 2012). Analysis of variance was performed to determine the matching ratio of experimental data and predicted values. The regression coefficient of the model (R²), the number (MSE), root of mean square error (RMSE) and of corrected regressions (adj-R²), the number of estimation regressions (pred-R²), the coefficient of variation (CV), random error variance estimator residual error sum of squares (PRESS) values were calculated and interpreted in the results section. (Montgomery, 2000, Myers vd. 2009). The descriptive-diagnostic tests of the selected model were performed, and the independence of the residual errors from each other and their normal distribution were examined and interpreted. Whether the "Leverage" value is less than 1 and the number of middle values are also checked. (Mei et al. 2009, Prakash Maran and Manikandan 2012, Milić et al. 2013, Elksibi et al. 2014).

3. Results and Discussion

TPC in raw olive samples was found 16.28±0.58 mg GAE/ g DM. This value is compatible with previous studies which were 12.92 and 18.53 mg GA/ g DM in Edremit variety and Gemlik variety in raw form respectively (Tokuşoğlu et al. 2010). In a study on a green olive (*Carolea cv.*) which was harvested in south Italy the TPC was found 13.64±0.64 mg GAE/g DM. (Piscopo et al. 2014). In raw form there were slight differences observable within different variety of olive due to region, climate and maturity. TPC in mg GAE/ g DM of the final products of experimental

Table 1. Experimental results

Run order	Stn. order	Sonication Time (min.)	Freezing Temperature (°C)	Drying Temperature (°C)	TPC (mg GAE/g DM)	Oleuropein (mg/g DM)	Hydroxytyrosol (mg/g DM)
14	1	10	-30	50	7,60	0,12	2,39
10	2	20	-20	50	7,21	0,23	8,73
5	3	20	-40	50	4,71	0,04	0,58
9	4	30	-30	50	9,60	0,05	1,47
12	5	10	-20	60	8,67	0,40	20,56
15	6	10	-40	60	5,73	1,50	0,08
4	7	30	-40	60	9,62	0,96	0,08
8	8	30	-20	60	6,82	10,14	0,18
7	9	10	-30	70	6,40	0,61	10,40
17	10	20	-20	70	3,78	0,81	32,71
11	11	20	-40	70	6,53	0,18	5,94
6	12	30	-30	70	7,25	0,51	12,98
1	13	20	-30	60	6,32	8,41	0,19
2	14	20	-30	60	5,89	5,00	0,21
3	15	20	-30	60	6,19	4,18	0,25
16	16	20	-30	60	5,86	8,60	0,22
13	17	20	-30	60	6,26	3,02	0,13

investigated in ANOVA table (Table 2). Quadratic model was found the best to predict experimental results compared to other alternatives by representing highest R² (>0.95), and insignificant “lack of fit” (p<0.05).

Table 2. ANOVA table of BBD

Source	Sum of Squares	F-value	p-value
Model	36,91	38,14	< 0.0001
A-Sonication time	2,98	27,74	0,0012
B-Freezing temp.	0,0016	0,0146	0,9071
C-Drying temp.	3,34	31,05	0,0008
AB	8,25	76,70	< 0.0001
AC	0,3299	3,07	0,1233
BC	6,88	64,03	< 0.0001
A ²	14,86	138,17	< 0.0001
B ²	0,3162	2,94	0,1301
C ²	0,3064	2,85	0,1352
Residual	0,7527		
Lack of Fit error	0,5729	4,25	0,0980
Total	37,66		
Mean vs Total	770,49		
Linear vs Mean	6,32	0,8743	0,4795
2FI vs Linear	15,46	3,25	0,0685
Quadratic vs 2FI	15,12	46,89	< 0.0001
Cubic vs Quadratic	0,5729	4,25	0,0980

Table 3 Regression coefficients of the model

Parameter	Value
Constant	+6,10
A-Sonication time	+0,6106
B-Freezing temp.	-0,0140
C-Drying temp.	-0,6460
AB	-1,44
AC	-0,2872
BC	-1,31
A ²	+1,88
B ²	-0,2741
C ²	-0,2698

Therefore, developed mathematical model was found reliable to explain responses under the identified levels of parameters. For more safe prediction, diagnostic analyses were carried out as given in Figure 2 to see whether the predicted values could show angle of 45° with the experimental results at given run. Also, residuals were found in acceptable distance and deviations were lower than 1 as given in Leverage test (Fig 2).

C.V. %	4,87
R ²	0,9800
Adj R ²	0,9543
Pred R ²	0,7491
Adeq Precision	24,5760

After considering the quadratic model was safe and reliable, regression coefficients of the coded values were calculated as given in Table 2 and response graphs were evaluated (Fig 3).

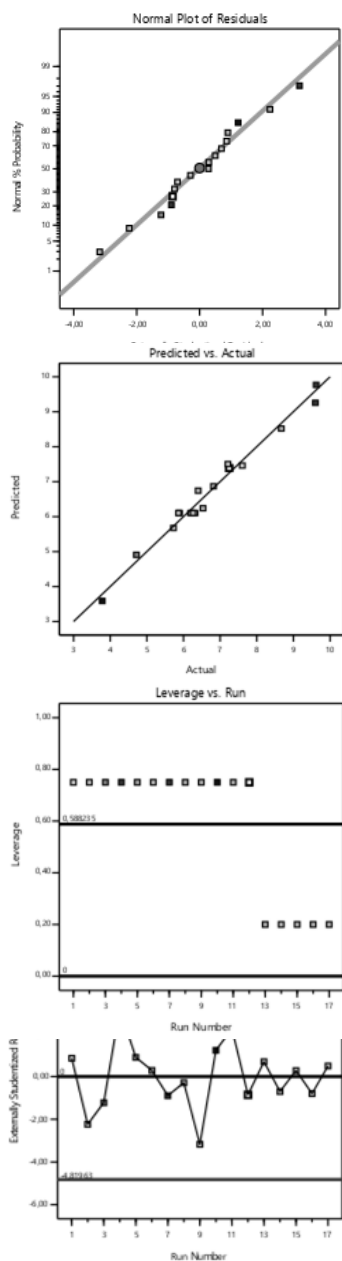


Figure 2. Diagnostic graphs

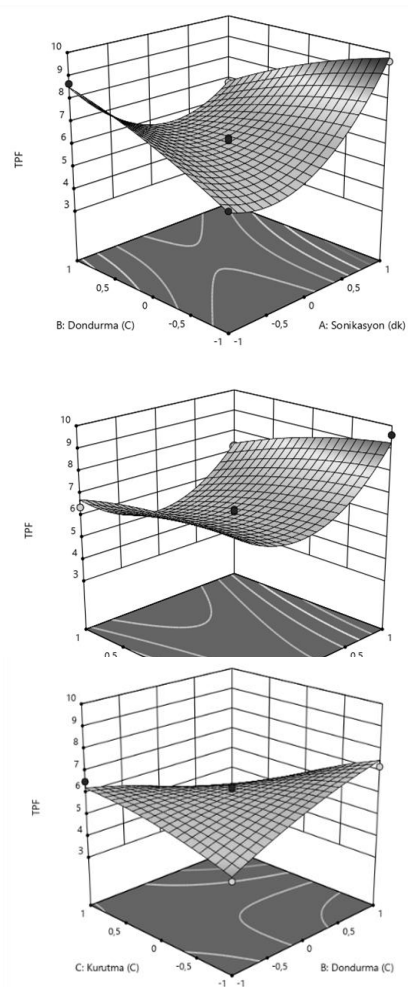


Figure 3. Surface graphs

From the Table 2, the significant parameters on total phenolic content were the linear effect of sonication time (A) and drying temperature (C), interactive effect of sonication time and freezing temperature (AB), sonication time and drying temperature (AC) and the quadratic effect of sonication time (A²) (p<0.05). The final equation of yield in terms of coded significant factors (p<0.05) was found as:

$$TPC = 6.10 + 0.6106A - 0.6460C - 1.44AB - 0.2872AC + 1.88A^2 \quad (3)$$

More specifically the major phenolic compounds in olive as oleuropein and hydroxytyrosol were investigated both in raw and processed olives. In this study, oleuropein and hydroxytyrosol content of raw olives were calculated as 15.39±1.70 mg/g DM and 0.544±0.06 mg/g DM respectively. In a olives variety Nocellera

del Belice these values were 11.63 ± 0.10 mg/g DM and 0.537 ± 0.002 mg/g DM; green California type 16.50 mg/g DM and 0.570 mg/g DM (Ambra et al. 2017). Slight difference between varieties were observable having similar reason with TPC as mentioned above. Bitterness content oleuropein is need to be degrade due to some ripening and processing methods including alkali, enzymatic, heating and non-thermal methods. As a non-thermal application high hydrostatic pressure was applied to raw Ayvalık and Gemlik variety olive samples and oleuropein content was reduced to 0.5185 - 1.910 mg/g DM while hydroxytyrosol content was increased up to two-fold (Tokuşoğlu et al. 2010). This phenomenon was expressed by oleuropein degradation and hydroxytyrosol formation. In a study on California type olive processing, final olives have oleuropein at 0.100 mg/g DM and hydroxytyrosol at 3.95 mg/g DM which is 7-fold increase in hydroxytyrosol content. Olives used in this study, were stored under anaerobic conditions in 8% NaCl brine for 4 months, before use. The process was continued for 3 days with 0.5 M NaOH. During the alkali application, water addition and aeration processes were carried out. When the pH reaches 8.00 , (5 g/l) ferrous gluconate solution was added, and air was bubbled for another 24 h. Then analyzes were carried out.

On the other hand, due to process severity and variety hydroxytyrosol content was increased and then decreased due to degradation or removal. In a Spanish style table olive processing the hydroxytyrosol content of Nocellera del Belice decreased with processing steps. In this study, olives were kept in aqueous NaOH solution (2.9 baume degree) at room temperature for 12 hours. Then, olives were washed three times with water. Afterwards, stored in polyethylene barrels containing 7% salt. Seven samplings were performed during the process: time 0 (raw olives), after 12 h of NaOH processing, after 4 and 8 days and 1, 2 and 7 months from the beginning of the fermentation process. (Ambra et al. 2017, Marsilio et al. 2001).

In our study the combination of sonication, freezing and drying dramatically effected the oleuropein and hydroxytyrosol content at various level. For the center point, which was 20 min sonication, freezing at -30°C and drying at 60°C the oleuropein and the hydroxytyrosol content were found as 5.84 ± 2.26 mg/g DM and 0.2 ± 0.04 mg/g DM respectively. However, considering all experiments the oleuropein content varies between 0.12 to 10.14 mg/g DM and the hydroxytyrosol content was found between 0.13 to 32.71 mg/g DM. This situation hinders to evaluate the effect of parameters on given phenolic substances. In terms of response surface modelling, none of the model fit to explain the effects of each parameter on oleuropein and hydroxytyrosol level. Negative value at predicted R^2 was achieved for oleuropein prediction while only linear model found suitable for hydroxytyrosol at predicted R^2 at 0.17 with very important lack of fit value ($p < 0.0001$). Therefore, only experimental data were collected to identify the level of each phenolics, further investigations were carried out using the TPC values of experiments. On the other hand, considering the results of previous researchers, the final product developed in this study has an appropriate level of oleuropein, but the content of hydroxytyrosol was increased by formation or reduced due to removal or degradation in some cases caused by sonication, freeze-thaw, and heat treatment. For instance, ultrasound application is a technology applied in extraction processes as mentioned before, and there are many studies show that the transition of the active compound to the solvent medium is accelerated depending on the ultrasound duration. In a study on phenolic removal of olive fruit, the sonication was found more effective than hot water application by removing almost all oleuropein (16.563 ± 1.720 mg/g DM) while only half of the oleuropein removed (9.208 ± 0.317 mg/g DM) in hot water treatment. However, hydroxytyrosol content of the final product was found similar for all treatments. In addition, probe-type high-energy ultrasound represented higher efficiency in phenolic removal compared to bath application (Jerman et al. 2010, Deng et al. 2017). In another study of phenolic

extraction from olive leaves, several drying temperatures and sonication were applied. It was figured out that sonication accelerates phenolic transition from matrix to the solution (Khemakhem *et al.* 2017). Similarly, in obtaining oleuropein from the olive leaf matrix, sonication was found to be more effective than traditional extraction (Ahmad-Qasem *et al.* 2013).

Freezing and thawing is a complex phenomenon in where physicochemical changes observed. In this study Gemlik variety olives were stored at +4°C cold storage and -18°C frozen storage for 7 to 35 days. Consequently, TPC and oleuropein decrease was observed for each storage while freeze-thaw caused higher decrease (Aydar, 2020). In another study frozen storage at -18°C and -25 °C for 90 days were applied to Gemlik variety olives. 27.35% and 31.74% reduction in oleuropein was calculated for -18°C and -25°C storage respectively (Kayguloğlu, 2018).

Heat treatment has dominant effect on TPC. In a study Gemlik and Ayvalık variety olive leaves were dried at various conditions by using various methods as conventional hot air, microwave, and infrared resulting in oleuropein content at 0.092-0.142 mg/g DM (Kara, 2013). Another study on olive leaves represented that both sonication and heat accelerate TPC and oleuropein removal from the leaf matrix (Khemakhem *et al.* 2017). In a Carolea cv variety olives were dried at 50°C and 70°C. TPC was calculated as 0.013 mg/g DM in raw olives, and it was reduced to 4.54 mg GAE/ g DM for 50°C and 11.38 mg GAE/g DM for 70°C drying. Additionally, oleuropein content was reduced from 4.161 mg/g to 0.002 mg/g DM and 0.005 mg/g DM respectively at 50°C and 70°C drying (Piscopo *et al.* 2014).

4. Conclusion

Physical debittering methods such as sonication, freezing-thawing and drying were used to overcome salt accumulation problem on the final product. Combination effect of parameters on the phenolic content was investigated using response surface methodology. TPC in raw olive samples was found 16.28±0.58 mg GAE/ g DM. Major phenolic components as oleuropein and hydroxytyrosol content of raw olives were calculated as 15.39±1.70

mg/g DM and 0.544±0.06 mg/g DM respectively. Quadratic model was found the best to predict TPC content in experimentally obtained samples. The linear effects of sonication time, drying temperature, interactive effect of freezing and drying temperatures and quadratic effect of sonication were defined as the most significant parameters on TPC. The combination of sonication, freezing and drying reduced the oleuropein content to 0.307-0.501 mg/g DM and hydroxytyrosol content to 0.135-0.202 mg/g DM regardless of the level of parameters ($p>0.05$). As a result, it has been demonstrated that sonication, freezing-thawing, and drying methods can achieve the desired level of TPC and oleuropein in olives. In future studies, sensory evaluations will be required in order to apply the findings to the industry and meet consumer expectations.

Acknowledgement

This article has been prepared by using the data produced This work was supported by TÜBİTAK Project (Project code: 120O310) We would like to thank Aydar Zeytincilik A.Ş. for supplying the olives used in the study.

5. References

- Ahmad-Qasem, M. H., Cánovas, J., Barrajon-Catalán, E., Micol, V., Cárcel, J. A., García-Pérez, J. V. 2013. Kinetic and compositional study of phenolic extraction from olive leaves (var. Serrana) by using power ultrasound. *Innovative Food Science and Emerging Technologies*, **17**, 120–129.
- Ambra, R., Natella, F., Bello, C., Lucchetti, S., Forte, V., Pastore, G. 2017. Phenolics fate in table olives (*Olea europaea* L. cv. Nocellara del Belice) debittered using the Spanish and Castelvetrano methods. *Food Research International*, **100**, 369–376.
- Aydar, A. Y., Bağdatlıoğlu, N., Köseoğlu O. 2017a. Determination the Effect of Ultrasound on Olive Oil Extraction and Optimization of Ultrasound-Assisted Extraction of Extra Virgin Olive Oil by Response Surface Methodology (RSM). *Grasas y Aceites. International Journal of Fats and Oils*, **63**(2) e189.
- Aydar, A. Y., Öncü Öner, T., Üçok, E. F. 2017b. Effects of Hydroxytyrosol on Human Health. *EC Nutrition*, **11**(October), 147–157.
- Aydar, A. Y. 2020. Quality Parameters and Drying Kinetics of Ultrasound Pretreated Fermented Black Table Olives. *Latin American Applied Research*, **50**(4), 271–276.
- Aydar, A. Y., Özçelik, M., Pazarlıoğlu, B. 2019.. The Effects of Storage of Gemlik Olives at Different Temperatures on Oleuropein Degradation, 3rd International Conference on Agriculture, Food, Veterinary and Pharmacy Sciences (ICAFOP) 16-18 April 2019, Trabzon, Turkey
- Aydar A. Y., Yılmaz T., Öncü Öner T. 2018. Methods for Reducing Bitterness of Table Olives, II. International University Industry Cooperation, R&D and Innovation Congress Manisa Celal Bayar University, 14-15 November 2018, Manisa, Turkey
- Aydar, A. Y., Yılmaz, T., Tepekule, H., Çapan, G., Obuz, E. 2016. 4th International Food RD Brokerage Event. 24 Mayıs 2016. İzmir, Turkey.
- Charoenprasert, S., Mitchell, A. 2012. Factors influencing phenolic compounds in table olives (*Olea europaea*). *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, **60**(29), 7081–7095.
- Danahaloğlu, H., Tekeli, Y., Göycincik, S., Yıldırım, F. 2018. Hatay'da Farklı Bölgelerde Yetiştirilen Zeytin Yapraklarının Antioksidan Özelliklerinin Belirlenmesi. *Karadeniz Fen Bilimleri Dergisi*, **8**(1), 77–86.
- Ebringerová, A., Hromádková, Z. 2010. An overview on the application of ultrasound in extraction, separation and purification of plant polysaccharides. *Central European Journal of Chemistry*, **8**(2), 243–257.
- Elksibi, I., Haddar, W., Ticha, M. Ben, Mhenni, M. F. 2014. Development and optimisation of a non conventional extraction process of natural dye from olive solid waste using response surface methodology (RSM). *Food Chemistry*, **161**, 345–352.
- Feng, H., Barbosa-Canovas, G. V., Weiss, J. 2010. *Ultrasound Technologies for Food and Bioprocessing*. Springer, 1-643.
- García, J. M., Yousfi, K., Mateos, R., Olmo, M., Cert, A. 2001. Reduction of oil bitterness by heating of olive (*Olea europaea*) fruits. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, **49**(9), 4231–4235.
- Habibi, M., Golmakani, M. T., Farahnaky, A., Mesbahi, G., Majzoobi, M. 2016. NaOH-free debittering of table olives using power ultrasound. *Food Chemistry*, **192**, 775–781.
- Habibi, M., Golmakani, M. T., Mesbahi, G., Majzoobi, M., Farahnaky, A. 2015. Ultrasound-accelerated debittering of olive fruits. *Innovative Food Science and Emerging Technologies*, 105–115.
- Heldman, Dennis R., Daryl B. Lund, Christina Sabliov, E. 2006. *Handbook of food engineering*. CRC Press, 427-471.
- Hromádková, Z., Kost'álová, Z., Ebringerová, A. 2008. Comparison of conventional and ultrasound-assisted extraction of phenolics-rich heteroxylans from wheat bran. *Ultrasonics Sonochemistry*, **15**(6), 1062–1068.
- İçier, F., Baysal, T., Taştan, Ö., Özkan, G. 2014. Microwave Drying Of Black Olive Slices : Effects On Total Phenolic Contents And Colour. *Gıda*, **39**(6), 323–330.
- Kara, S. 2013. Farklı Kurutma Yöntemlerinin Zeytin Yaprğındaki Fenolik Madde Dağılımına Ve Antioksidan Kapasitesine Etkisinin Araştırılması, (Yüksek Lisans Tezi), T.C. Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Balıkesir, 57.
- Kardos, N., Luche, J. 2001. Sonochemistry of carbohydrate compounds. *Carbohydrate Research*, **332**(2), 115–131.
- Kayguloğlu, A. 2018. Sofralık Siyah Zeytin Kalitesi Üzerine Acılık Giderme İşlemlerinin Etkisi, (Doktora Tezi), T.C. Bursa Uludağ Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Bursa, 163.

- Khemakhem, I., Ahmad-Qasem, M. H., Catalán, E. B., Micol, V., García-Pérez, J. V., Ayadi, M. A., Bouaziz, M. 2017. Kinetic improvement of olive leaves' bioactive compounds extraction by using power ultrasound in a wide temperature range. *Ultrasonics Sonochemistry*, **34**, 466–473.
- Mahdhaoui, B. Mechlouch, R.F., Mahjoubi, A., Karim Zahafi, K., Ben Brahim, A. 2013. Mathematical model on thin layer drying of olive fruit (*Olea europaea* L. *Journal of Agricultural Technology* , **9(5)**, 1097-1110.
- Marsilio, V., Campestre, C., Lanza, B. 2001. Phenolic compounds change during California-style ripe olive processing. *Food Chemistry*, **74(1)**, 55–60.
- Mason, T. 1996. The uses of ultrasound in food technology. *Ultrasonics Sonochemistry*, **3(3)**, S253–S260.
- Mason, T. J., Lorimer, J. P. 2002. Applied Sonochemistry: The Uses of Power Ultrasound in Chemistry and Processing, Wiley, 225-266.
- Mei, L., Zhen-Chang, W., Hao-Jie, D., Li, C., Qing-Gang, X., Jing, L. 2009. Response surface optimization of polysaccharides extraction from Liriope roots and its modulatory effect on Sjogren syndrome. *International Journal of Biological Macromolecules*, **45(3)**, 284–288.
- Milić, P. S., Rajković, K. M., Stamenković, O. S., Veljković, V. B. 2013. Kinetic modeling and optimization of maceration and ultrasound-extraction of resinoid from the aerial parts of white lady's bedstraw (*Galium mollugo* L.). *Ultrasonics Sonochemistry*, **20(1)**, 525–534.
- Montgomery, D. C. 2000. Design and Analysis of Experiments, 5th Edition. John Wiley & Sons, New York, NY, 427-511.
- Myers, R. H., Montgomery, D. C., Anderson-Cook, C. 2009. Response Surface Methodology: Process and Product Optimization Using Designed Experiments . *Wiley Series in Probability and Statistics*, June 2015, 631-693.
- Piscopo, A., De Bruno, A., Zappia, A., Poiana, M. 2014. Antioxidant activity of dried green olives (*Carolea* cv.). *LWT - Food Science and Technology*, **58(1)**, 49–54.
- Prakash Maran, J., Manikandan, S. 2012. Response surface modeling and optimization of process parameters for aqueous extraction of pigments from prickly pear (*Opuntia ficus-indica*) fruit. *Dyes and Pigments*, **95**, 465–472.
- Singh, R. P., Heldman, D. 2013. Introduction to Food Engineering 5th Edition. Elsevier, 549-561.
- Tokuşoğlu, Ö., Alpas, H., Bozoğlu, F. 2010. High hydrostatic pressure effects on mold flora, citrinin mycotoxin, hydroxytyrosol, oleuropein phenolics and antioxidant activity of black table olives. *Innovative Food Science and Emerging Technologies*, **11(2)**, 250–258.
- Yousfi, K., Cayuela, J. a, García, J. M. 2008. Reduction of virgin olive oil bitterness by fruit cold storage. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, **56(21)**, 10085–10091.

Coğrafi Bilgi Sistemleri ve Bulanık Analitik Hiyerarşi Süreci ile Elektrikli Araç Şarj İstasyonu Yer Seçimi

Süleyman Sefa BİLGİLİOĞLU

¹Aksaray Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Harita Mühendisliği Bölümü, Aksaray.

Sorumlu Yazar e-posta: sefa.bilgilioglu@gmail.com ORCID ID: <http://orcid.org/0000-0002-0881-0396>

Geliş Tarihi: 21.10.2021

Kabul Tarihi: 18.01.2022

Öz

Çevre dostu araçların artmasıyla birlikte kentlerde kullanılan fosil yakıtlı araçların sebep olduğu hava ve gürültü kirliliği azalacak ve kentlerin sürdürülebilirliğini artacaktır. Bu yüzden, elektrikli araçların geleneksel fosil yakıtlı araçların yerini hızlı bir şekilde alması için gerekli altyapının tamamlanması oldukça önemlidir. Elektrikli araçların hızla yaygınlaşmamasına sebep olan en önemli altyapı eksikliklerinden birisi yeterli şarj istasyonunun bulunmamasıdır. Bu nedenle sürücülerin ve trafik ağının olumsuz yönde etkilenmemesi için kentlerde iyi planlanmış bir şarj istasyonunun kurulması gerekmektedir. Coğrafi Bilgi Sistemleri (CBS) tabanlı Çok Kriterli Karar Verme (ÇKKV) sistemleri uygun yer seçimi gibi problemlerin çözümünde etkin bir şekilde kullanılmaktadır. Bu çalışmada, Ankara ili genelinde CBS tabanlı ÇKKV yöntemleri kullanılarak yeni kurulacak elektrikli araç şarj istasyon yerleri için uygun yer seçiminin yapılması amaçlanmıştır. Bu amaçla en uygun yerlerin belirlenmesi için 9 veri katmanı kullanılmıştır. Bu kriterler; nüfus yoğunluğu, ana yollara yakınlık, eğitim, AVM'lere yakınlık, resmi kurumlar ve rekreasyon alanlarına yakınlık, arazi değeri, petrol istasyonlarına yakınlık, ulaşım istasyonlarına yakınlık ve otoparklara yakınlık olarak sıralanabilir. Çalışmada kullanılan değerlendirme kriterleri, bir ÇKKV yöntemi olan Bulanık Analitik Hiyerarşi Yöntemi (BAHP) ile ağırlıklandırılmış ve birleştirilerek uygun yer seçimi haritası üretilmiştir. Üretilen uygunluk haritasından yeni kurulacak elektrikli araç şarj istasyon için aday alanlar belirlenmiştir.

Anahtar kelimeler

Coğrafi Bilgi Sistemleri (CBS); Elektrikli Araç; Şarj İstasyonu; Bulanık Analitik Hiyerarşi Yöntemi (BAHP); Çok Kriterli Karar Verme (ÇKKV)

Site Selection for Electric Vehicle Charging Station with Geographic Information Systems and Fuzzy Analytical Hierarchy Process

Abstract

With the increase in environmentally friendly vehicles, air and noise pollution caused by fossil fuel vehicles used in cities will decrease and the sustainability of cities will increase. Therefore, it is essential to complete the necessary infrastructure for electric vehicles to replace traditional fossil fuel vehicles quickly. One of the most critical infrastructure deficiencies that cause electric vehicles not to become widespread is the lack of a suitable charging station network. For this reason, a well-planned charging station network should be set in cities so that drivers and the traffic network are not adversely affected. Geographic Information Systems (GIS) based Multi-Criteria Decision Making (MCDM) systems effectively solve problems such as choosing a suitable site. This study aims to select a suitable site for the new electric vehicle charging station using GIS-based MCDM methods throughout the province of Ankara. For this purpose, 9 data layers were used to determine the most suitable site. These criteria are; population density, proximity to main roads, slope, proximity to shopping malls, proximity to official institutions and recreation areas, land value, proximity to petrol stations, proximity to transportation stations, and proximity to parking lots. The evaluation criteria used in the study were weighted and combined with the Fuzzy Analytical Hierarchy Method (FAHP), which is an MCDM method, and a suitable site selection map was created. Candidate areas for the new electric vehicle charging stations were selected from the suitability map.

Keywords

Geographic Information Systems (GIS); Electric Vehicle; Charging station; Fuzzy Analytical Hierarchy Process (FAHP); Multi-Criteria Decision Making (MCDM)

1. Giriş

Günümüzde yaygın olarak kullanılan fosil yakıtlı ulaşım araçlarının neden olduğu hava kalitesinin bozulması, sera gazı emisyonları gibi birçok çevresel problem ve buna ek olarak meydana gelen gürültü kirliliği şehir hayatını ciddi ölçüde olumsuz yönde etkilemektedir. Ayrıca fosil yakıt kullanımı, çevre sorunlarının yanında halk sağlığını da önemli ölçüde etkilemektedir (Bakogiannis vd. 2019, Bouguerra ve Layeb 2019). Bu nedenle, şehirlerin sürdürülebilirliğini artırabilmek ve daha yaşanabilir bir gelecek için ulaşım da çevre dostu enerji kaynağı olan elektrik enerjisine geçiş amacıyla strateji ve politikalar benimsenmiştir. Fosil yakıtlı geleneksel ulaşım araçların yerine elektrikli araçların kullanımı ile birlikte hava kalitesi artacak, iklim değişikliğinin sebeplerinden biri olan karbondioksit emisyonu azalacak ve bununla beraber gürültü kirliliği ve halk sağlığı ile ilgili riskler düşecektir (He ve ark. 2013). Ayrıca günümüzdeki en önemli problemlerden biri olan küresel ısınmada da %10 ila %24'lük bir potansiyel düşüşün olacağı ortaya konulmuştur (Hawkins vd. 2013). Bu sebeplerden ötürü devlet destekli politikalar ile elektrikli araçların sayısı her geçen gün hızla artmaktadır.

Elektrikli araçların, fosil yakıtlı ulaşım araçlarına göre en önemli dezavantajları olarak uzun şarj süresi, yetersiz pil kapasitesi, yetersiz altyapı, daha pahalı ve daha kısa menzile sahip olmaları (şarj istasyonu vb.) sayılabilir (Thiel vd. 2012). Enerji ve güç sistemleri alanında çalışan araştırmacılar ve uzmanların bu problemlerin çözümüne yönelik çalışmaları sayesinde elektrikli araçların gelişimi hızlı bir şekilde ilerlemektedir. Elektrikli araçların daha yaygın bir şekilde kullanılabilmesini sağlamak için bu problemlerin çözülmesi oldukça önemlidir. Menzil, şarj süresi ve eksik altyapı problemlerinin çözümüne katkı sağlayacak önemli kriterlerden birisi de şarj istasyonlarının yaygınlaştırılmasıdır (Huang ve diğerleri, 2019). Düzensiz bir şekilde uygun olmayan alanlara kurulacak şarj istasyonları elektrikli araç kullanıcılarını ve trafik ağlarını olumsuz yönde etkileyeceğinden şarj istasyonlarının yer seçimi önemli bir konudur (Liu, Wen ve Ledwich 2013).

Elektrikli araç şarj istasyonu için uygun yer seçimi, birçok ekonomik, sosyal, çevresel ve kültürel kriterin dikkate alınmasını ve büyük miktarda mekânsal verinin işlenmesini gerektirmektedir (Erbaş vd. 2018, Güler ve Yomralıoğlu 2020a, Kaya vd. 2020). Buna ek olarak kriterlerin uygun yer seçimindeki önem dereceleri de birbirinden farklıdır. Geleneksel yöntemler ile bu ve benzeri yer seçimi çalışmaları oldukça zor ve zaman alıcı bir iştir (Sadek vd. 2006, Güler ve Yomralıoğlu 2020b, Feng vd. 2021). Çok kriterli karar verme (ÇKKV) modelleri, literatürde birçok farklı bölgede kentsel ve bölgesel planlama, arazi uygunluk, afet duyarlılık/tehlike/risk bölgeleme ve yer seçimi gibi birçok farklı çalışmada uygulanmış ve başarılı sonuçlar elde edilmiştir (Orhan vd. 2020, Bilgilioğlu vd. 2021). Uygun yer seçimi süreçleri de mekânsal analizler gerektiren çalışmalardır. Mekansal karar problemlerinin çözümünde hızla gelişen Coğrafi Bilgi Sistemi (CBS) ile ÇKKV modellerinin entegrasyonunun kullanılması uygun bir yöntemdir. CBS tabanlı ÇKKV yaklaşımı uygun yer seçimi kararlarının verilmesinde, karar vericilere, problemin daha iyi anlaşılması, karşılaşılabilecek risklerin belirlenmesi ve sonuçların yorumlanması aşamalarında önemli katkılar sağlamaktadır (Chen vd. 2001). CBS tabanlı ÇKKV yaklaşımı literatürde; güneş enerjisi santrali için uygun bölgelerin (Tercan vd. 2020), tarımsal ürünler için yetiştirmeye uygun alanların (Orhan 2021; Bilgilioğlu 2021), potansiyel kentsel ve kimyasal atık tesislerinin yer seçiminin (Uyan ve Yalpır 2016; Bilgilioğlu vd 2021) belirlenmesi gibi çok sayıda yer seçimi uygulamasında kullanılmıştır. Ayrıca elektrikli araç şarj istasyonu uygun yer seçimi çalışmaları incelendiğinde de ÇKKV modellerinin sıklıkla tercih edildiği görülmektedir (Erbaş vd. 2018, Zhou vd. 2020, Güler ve Yomralıoğlu 2020ab, Kaya vd. 2020, Ghosh vd. 2021, Karolemeas vd. 2021). Literatürde farklı bölgelere ait birçok çalışma bulunmasına rağmen Türkiye'nin başkenti olan Ankara ili genelinde herhangi bir çalışma bulunmamaktadır.

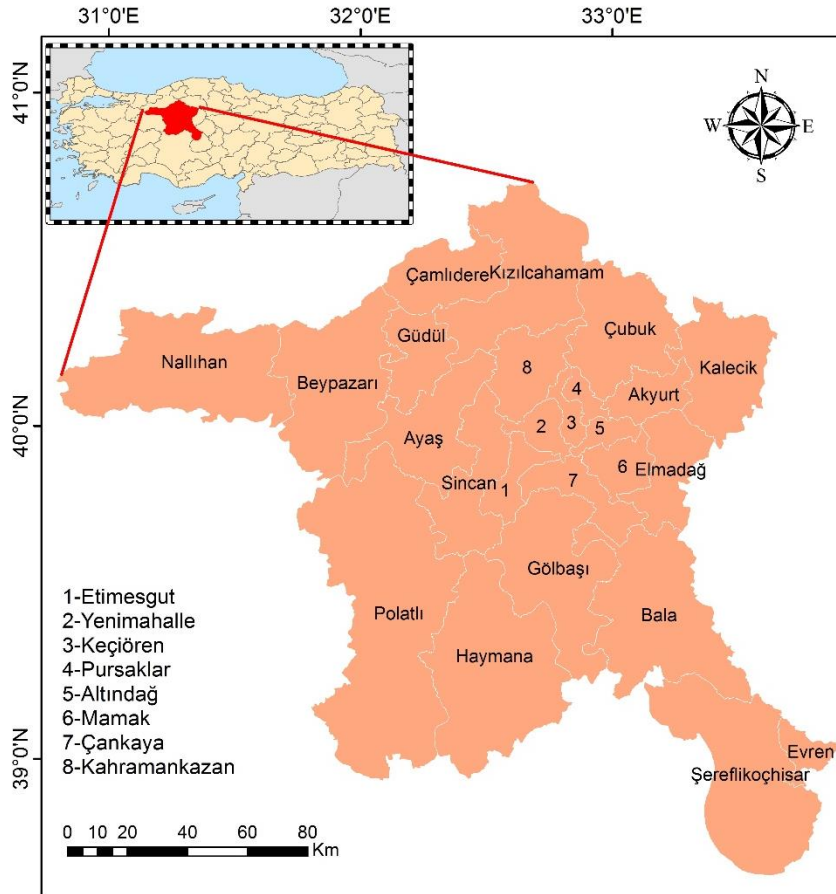
Bu çalışmada Ankara ilinde yeni potansiyel elektrikli araç şarj istasyonu yerlerinin belirlenmesi için karar vericilerin kullanımına yönelik bilimsel bir metodoloji sunulmaktadır. Bu kapsamda, CBS

tabanlı ÇKKV modellerinden Bulanık Analitik Hiyerarşi Süreci (BAHP) kullanılarak elektrikli araç şarj istasyonu kurulabilecek en uygun alanları tespit etmeye yönelik bir model geliştirilmiştir. Bu bağlamda, değerlendirmeye alınan dokuz kriter, bu sektörde çalışan uzmanlar ile literatürdeki ilgili çalışmalar dikkate alınarak belirlenmiş, BAHP kullanılarak kriterler ağırlıklandırılmış ve yeni potansiyel elektrikli araç şarj istasyonu yerleri belirlenmiştir.

2. Çalışma Alanı

Türkiye'nin başkenti ve ülkenin ikinci en büyük şehri olan Ankara'nın yüzölçümü yaklaşık 25.437 km² dir. 32° 52' doğu enlemleri ve 39° 52' 30'' kuzey boylamları arasında bulunan ilin ortalama yüksekliği 938 m'dir. 2020 yılı nüfus sayımına göre il 5.663.322 nüfusa sahiptir. Akyurt, Altındağ,

Ayaş, Bala, Beypazarı, Çamlıdere, Çankaya, Çubuk, Elmadağ, Etimesgut, Evren, Gölbaşı, Gündül, Haymana, Kahramankazan, Kalecik, Keçiören, Kızılcahamam, Mamak, Nallıhan, Polatlı, Pursaklar, Sincan, Şereflikoçhisar ve Yenimahalle olmak üzere toplam 25 adet ilçe bulunmaktadır (Şekil 1). Türkiye İstatistik Kurumu (TÜİK)'na göre Türkiye'de bulunan 24.144.857 taşıtın 1.585.485'ü Ankara ilinde bulunmaktadır ve bu sayı ile Türkiye'de en çok taşıt olan 2. ildir (Int Kyn. 1). İldeki mevcut toplam elektrikli araç şarj istasyonu 69 ve bu istasyonlarda bulunan toplam slot sayısı 178'dir (Int Kyn. 2, 3, 4). Aynı anda sadece 178 tane araç şarj olabileceği düşünüldüğünde bu sayı Türkiye'de hem nüfus hem de araç sayısı bakımından ikinci sırada olan Ankara ili için oldukça yetersiz olduğu düşünülmektedir.



Şekil 1. Çalışma alanı haritası.

3. Materyal Yöntem

Bu çalışmada Ankara ilinde yeni potansiyel elektrikli araç şarj istasyonu yerlerinin belirlenmesi amacıyla üç temel adımdan oluşan bir metodoloji

kullanılmıştır. Bu adımlardan ilki, çalışmada uygun yer seçiminde etkili olacağı düşünülen kriterlerin belirlenmesi ve veri tabanının oluşturulmasıdır. İkinci adım BAHP yöntemi ile her bir tercih kriterine ait ağırlıkların belirlenmesidir. Son aşama

ise elektrikli araç şarj istasyonu için uygunluk haritasının oluşturulmasıdır. Çalışmada kullanılan kriterler literatür çalışmaları ve alanında uzman kişilerin görüşleri dikkate alınarak belirlenmiştir.

3.1 Kullanılan Kriterler

Nüfus yoğunluğu (K1)

Nüfus yoğunluğu her bir birim alan içerisinde yaşayan insan sayısını ifade etmektedir. Yoğunluğun fazla olduğu yerler daha kalabalık olduğundan bu bölgelerde daha fazla insan aktivitesi olacak ve ulaşım ihtiyacı da buna paralel olarak artacaktır (Güler ve Yomralıoğlu 2020a, Ghosh vd. 2021). Dolayısı ile elektrikli araç şarj istasyonlarının yer seçiminde nüfus yoğunluğu önemli bir kriterdir. Bu çalışmada TÜİK'in güncel nüfus verileri kullanılmıştır (Şekil 2a).

Ana yollara yakınlık (K2)

Elektrikli araçların ulaşım için kullandığı yollar şarj istasyonu yer seçiminde kritik öneme sahiptir (Erbaş vd. 2018, Kaya vd. 2020, Karolemeas vd. 2021). Elektrikli araç şarj istasyonlarının, insanların ulaşımında en yoğun olarak kullandığı ulaşım hareketliliğinin yüksek olduğu ana yollara yakın olması tercih edilmektedir. Bu çalışmada ana yollar 1/100.000 ölçekli çevre düzeni planından sayısallaştırılarak elde edilmiştir (Şekil 2b).

Eğim (K3)

Eğim, elektrikli araç şarj istasyonu fizibilite çalışmalarında, inşaatında, işletmesinde ve bakımında ekonomik açıdan önemli bir etken olup yer seçimi çalışmalarında kullanılmaktadır (Erbaş vd. 2018, Güler ve Yomralıoğlu 2020ab, Kaya vd. 2020). Yer seçimi çalışmalarında, eğimin yüksek olduğu alanlarda inşaat ve işletme maliyetleri artacağından daha az eğime sahip veya düz alanlar şarj istasyonları için daha uygun alanlar olacaktır. Bu çalışmada eğim kriteri için kaynak veri olarak 12.5 m çözünürlüğe sahip ALOS PALSAR sayısal yükseklik modeli kullanılmıştır (Şekil 2c).

Alışveriş merkezlerine yakınlık (K4)

Alışveriş merkezleri (AVM) özellikle son 20 yılda sosyal ve ekonomik hayatın en önemli parçası haline gelmiş ve insan aktivitesinin yoğun olduğu

alanlardır. Elektrikli araç şarj istasyonlarının gündelik hayatın önemli bir parçası haline gelen AVM'lere yakın olması tercih edilmektedir (Güler ve Yomralıoğlu 2020 a, b). Bu çalışmada kullanılan AVM'ler Ankara Büyükşehir Belediyesi ve ilçe belediyelerine ait kent bilgi sistemlerinden elde edilmiştir. (Şekil 2d).

Resmi kurumlar ve rekreasyon alanlarına yakınlık (K5)

Yeşil alanlar, sağlık merkezleri, eğitim kurumları ve kamu binaları insanların hem iş hayatları hem de sosyal ve kültürel yaşamlarında en fazla vakit geçirdikleri alanlardır. Elektrikli araç şarj istasyonlarının da insan hareketliliğinin çok olduğu bu merkezlere yakın olması tercih edilmektedir (Ghosh vd. 2021, Karolemeas vd. 2021) (Şekil 2e). Bu çalışmada resmi kurumlar ve rekreasyon alanları Ankara Büyükşehir Belediyesi ve ilçe belediyelerine ait kent bilgi sistemlerinden elde edilmiştir.

Arazi değeri (K6)

Arazi değeri, elektrikli araç şarj istasyonu yer seçiminde yapım maliyetlerini etkilemesi sebebiyle dikkate alınan ekonomik bir kriterdir (Erbaş vd. 2018, Güler ve Yomralıoğlu 2020a). Arazi değerleri, Gelir İdaresi Başkanlığı tarafından yayınlanan arsa ve arazi metrekaresi birim fiyatlarından elde edilmiştir. Çalışma bölgesindeki arazi değerleri çok değişkenlik göstermekte olup arsa değeri düşük olan bölgeler şarj istasyonu için daha uygun olacaktır (Şekil 2f).

Petrol istasyonlarına yakınlık (K7)

Fosil yakıtlı araçlar için istasyon gereksinimleri elektrikli araçlara göre farklı olsa da mevcut benzin istasyonlarının sık kullanılan trafik rotalarına göre konumlandırılması ve insan alışkanlıkları gibi sebeplerden ötürü bu lokasyonlar elektrikli araç şarj istasyonları için de uygun yerler olarak değerlendirilmektedir (Erbaş vd. 2018, Kaya vd. 2020, Karolemeas vd. 2021, Ghosh vd. 2021) (Şekil 2g). Bu çalışmada petrol istasyonları Ankara Büyükşehir Belediyesi ve ilçe belediyelerine ait kent bilgi sistemlerinden elde edilmiştir.

Ulaşım istasyonlarına yakınlık (K8)

Şehrin farklı bölgelerini birbirine bağlayan ulaşım istasyonlarına yakın bölgelerde kurulacak olan elektrikli araç şarj istasyonları, araç sahiplerinin, elektrikli araç şarj süresi boyunca toplu taşıma hizmetlerinden yararlanmasına imkan vererek ulaşım ihtiyaçlarını sağlayacak olması sebebiyle istasyonların yer seçiminde kullanılan önemli bir kriterdir (Erbaş vd. 2018, Güler ve Yomralıoğlu 2020a, Karolemas vd. 2021) (Şekil 2h). Bu çalışmada ulaşım istasyonları Ankara ulaşım bilgi sisteminden elde edilmiştir.

Otoparklara yakınlık (K9)

Araç sayısının çok fazla olduğu Ankara gibi şehirlerdeki çoğu araç sahibinin hem barındıkları konutlarda hem de iş yerlerinde kendilerine ait özel otoparkı bulunmamakta ve araçlarını özel veya kamu otoparklarına park etmektedirler. Ayrıca elektrikli araçların mevcut şarj sürelerinin uzun sürdüğü düşünüldüğünde otoparklara yakınlık uygun yer seçiminde kullanılan bir diğer önemli kriterdir (Güler ve Yomralıoğlu 2020ab) (Şekil 2i). Bu çalışmada otoparklar Ankara Büyükşehir Belediyesi ve ilçe belediyelerine ait kent bilgi sistemlerinden elde edilmiştir.

3.2 Bulanık AHP

Karar verme problemlerinde, aynı anda birden fazla kriterin değerlendirilerek en iyi kararın mümkün olduğu kadar hızlı ve kolay alınabilmesine olanak sağlayan araç ÇKKV modelleridir. Bu çalışmadaki temel amaç Ankara ilinde yeni kurulacak elektrikli araç şarj istasyonları için en uygun yerleri bir ÇKKV modeli ile tespit etmektir. Bu amaç doğrultusunda bir ÇKKV modeli olan Bulanık Analitik Hiyerarşi Yöntemi (BAHP) kullanılmıştır.

İlk olarak Zadeh (1965) tarafından ortaya atılan bulanık küme teorisi, üyelik fonksiyonlarının derecelendirilmesine olanak sağlamaktadır. Yöntemin ana amacı dilsel değişkenleri matematiksel olarak formüle etmektir (Zadeh, 1971). Uzmanlardan alınan dilsel değişkenler, klasik küme teorisine göre sayısal olarak ifade edilememektedir ve bu teoriye dayanan AHP gibi

yöntemler insan düşünme tarzını yansıtamamaktadır. Bu problemleri çözmek için AHP ve bulanık mantık teorisi birleştirilerek BAHP ortaya çıkmıştır.

Bu çalışmada, ÇKKV problemlerin çözümünde Chang (1996) tarafından geliştirilen ve yer seçimi çalışmalarında da sıklıkla tercih edilen mertebe analiz yöntemi kullanılmıştır. Yöntemin detaylı işlem adımları aşağıda verilmiştir;

$X = (x_1, x_2, \dots, x_n)$ obje kümesi ve $U = (u_1, u_2, \dots, u_n)$ amaç kümesi olarak tanımlanır. Daha sonra her bir obje alınır ve her bir mertebe analizi (g_i) uygulanır ve aşağıda gösterildiği gibi her bir obje için m mertebe analiz değeri elde edilir.

$$M_{(g_i)}^1, M_{(g_i)}^2, \dots, M_{(g_i)}^m \quad i = 1, 2, \dots, n$$

Bir üçgensel bulanık sayı, en az olası değer (l), en olası değer (m), en geniş olası değer (u) parametreleri ile (l, m, u) şeklinde ifade edilir.

Aşama 1: i . objeye göre bulanık sentetik mertebe değeri (1) nolu eşitlik ile tanımlanır.

$$S_i = \sum_{j=1}^m M_{g_i}^j \times \left[\sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^m M_{g_i}^j \right]^{-1} \quad (1)$$

Daha sonra (2) no'lu eşitlik ile oluşturulan vektör ile ilk aşama tamamlanır.

$$\left[\sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^m M_{g_i}^j \right]^{-1} = \left(\frac{1}{\sum_{i=1}^n u_i}, \frac{1}{\sum_{i=1}^n m_i}, \frac{1}{\sum_{i=1}^n l_i} \right)$$

(2)

Aşama 2: $M_2 = (l_2, m_2, u_2) \geq M_1 = (l_1, m_1, u_1)$ ifadesinin olasılık (3) no'lu eşitlik ile belirlenir.

$$V(M_2 \geq M_1) = hgt(M_2 \cap M_1) = \mu_{M_2}(d)$$

$$= \left\{ \begin{array}{ll} 1 & \text{if } m_2 \geq m_1 \\ 0 & \text{if } l_1 \geq u_2 \\ \frac{l_1 - u_2}{(m_2 - u_2) - (m_1 - l_1)} & \text{otherwise} \end{array} \right\} \quad (3)$$

Aşama 3: Bir konveks bulanık sayı M 'nin, k konveks bulanık sayıdan M_i ($i = 1, 2, \dots, k$) daha büyük olması için olasılık derecesi (4) no'lu eşitlik ile hesaplanır.

$$V(M \geq M_1, M_2, \dots, M_k) \\ = V[(M \geq M_1) \text{ and } (M \geq M_2) \text{ and } \dots \text{ and } (M \geq M_k)] \\ = \min V(M \geq M_i) \\ i = 1, 2, \dots, k \quad (4)$$

$k = 1, 2, \dots, n$ ve $k \neq 1$ olmak üzere $d'(A_i) = \min V(S_i \geq S_k)$ olarak farz edilir ve ağırlık vektörü (5) no'lu eşitlik ile hesaplanır.

$$W' = (d'(A_1), d'(A_2), \dots, d'(A_n))^T \quad (5)$$

Çizelge 1. İkili karşılaştırma matrisi.

Kriterler	K1	K2	K3	K4	K5	K6	K7	K8	K9
K1	(1,1,1)	(1/5,1/3,1)	(3,5,7)	(1/5,1/3,1)	(1,1,1)	(1/5,1/3,1)	(1/5,1/3,1)	(1,3,5)	(1,3,5)
K2	(1,3,5)	(1,1,1)	(5,7,9)	(1,3,5)	(3,5,7)	(1,3,5)	(1,1,1)	(5,7,9)	(3,5,7)
K3	(1/7,1/5,1/3)	(1/9,1/7,1/5)	(1,1,1)	(1/7,1/5,1/3)	(1/5,1/3,1)	(1/7,1/5,1/3)	(1/7,1/5,1/3)	(1/5,1/3,1)	(1/5,1/3,1)
K4	(1,3,5)	(1/5,1/3,1)	(3,5,7)	(1,1,1)	(1,3,5)	(1,1,1)	(1/5,1/3,1)	(3,5,7)	(1,3,5)
K5	(1,1,1)	(1/7,1/5,1/3)	(1,3,5)	(1/5,1/3,1)	(1,1,1)	(1/5,1/3,1)	(1/5,1/3,1)	(1/5,1/3,1)	(1,3,5)
K6	(1,3,5)	(1/5,1/3,1)	(3,5,7)	(1,1,1)	(1,3,5)	(1,1,1)	(1/5,1/3,1)	(3,5,7)	(1,3,5)
K7	(1,3,5)	(1,1,1)	(3,5,7)	(1,3,5)	(1,3,5)	(1,3,5)	(1,1,1)	(1,3,5)	(3,5,7)
K8	(1/5,1/3,1)	(1/9,1/7,1/5)	(1,3,5)	(1/7,1/5,1/3)	(1,3,5)	(1/7,1/5,1/3)	(1/5,1/3,1)	(1,1,1)	(1/5,1/3,1)
K9	(1/5,1/3,1)	(1/7,1/5,1/3)	(1,3,5)	(1/5,1/3,1)	(1/5,1/3,1)	(1/5,1/3,1)	(1/7,1/5,1/3)	(1,3,5)	(1,1,1)

İkili karşılaştırma matrisi, konusunda uzman kişilerle yapılan görüşmeler ve literatür çalışması ile oluşturulmuştur. Kriterler için oluşturulan ikili karşılaştırmaların tutarlı olup olmadığını anlaşılabilmesi için tutarlılık analizi yapılmış ve hesaplamalar sonucu; Tutarlılık oranı (TO) = 0.0287 olarak hesaplanmıştır. Elde edilen TO değeri 0.10'dan küçük olduğu için yapılan karşılaştırmaların tutarlı olduğu anlaşılmıştır. BAHF ile hesaplanan kriter ağırlıkları Çizelge 2'de gösterilmiştir.

Kriter ağırlıkları, uygun yer seçimi aşamasında bu kriterlerin görece önem derecelerini göstermektedir. Bu kapsamda ana yollara yakınlık, petrol istasyonlarına yakınlık ve arazi değeri kriterlerinin elektrikli araç şarj istasyon yer seçiminde daha fazla etkili olduğu, eğim ve Resmi kurumlar ve rekreasyon alanlarına yakınlık

$A_i = (1, 2, \dots, n)$ ve A_i , n tane bileşenlidir.

Aşama 4: Normalize edilen ağırlık vektörünün belirlenmesinde (6) no'lu eşitlik kullanılarak normalizasyon işlemi gerçekleştirilir. Burada hesaplanan W değeri bulanık olmayan bir sayıdır.

$$W = (d(A_1), d(A_2), \dots, d(A_n))^T \quad (6)$$

4. Bulgular ve Tartışma

Elektrikli araç şarj istasyonları uygun yer seçimi için belirlenen kriter ağırlıklarının BAHF ile hesaplanması için ikili karşılaştırma matrisi oluşturulmuştur. Kriterlere ait oluşturulan ikili karşılaştırma matrisi Çizelge 1'de sunulmuştur.

kriterlerinin ise daha az etkili olduğu tespit edilmiştir.

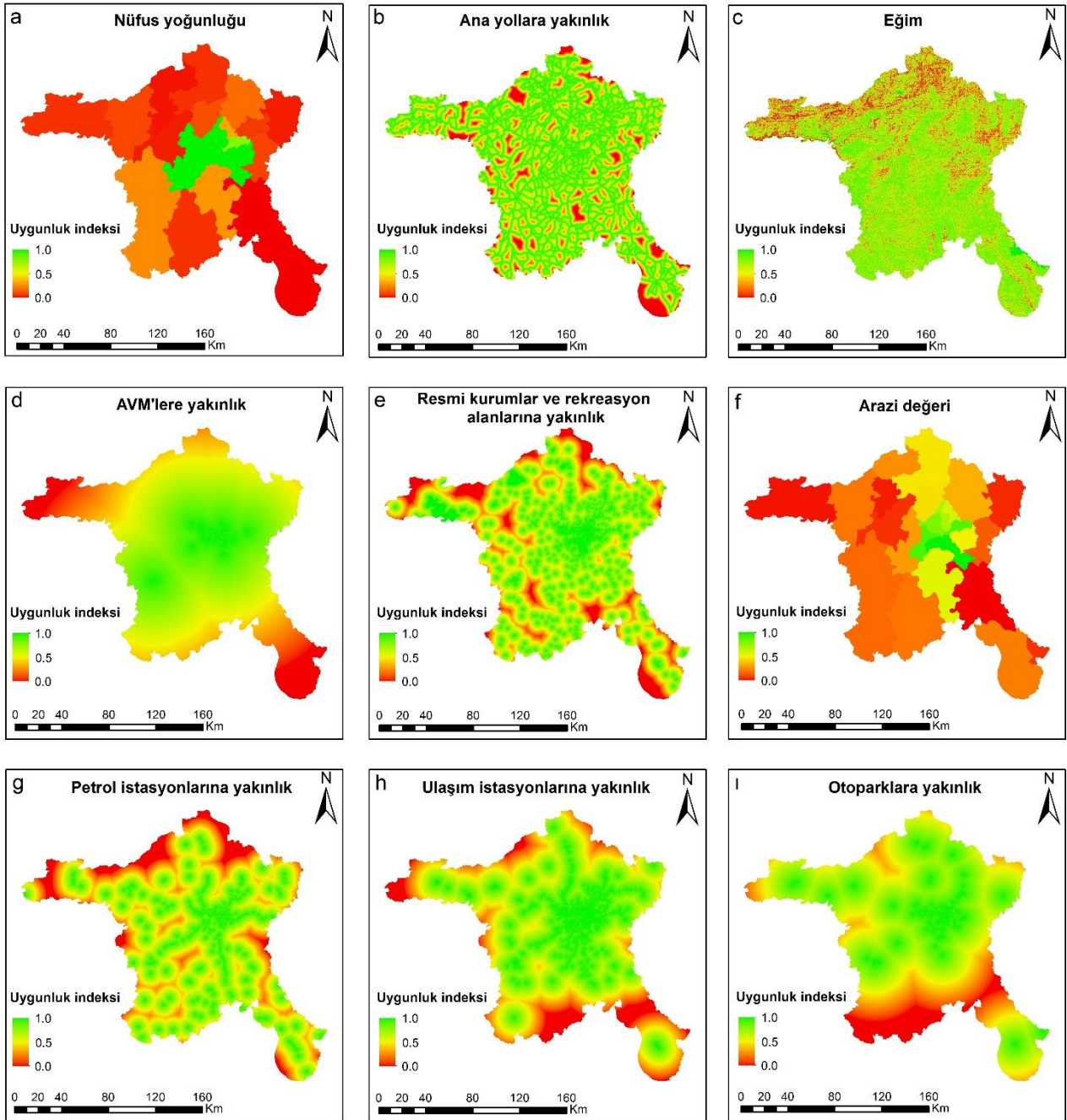
Çizelge 2. Kriter ağırlıkları.

Kriterler	Ağırlıklar
Nüfus yoğunluğu (K1)	0.105
Ana yollara yakınlık (K2)	0.183
Eğim (K3)	0.028
AVM'lere yakınlık (K4)	0.139
Resmi kurumlar ve rekreasyon alanlarına yakınlık (K5)	0.076
Arazi değeri (K6)	0.155
Petrol istasyonlarına yakınlık (K7)	0.165
Ulaşım istasyonlarına yakınlık (K8)	0.073
Otoparklara yakınlık (K9)	0.077

Farklı kaynaklardan toplanan tüm veriler, UTM (36-3) projeksiyon koordinat sisteminde 20 m piksel boyutunda raster verilere dönüştürülmüştür. Farklı değerlere sahip kriterler karşılaştırılabilmesi için "0-1" aralığında normalize edilmişlerdir. Uygunluk indeksinin "0"

olması o bölgelerin çok az uygun, "1" olması ise o bölgelerin çok yüksek uygun olduğunu

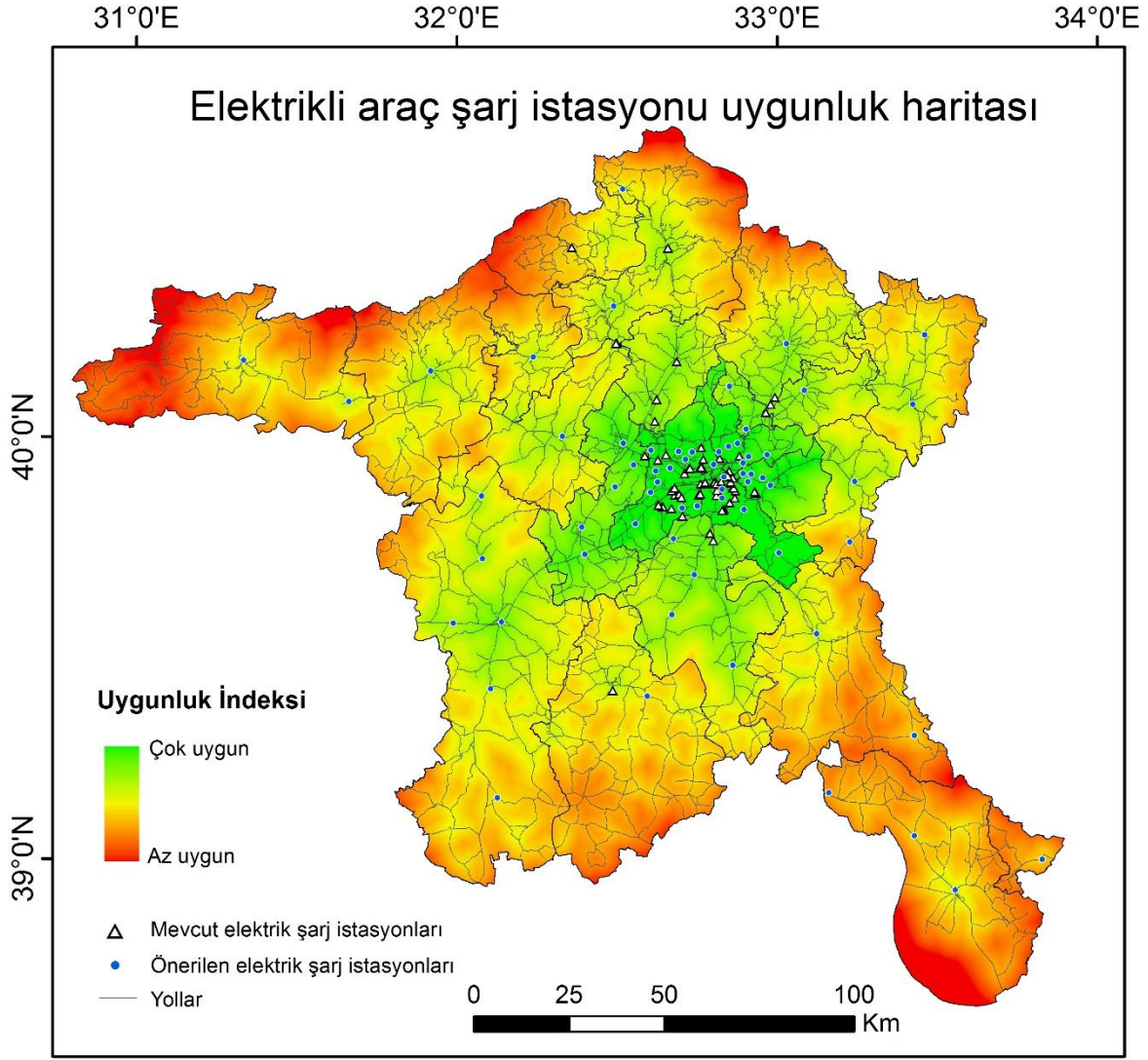
göstermektedir. Kriterlere ait haritalar Şekil 2'de gösterilmiştir.



Şekil 2. Uygun yer seçimi için kullanılan kriterler (a: nüfus yoğunluğu, b: ana yollara yakınlık, c: eğim, d: AVM'lere yakınlık, e: resmi kurumlar ve rekreasyon alanlarına yakınlık, f: arazi değeri, g: petrol istasyonlarına yakınlık, h: ulaşım istasyonlarına yakınlık, i: otoparklara yakınlık).

Elde edildikten sonra normalize edilen dokuz kriter, Çizelge 2'de verilen ağırlık değerleri dikkate alınarak ArcGIS yazılımında ağırlıklı lineer toplam

(weighted linear combination) bindirme analizi kullanılarak birleştirilmiş ve Şekil 3'de gösterilen uygunluk haritası üretilmiştir.



Şekil 3. Elektrikli araç şarj istasyonu uygunluk haritası.

Çalışma kapsamında üretilen sonuç haritasında gösterilen kırmızı renkli alanlar elektrikli araç şarj istasyonları için çok az uygun alanları, yeşil alanlar ise çok yüksek uygun alanları ifade etmektedir (Şekil 3). Çankaya, Mamak, Etimesgut, Yenimahalle ve Keçiören gibi merkez ilçelerin elektrikli araç şarj istasyonu kurulumu açısından oldukça uygun alanlar olduğu görülmektedir. Buna sebep olarak bu ilçelerde hem nüfusun hem de kentsel donatı alanlarının yoğun olduğu söylenebilir. Mevcut elektrikli araç şarj istasyonlarının büyük bir çoğunluğunun da bu bölgelerde olduğu görülmektedir. Dolayısı ile il genelinde yapılan bu çalışma sonrasında üretilen sonuç uygunluk haritası ile mevcut elektrikli araç şarj istasyonlarının karşılaştırılması sonucunda mevcut tüm istasyonların uygun alanlarda olduğu görülmektedir. Benzer bir diğer çalışma olan Erbaş

vd. (2018)'de de çalışma, bahsedilen merkez ilçeler özelinde gerçekleştirilmiştir. Fakat, mevcut şarj istasyonu bulunmayan ve daha önce gerçekleştirilen çalışmalarda ele alınmayan ilçeler Türkiye'nin önemli karayolu güzergahları üzerinde bulunmaktadır. Bu sebeple, bu çalışma da ise bölgedeki diğer çalışmalardan farklı olarak çalışma alanı genişletilerek elektrikli araç şarj istasyonu yer seçimi tüm Ankara il sınırında gerçekleştirilmiştir. Bu çalışma kapsamında üretilen elektrikli araç şarj istasyonu uygunluk indeksine göre 65 adet yeni şarj istasyon yeri önerilmiştir.

Elektrikli araç şarj istasyonu gibi yer seçimi çalışmalarında, kriter seçimi ve kriter ağırlıklarının belirlenmesi sonuç haritasını doğrudan etkilediği için oldukça önemlidir. Literatürdeki diğer çalışmalardan (Erbaş vd. 2018, Güler ve Yomralıoğlu 2020ab, Kaya vd. 2020) farklı olarak,

bu çalışmada elektrikli araç şarj istasyonu yer seçimi için en önemli kriter ana yollara yakınlık olarak hesaplanmıştır. Buna sebep olarak, bu çalışmanın hem il genelinde yapılmış olması hem de Türkiye'nin önemli karayolu güzergahlarının çalışma bölgesinde bulunması söylenebilir. Eğitim kriteri bu çalışmada düşük öneme sahip olsa da ekonomik açıdan dikkate alınması gereken önemli bir kriterdir. Fakat literatürde birçok çalışmada (Zhou vd. 2020, Ghosh vd. 2021, Karolemeas vd. 2021) eğitim kriteri dikkate alınmamıştır.

5. Sonuçlar

Bu çalışmada Ankara ili bütününde yeni kurulacak elektrikli araç şarj istasyonları için uygun yerlerin belirlenmesi amacı ile CBS ve bir ÇKKV yöntemi olan BAHP yöntemleri entegre edilerek bir model geliştirilmiştir. Bu amaçla çalışma alanının özellikleri dikkate alınarak konu ile ilgili uzman görüşleri ve literatür araştırması sonucunda dokuz kriter seçilmiş ve BAHP ile bu kriterlerin ağırlıkları belirlenmiştir. Elektrikli araç şarj istasyon yer seçiminde sürücülerin seyahat için ana yolları daha fazla tercih etmeleri sebebi ile en yüksek ağırlığa sahip kriter ana yollara yakınlık olarak belirlenmiştir. Ağırlık değerleri göz önünde bulundurularak tüm kriterler birleştirme analizi ile birleştirilerek uygunluk haritası oluşturulmuştur. Uygunluk haritası incelendiğinde uygun olan alanların daha çok merkez ilçelerde olduğu görülmektedir. Ayrıca mevcut şarj istasyonlarının neredeyse tamamına yakınının da merkez ilçelerde bulunduğu ve birçok ilçede şarj istasyonu bulunmadığı saptanmıştır. Bu kapsamda, oluşturulan uygunluk haritası dikkate alınarak yeni kurulacak elektrikli araç şarj istasyonları için yerler önerilmiştir. Çevre ve gürültü kirliliğini ciddi oranda düşürecek olan elektrikli araçlar için trafik ağlarını olumsuz yönde etkilemeyecek uygun şarj istasyon yerlerin belirlenmesi çalışması, sürdürülebilir kent yönetimi açısından oldukça öneme sahiptir. Bu sebeple özellikle kullanılacak kriterlerin son derece dikkatli bir şekilde ve uzman kişilerce belirlenmesi yer seçimi açısından oldukça önemlidir. Bu çalışmada kullanılan kriterlerin diğer bölgelerde yapılacak diğer çalışmalarda da kullanılabileceği düşünülmektedir.

6. Kaynaklar

- Bakogiannis, E., Siti, M., Tsigdinos, S., Vassi, A., ve Nikitas, A., 2019. Monitoring the first dockless bike sharing system in Greece: Understanding user perceptions, usage patterns and adoption barriers. *Research in Transportation Business ve Management*, **33**, 100432.
- Bilgiliöğlü, S.S., Gezgin, C., Orhan, O., ve Karakus, P., 2021. A GIS-based multi-criteria decision-making method for the selection of potential municipal solid waste disposal sites in Mersin, Turkey. *Environmental Science and Pollution Research*, 1-17.
- Bilgiliöğlü, S.S., 2021. Land suitability assessment for Olive cultivation using GIS and multi-criteria decision-making in Mersin City, Turkey. *Arabian Journal of Geosciences*, **14**, 2434.
- Bouguerra, S., ve Layeb, S.B., 2019. Determining optimal deployment of electric vehicles charging stations: Case of Tunis City, Tunisia. *Case Studies on Transport Policy*, **7**(3), 628-642.
- Chang, D.Y., 1996. Applications of the extent analysis method on fuzzy AHP. *European Journal of Operational Research*, **95**(3), 649-655.
- Erbaş, M., Kabak, M., Özceylan, E., ve Çetinkaya, C., 2018. Optimal siting of electric vehicle charging stations: A GIS-based fuzzy Multi-Criteria Decision Analysis. *Energy*, **163**, 1017-1031.
- Feng, J., Xu, S. X., ve Li, M., 2021. A novel multi-criteria decision-making method for selecting the site of an electric-vehicle charging station from a sustainable perspective. *Sustainable Cities and Society*, **65**, 102623.
- Ghosh, A., Ghorui, N., Mondal, S.P., Kumari, S., Mondal, B.K., Das, A., ve Gupta, M.S., 2021. Application of Hexagonal Fuzzy MCDM Methodology for Site Selection of Electric Vehicle Charging Station. *Mathematics*, **9**(4), 393.
- Guler, D., ve Yomralioğlu, T., 2020a. Suitable location selection for the electric vehicle fast charging station with AHP and fuzzy AHP methods using GIS. *Annals of GIS*, **26**(2), 169-189.
- Güler, D., ve Yomralioğlu, T., 2020b. Açık Kaynak Kodlu CBS Yazılımı ve Bulanık Analitik Hiyerarşi Yöntemini İçeren Elektrikli Araç Şarj İstasyonu Yer Seçimi Önerisi. *Harita Dergisi*, **163**, 17-28.
- Hawkins, T.R., Singh, B., Majeau-Bettez, G., ve Strømman, A.H., 2013. Comparative environmental

- life cycle assessment of conventional and electric vehicles. *Journal of Industrial Ecology*, **17**(1), 53-64.
- He, F., Wu, D., Yin, Y., ve Guan, Y., 2013. Optimal deployment of public charging stations for plug-in hybrid electric vehicles. *Transportation Research Part B: Methodological*, **47**, 87-101.
- Huang, Y., Surawski, N.C., Organ, B., Zhou, J.L., Tang, O.H., ve Chan, E.F., 2019. Fuel consumption and emissions performance under real driving: Comparison between hybrid and conventional vehicles. *Science of the Total Environment*, **659**, 275-282.
- Karolemeas, C., Tsigdinos, S., Tzouras, P.G., Nikitas, A., ve Bakogiannis, E., 2021. Determining Electric Vehicle Charging Station Location Suitability: A Qualitative Study of Greek Stakeholders Employing Thematic Analysis and Analytical Hierarchy Process. *Sustainability*, **13**(4), 2298.
- Kaya, Ö., Tortum, A., Alemdar, K.D., ve Çodur, M.Y., 2020. Site selection for EVCS in Istanbul by GIS and multi-criteria decision-making. *Transportation Research Part D: Transport and Environment*, **80**, 102271.
- Liu, Z., Wen, F., ve Ledwich, G., 2012. Optimal planning of electric-vehicle charging stations in distribution systems. *IEEE Transactions on Power Delivery*, **28**(1), 102-110.
- Orhan, O., 2021. Land suitability determination for citrus cultivation using a GIS-based multi-criteria analysis in Mersin, Turkey. *Computers and Electronics in Agriculture*, **190**, 106433.
- Orhan, O., Yakar, M., ve Ekercin, S., 2020. An application on sinkhole susceptibility mapping by integrating remote sensing and geographic information systems. *Arabian Journal of Geosciences*, **13**(17), 1-17.
- Sadek, S., El-Fadel, M., ve Freiha, F., 2006. Compliance factors within a GIS-based framework for landfill siting. *International Journal of Environmental Studies*, **63**(1), 71-86.
- Tercan, E., Saracoglu, B.O., Bilgiliöğlü, S.S., Eymen, A., ve Tapkın, S., 2020. Geographic information system-based investment system for photovoltaic power plants location analysis in Turkey. *Environmental Monitoring and Assessment*, **192**(5), 1-26.
- Thiel, C., Alemanno, A., Scarcella, G., Zubaryeva, A., ve Pasaoglu, G., 2012. Attitude of European car drivers towards electric vehicles: a survey. *JRC report*.
- Uyan M., ve Yalpir, Ş., 2016. Çok kriterli karar verme modeli ve CBS entegrasyonu ile tıbbi atık sterilizasyon tesislerinin yer seçimi. *Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen ve Mühendislik Bilimleri Dergisi*, **16**(3), 642-654.
- Zadeh, L.A., 1965. Fuzzy sets. *Information and Control*, **8**(3), 338-353.
- Zadeh, L.A., 1971. Quantitative fuzzy semantics. *Information sciences*, **3**(2), 159-176.
- Zhou, J., Wu, Y., Wu, C., He, F., Zhang, B., ve Liu, F., 2020. A geographical information system based multi-criteria decision-making approach for location analysis and evaluation of urban photovoltaic charging station: A case study in Beijing. *Energy Conversion and Management*, **205**, 112340.

İnternet kaynakları

- 1-<https://data.tuik.gov.tr/Bulten/Index?p=Motorlu-Kara-Tasitlari-Aralik-2020-37410>, (20.10.2021)
- 2-<https://zes.net/sarj-noktalari.html>, (20.10.2021)
- 3-<http://app.voltrun.com/cmp/#/map>, (20.10.2021)
- 4-<https://esarj.com/harita>, (20.10.2021)

Araştırma Makalesi / Research Article

Açık Maden Ocağının Fotogrametrik Yöntem ile Geometrik ve Spektral Analizi: Bigadiç Bor Maden İşletmesi ÖrneğiFurkan CAN^{1*}, Ahmet Batuhan POLAT², Özgün AKÇAY²¹ Balıkesir Üniversitesi, Bigadiç Meslek Yüksekokulu, Mimarlık ve Şehir Planlama Bölümü, Balıkesir² Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Harita Mühendisliği Bölümü, Çanakkale*Sorumlu Yazar: e-posta: furkan.can@balikesir.edu.tr ORCID ID: <http://orcid.org/0000-0001-8655-866X>

abpolat@comu.edu.tr

ORCID ID: <http://orcid.org/0000-0002-7495-1998>

akcay@comu.edu.tr

ORCID ID: <http://orcid.org/0000-0003-0474-7518>

Geliş Tarihi: 29.11.2021

Kabul Tarihi: 02.02.2022

Öz**Anahtar kelimeler**

Fotogrametri;
Açık Maden;
Sınıflandırma;
Hacim Hesabı;
Nokta Bulutu;
Spektral Analiz

Bu çalışmada, maden ocağında mevcut olan farklı katmanlar, yakın resim fotogrametrisi tekniği ile tespit edilmiş ve bu katmanların yoğunlukları hesaplanmıştır. Fotoğraf çekimi için sırasıyla RGB, multispektral ve termal bant özelliklerine sahip üç farklı kamera kullanılmıştır. Daha sonra üç boyutlu nokta bulutları, modeller ve ortofotolar oluşturulmuştur. Üç ortofotodan elde edilen yedi adet bant ile farklı indeks uygulamaları ve temel bileşen analizi (TBA) gerçekleştirilmiştir. TBA ile elde edilen ortofoto ile beraber toplam dört ortofoto görüntüsünde, madende yer alan farklı birimlerin tespiti için kontrolsüz sınıflandırma, termal ortofoto hariç üç ortofotoda ise kontrollü sınıflandırma işlemi gerçekleştirilmiş ve doğrulukları test edilmiştir. Yapılan kontrolsüz ve kontrollü sınıflandırma işlemlerinde en iyi doğruluk sırasıyla %60 ve %80 oranları ile TBA ile elde edilen ortofoto kullanılarak hesaplanmıştır. Ayrıca, kullanılan indekslerin zeolitik tüf tespitinde %86.67, bor tespitinde ise %80 doğruluk oluşması, tespit için kontrollü sınıflandırmaya göre daha iyi bir seçenek olduğu anlaşılmıştır. Kazı çalışmalarının yapıldığı iki bölgede hacim hesabı için RGB kamera ile çekimler gerçekleştirilmiştir. Hafriyat hakedişi için hesabın hacim üzerinden belirlenmesinin daha doğru olduğu sonucuna ulaşılmıştır.

Geometric and Spectral Analysis of Open-pit Mining with Photogrammetric Method: The Case of Bigadiç Boron Mine**Abstract****Keywords**

Photogrammetry;
Quarry;
Classification;
Volume Calculation;
Point Cloud;
Spectral Analysis

Within the scope of this study, the different layers which represent different rocks in the mine were determined with the terrestrial photogrammetry technique, and the densities of these layers have been calculated in the laboratory. Three different cameras with RGB, multispectral and thermal band characteristics were used for taken images, respectively. After that, three-dimensional point clouds, models, and orthophotos were created. A number of different index applications and principal component analysis (PCA) were performed with seven bands obtained from three orthophotos. The unsupervised classification was carried out for the four orthophotos. Otherwise, in the supervised classification, thermal orthophotos did not use due to low resolution. In the unsupervised and supervised classifications, the best accuracy was calculated using the orthophotos obtained with PCA, with the rates of 60% and 80%, respectively. In addition, it has been understood that the used indices have 86.67% accuracy in zeolitic tuff detection and 80% accuracy in boron detection. This shows us using the indices is a better option for detection than supervised classification for this study. At the two different stations where the excavation works were carried out, RGB camera shots took for volume calculation. It has been concluded that it is more accurate to determine the calculation over the volume for excavation.

1. Giriş

Uzaktan algılama ve fotogrametrik yöntemler kullanılarak görüntülerdeki farklı bilgilerin çıkarımı için çalışmalar uzun süredir yapılmaktadır. Özellikle tarım ve doğal kaynakların tespitinde önemli çalışmalar mevcuttur (Köy Hizmetleri Genel Müdürlüğü 2001). Görüntülerden otomatik çıkarımı birçok sektörde işlem hızlandırıcı bir gelişme olmuştur (Atmaca 2005). Uyduların sürekli yeryüzünden görüntü almaları, yerleşim alanlarında ve kıyı bölgelerindeki değişimi belirlemek için fırsatlar sunmuştur (Onur 2007). Zamanla sınıflandırma teknikleri geliştirilmiş piksel tabanlı yanında nesne tabanlı sınıflandırma da değerlendirilmeye başlanmıştır (Ersan 2013). Otomatik obje çıkarımı için uydu görüntüleri geniş bir imkân sağladığından çok farklı fonksiyonlar kullanılarak sınıflandırma işlemleri devam etmiştir (Kavzoğlu ve Çölkesen 2010). Çölkesen (2015) yüksek çözünürlüklü uydu görüntüleri kullanılarak benzer spektral özelliklere sahip doğal nesnelerin ayırt edilmesine yönelik bir metodoloji geliştirilmiştir. Akar ve Güngör (2012) Rastgele Orman algoritması kullanılarak çok bantlı görüntülerin sınıflandırılması çalışılmıştır. Gentle AdaBoost (GAB), En Çok Benzerlik (EÇB) ve Destek Vektör Makineleri (DVM) algoritmalarından elde edilen sonuçlarla karşılaştırılmıştır.

Uydular yeryüzünden görüntüler alabildiği için yeraltı bilgilerine doğrudan uydu görüntüleri ile ulaşmak mümkün değildir. Bu yüzden açık maden işletmeleri kapalı maden işletmelerine göre uyduların görüntü alabilmeleri ve üzerinde çalışma yapabilmek için çok daha uygun alanlar olmuştur. Uysal vd. (2017), yaptığı çalışmada açık ocaklı madenlerde uydu görüntüleri kullanılarak bor minerallerinin belirlenmesi hedeflenmiştir. Özellikle açık maden ocaklarının yayılımının ve doğaya olan etkisinin izlenmesi için kullanılan uydu görüntüleri sayesinde çeşitli analizler gerçekleştirme imkânı bulunmaktadır (Tong *et al.* 2015, İncekara vd. 2018, Uça Avcı 2019).

Görüntü elde etme seçeneklerine İnsansız hava araçları (İHA)'nın eklenmesi, fotogrametrik çalışmalarını çok hızlandırmış ve daha küçük alanlarda fotogrametrinin kullanılabilmesini

sağlamıştır. İHA ve yersel yöntemler ile elde edilen görüntüler ortak noktalardan bindirilerek yoğun nokta bulutlarının oluşturulması ve üç boyutlu modellerin elde edilmesini sağlamıştır (Ulvi 2020). 2019 yılında Kun ve Güler'in yaptığı çalışmada, maden ocağının İHA yardımı ile Sayısal Yükseklik Modelleri elde edilmiştir. Bu modeller yardımıyla mermer ocağına ait üretim ve verim gibi parametreler belirlenip bu alanda kullanılabilirliği ele alınmıştır.

Elde edilen üç boyutlu modeller ile kazı alanlarındaki değişim takip edilebilmekte ve kübaj hesabı yapılabilmektedir (Erdoğan, A. ve Mutluoğlu 2020). Uygulanan yöntemde kazı alanı, kazı öncesi ve sonrası olarak farklı durumlarda bindirmeli olarak fotoğraflanarak, modellenir ve üç boyutlu model üretilir. Kazı hakedişlerinin en doğru yöntemle hesaplanması için yapılan kazıların hacimlerinin hesaplanması, kübaj hesapları ile mümkün olmaktadır (Oturanç ve Yıldız 2014). Kun ve Özcan (2019), geliştirdiği yöntemde örnek bir maden sahasında gerçekleşen hacim, alan ve kabarma faktörü gibi, özellikle açık işletme madencilğinde planlama ve hesaplamalarda kullanılan bazı verilerin, İHA kullanımı ile hızlı ve güvenilir bir biçimde elde edilmesini konu almıştır. Yakar ve ekibinin 2009 yılında yaptığı çalışmada ise, özellikle ulaşılması zor bölgelerde yersel fotogrametri ve lazer tarama yöntemleri ile hacim hesabının yapılabileceği ve jeodezik ölçmelere göre kullanılabilir olduğu gösterilmiştir (Yakar vd. 2009). Yine hacim hesaplarının farklı yöntemler uygulanarak yapıldığı farklı bir çalışmada, yersel ve fotogrametrik ölçümlerin birbirleriyle tutarlı olduğu ve büyük alanlarda zamandan ve maliyetten tasarruf etmek için kullanılabilmesi gösterilmiştir (Seki vd. 2017) Literatürde yapılan çalışmalar incelendiğinde açık maden alanlarında yersel ölçmelere dayalı farklı spektrum aralığında alıcılara dayalı görüntüleme ile gerçekleştirilen yakın resim fotogrametrisi ile gerek malzeme tespitinin ve gerek bu malzeme miktarlarının detaylı analiz edilmediği görülmektedir.

Bu çalışma, Balıkesir Bigadiç ilçesinde bor madeni işletmesinde gerçekleştirilmiştir. Açık maden işletmesinin kapalı madenlere göre kazı miktarı çok daha fazla olması hafriyat maliyetinin çok yüksek

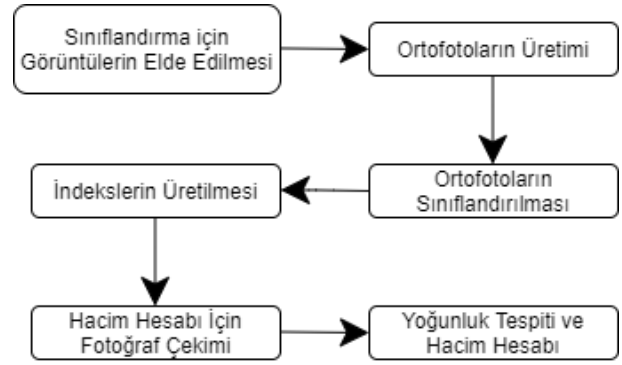
olmasına yol açmaktadır. Bölgedeki cevherin çok derinde ve dağınık olması, farklı yoğunluktaki kayaç türlerinde kazı yapılmasını gerektirmektedir. Buradaki maliyet hesabının ağırlığa göre hesaplanması, farklı yoğunluktaki birimlerin farklı süre ve enerji harcanarak çıkarılması sebebiyle çok doğru gözükmemektedir.

Bu çalışmada açık maden ocağında bulunan farklı yoğunluktaki kayaç türleri elektromanyetik bölgenin görünür bölge dışında kalan dalga boylarında görüntü kaydedebilen alıcıları kullanarak elde edilen görüntüler ile fotogrametrik yöntemlere dayalı malzeme tespiti ve kazı hacimlerinin hesaplanmasının belirli doğruluklar ile ortaya koymaktadır.

2. Materyal ve Metot

Bu çalışma için içeriğinde görünür renk uzayı dalga boyu aralığı olarak bilinen kırmızı, yeşil ve mavi bant sensörleri (KYM) barındıran SonyCyber Shot 14MP kamera, Turuncu (T), Camgöbeği (C)ve Yakın Kızıl ötesi (YK) olarak tanımlanan dalga boyu aralığını algılayabilen sensörlere sahip Mapir Survey3 TCYK Multispektral 12MP kamera ve malzeme sıcaklığını algılayabilen Optris PI 450 382 x 288 piksel termal kamera kullanılmıştır.

Bu çalışmada uygulanan yöntemler küçük ölçekli ve büyük ölçekli olmak üzere sırasıyla uzak ve yakından çekilen görüntülerle iki aşamada ele alınmıştır. Uzak mesafeli görüntüler ile maden ocağının genel alanının cevher dağılımı araştırılmıştır. Bunu gerçekleştirmek için sınıflandırma ve indeks analizi uzak mesafeli yersel görüntülere dayalı ortofotolar ile sağlanmıştır. İkinci aşamada büyük ölçekli daha hassas bir fotogrametrik değerlendirme için yakın mesafeden kazı öncesi ve sonrası alınan görüntülerle hacim ve yoğunluk bilgisi hesaplanmıştır. Şekil 1'de çalışma yapılırken kullanılan iş akış şeması gösterilmiştir.



Şekil 1. Çalışma iş akışı

2.1 Sınıflandırma için Görüntülerin elde edilmesi

içerisinde birçok kayaç yapısı barındıran açık bor madeni işletmesinde elde edilecek olan ortofotolar ile, bu kayaçların belirlenmesi beklenmektedir. Ayrıca ortofoto üretimi için yersel fotogrametri tekniği kullanılması, görüntülenen alanın ve kameranın konumlarının belirlenmesi işleminin önemini fazlaca arttırmaktadır. Her bir kamera için çekilen görüntülerden ayrı bir ortofoto üretildiğinden kameraya bağlı farklı konumlardan görüntülerinin alınması gerekmektedir. Bu sebeple kamera konumu yaklaşık 10 metrelik yatay bir güzergâh üzerinde değişkenlik göstermektedir. Üç kamera ile aynı güzergâh üzerinde yer değiştirilerek %80 üzerinde örtü oranı sağlanacak şekilde aynı bölgenin yaklaşık 17'şer adet fotoğrafları alınmıştır.

2.2 Ortofotoların üretimi

KYM, TCYK ve Termal kamera ile alınmış görüntüler ayrı ayrı dosyalanmış ve bir ön değerlendirme neticesinde bazı görüntülerin çıkarılmasıyla her kamera için sırasıyla 11, 16, 14 fotoğraf seçilmiştir. Daha sonra bu dosyalar Agisoft Metashape yazılımında 3 farklı model oluşacak şekilde işleme alınmıştır. Her bir fotogrametrik projenin özet değerlendirme sonuçları Çizelge 1'de görülmektedir.

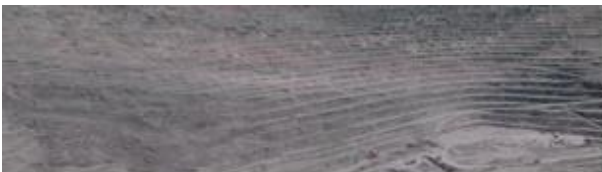
Çizelge 1. Fotogrametrik projenin özet değerlendirme sonuçları

Sensör	Görüntü Sayısı	Bağlantı Noktası	3B Nokta Sayısı	Ortalama Piksel K.O.H. (Piksel)
KYM	11	3181	26371	0.795
TCYK	16	7221	41562	3.58
Termal	14	487	2639	0.597

Görüntülerdeki ortak noktalar birbirleriyle eşleştirilip kameraların çekim konumları hesaplanmıştır. Kamera konumlarındaki kaba hatalar elimine edilmiş ve yoğun nokta bulutları oluşturulmuştur. Noktalar oluşturulurken her adım sonrası hatalı noktalar temizlenmeye çalışılmış ve ortaya çıkacak modellerdeki hatalar elimine edilmiştir. Elde edilen modeller üzerinden KYM, TCYK ve Termal dalga boyları aralıklarını kapsayan 3 farklı ortofoto üretilmiştir.

2.3 Ortofotoların sınıflandırılması

Ortofotolar üretilirken lokal koordinat sisteminde farklı görüntülerin kullanılması, oluşan üç ortofotonun boyutlarının, konumlarının ve ölçeklerinin birbirlerinden farklı olmasına sebep olmuştur. Sınıflandırmaların karşılaştırılması ve farklı bant kombinasyonları değerlendirmek amacı ile bu üç ortofotonun ötelenerek ve ölçeklenerek aynı referans sisteminde değerlendirilmesi gerekmektedir. Bu sebeple, çekim açıları nedeniyle fotogrametrik görüş alanı en geniş olan TCYK ortofoto referans alınmış ve diğer iki ortofoto ölçeği ve koordinatları Agisoft Metashape yazılımında yaklaşık 10 ortak noktanın manuel seçilmesi sonucunda üst üste bindirilmiştir. Ortofotoların büyüklüklerinin farklı olması, özellikle çerçeve kenarlarına gidildikçe ortofotolar arasındaki bindirme oranını düşürmektedir. Bu sebeple bindirme oranının yüksek olduğu kabul edilen orta alan, ortak noktaların konumlarını içine alacak şekilde manuel oluşturulan bir çerçeve, QGIS yazılımı kullanılarak kesilmiştir (Şekil 2 - Şekil 3 - Şekil 4). Kesilen ortofotolar KYM’de üç, TCYK’de üç ve termalde bir bant olmak üzere tekrar düzenlenmiş ve toplamda elde edilen 7 bant arasındaki benzer bilgileri elimine ederek bant sayısını düşürmek için aynı yazılım kullanılarak Temel Bileşen Analizi (TBA) uygulanmıştır (XIE 2019). TBA’ya girdi olarak kullanılan 7 bant içeriğinin %99.48’ini kapsayan 3 bantlı yeni bir görüntü elde edilmiştir (Şekil 5).



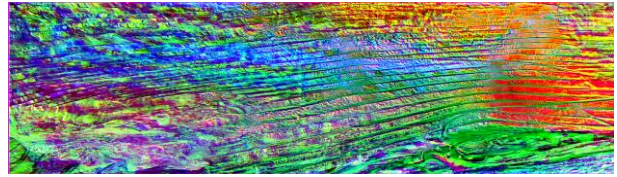
Şekil 2. Multispektral Kamera ile Elde Edilmiş Ortofoto



Şekil 3. Termal Kamera ile Elde Edilmiş Ortofoto



Şekil 4. KYM Kamera ile Elde Edilmiş Ortofoto



Şekil 5. TBA ile Elde Edilmiş Ortofoto

TBA ile oluşturulan ortofoto dâhil edildiğinde sınıflandırma işlemi için toplam 4 ortofoto kullanılmıştır. İlk olarak bu görüntülere kontrolsüz sınıflandırma işlemi uygulanmış olup sınıf sayısının burada belirtilmesi gerektiğinden ortofotoları kapsamında arazide mevcut olan kayaç türlerinin isim ve konum bilgileri maden işletmesi bilirkişilerinden temin edilmiştir. Yapılan değerlendirmede toplam 6 sınıf belirlenmiş ve Erdas Imagine yazılımı kullanılarak 15 sınıfa ayrılacak şekilde K-ortalama algoritması ile kontrolsüz sınıflandırma işlemi yapılmıştır (Sinaga and Yang 2020). Kontrolsüz sınıflandırma işleminde girdi olarak istenen sınıf sayısı, dalga boyu birbirine yakın olan farklı sınıfların ayrılabilmesi için belirlenen sınıf sayısından daha fazla girilmeli ve aynı sınıfta yer alması gereken sınıflar daha sonra birleştirilmelidir. 15 sınıfa ayrılan ortofoto, bilirkişi değerlendirmeleri ve arazi görüntüleri referans alınarak, konumlarına göre aynı malzeme olduğu tespit edilenler birleştirilerek 6 sınıfa indirgenmiş ve güncel tematik bir harita üretilmiştir. Sınıf isimleri ve renkleri, kontrollü ve kontrolsüz sınıflandırma dâhil olmak üzere tüm ortofoto sınıflandırmalarının sonucunda arazide yer alan malzemeler için aynı renkler kullanılmıştır (Şekil 6). Kontrolsüz sınıflandırmalar sonucu üretilen tematik haritaların doğruluk analizleri, otomatik rastgele 40 nokta ataması ile

ilgili orijinal ortofotolardan karşılaştırılarak gerçekleştirilmiştir.



Şekil 6. Lejant

Sonrasında TCYK, KYM ve TBA olmak üzere üç ortofoto kullanılarak kontrollü sınıflandırma işlemi Erdas Imagine yazılımında kontrolsüz sınıflandırmada elde edilen 6 sınıfın lejantı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Burada her sınıf için orijinal ortofotolardan ayrı ayrı en az 2'şer alan çevrilmiş ve daha önce belirtilen 6 sınıf, yazılıma piksel tabanlı olarak tanıtmaya çalışılmıştır. Kontrolsüz sınıflandırmada yapılan doğruluk analizi benzer şekilde kontrollü sınıflandırmalar için de gerçekleştirilmiştir.

2.4 İndeks üretimi

Farklı sensörlere sahip 3 kameradan elde edilen ortofoto görüntüleri, ortak lokal koordinat sisteminde referanslandırıldığı için aynı bölgenin kırmızı, yeşil, mavi, turuncu, camgöbeği, yakın kızılötesi ve termal olmak üzere 7 farklı bandı içermektedir. Bu farklı bantlar Qgis yazılımında bant matematiği ile oluşturulan farklı indeksler test edilerek arazide yer alan sınıfların tespiti değerlendirilmiştir. Ayırt edilebilen birimlerin doğruluklarını hesaplamak için kontrolsüz sınıflandırma işlemi sonucu üretilen tematik harita üzerinde otomatik olarak rastgele 15 nokta atanmıştır.

2.5 Hacim hesabı için görüntülerin elde edilmesi

Bu çalışma sırasında açık madende yapılan kazılar, 2 bölgede yoğunlaşmış ve bu yüzden hacim hesabı için bu iki bölge değerlendirilmiştir. Kil taşı ve bor cevherinin bulunduğu bu iki bölgedeki kazıları gerçekleştiren operatörler ile yapılacak fotoğraf çekimleri için lokal kazılar planlanmıştır. Buna göre fotoğraf çekimi öncesi kazı alanında yer alan dağınık malzeme temizlenmiş ve çekime hazır hale

getirilmiştir. Fotoğraf çekimi öncesi kazı aracının çalışmasını engellemeyecek ve aynı zamanda kameranın kadrajına girebilecek bir noktaya jalon yerleştirilmiştir. Hacim hesabına yönelik çekim işlemi için KYM sensörlü kamera ile yakın resim fotogrametrisi gerçekleştirilmiştir. En az 3 görüntüde jalon gözükecek şekilde yüksek bindirme oranları ile çekim konumu her görüntüde değiştirilerek alınmıştır. Çekim tamamlandıktan sonra kazı, düşeylenmiş jalona dokunulmadan gerçekleştirilmiştir. Burada hafriyatın yüklendiği kamyonun numara, plaka ve yüklenme saati daha sonra alınacak kantar bilgileri için bir kayıt edilmiştir. Kil ve bor için sırasıyla 6 ve 4'er kamyon hafriyat, bu kazılarda kaydedilmiş olup kazı bölgesinde bu iki malzemeden yoğunluk hesabı için numuneler alınmıştır. Kazıların ardından (Şekil 7) fotoğraf çekimleri kazı öncesi yapılan fotoğraf çekim teknikleri kullanılarak tekrar edilmiştir. İki alanda yapılan bu işlemlerin ardından kantar bölgesinde görevlilerin nezaretinde kaydedilen bilgilerden net ağırlık bilgileri alınmıştır (Şekil 8). Kamyonlar sahaya girmeden evvel kantarlara çıkarılır ve ağırlıkları, kasaları boş iken ölçülüp kaydedilir. Sonrasında hafriyat yüklenmiş olarak sahadan çıkarken tekrar kantara çıkarılır ve bu kez kasası dolu iken ağırlığı ölçülüp kamyon numarası, plakası ve saati bilgileri ile kaydedilir. Kantar sisteminden alınan raporlarda bürüt ağırlıklar ve net ağırlıklar hesaplanmış olarak sunulur.



Şekil 7. Kazı ve Kamyona Yükleme



Şekil 8. Kantar Alanı

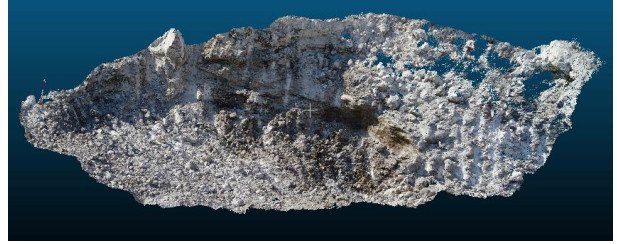
2.6 Yoğunluk tespiti ve hacim hesabı

Yoğunluk hesabı için sıvı hacim ölçer kap içerisine bir miktar su konulmuş ve tartılmıştır. Sonrasında kil taşı ve bor cevheri numuneleri ayrı kaplardaki suyun içerisine bırakılmış ve tamamının batması beklenmiştir. Ardından tekrar tartılmış ve su seviyesindeki değişim ile beraber kayıt edilmiştir. Su seviyesindeki değişim numune hacmini, ağırlıktaki değişim ise numune ağırlığını vermekte olduğundan, kil ve bor numuneleri yoğunluklarının hesabı için kütle/hacim oranı ayrı ayrı hesaplanmış ve kilogram/metreküp birimi elde edilmiştir.

Hacim hesabı için 2 bölgeden alınmış fotoğraflar ayrı ayrı dosyalanarak Agisoft Metashape yazılımında ortak noktalarından otomatik olarak eşleştirilmiştir. Kamera konumları, bu eşleştirme ile kaydedildikten sonra yoğun nokta bulutu oluşturulmuştur. Bu kısma kadar her işlem adımı sonrasında fazla ve hatalı olan noktalar elemine edilmiştir. Çekim yapılmadan evvel düşeylenen jalonun boyalı kısmı daha önce 25cm ölçülmüş olduğundan boyalı kısmın başı ve sonuna fotogrametrik ölçü noktaları işaretlenmiştir. Jalonun boyasız olan diğer ucuna üçüncü bir fotogrametrik nokta daha işaretlenerek ölçek kontrolü sağlanmıştır. Bu ölçüler ile tüm nokta bulutu metrik birime ölçeklenmiştir. Sonrasında nokta bulutları Cloud Compare yazılımına aktarılmış ve burada hedef model alanı etrafındaki fazla noktalar temizlenmiştir (Şekil 9 – Şekil 10). Ayrıca yoğun nokta bulutu içerisinde çok yakın bulunan noktalar da filtrelenerek elimine edilmiş ve nokta sayısı azaltılmıştır. Bor ve kil için kazı öncesi ve sonrası olmak üzere 4 model oluşturulmuş olduğundan, işlemler her model için ayrı projeler olarak uygulanmıştır. Kil kazı öncesi ve sonrası nokta bulutları tek pencerede açılarak iki modelde de 6 ortak nokta işaretlenmiş ve üst üste bindirilmiştir (Polat ve Akçay 2021). Burada iki model arasındaki farklılık ortaya çıktığından hacim hesabını etkileyebilecek kısımlar elle seçilerek silinmiş ve hacim hesabı hem kil hem de bor için otomatik hesaplanmıştır (Wróżyński et al. 2017).



Şekil 9. Hacim Hesabında Kullanılan Kil Bölgesindeki Kazı Çalışması Yoğun Nokta Bulutu



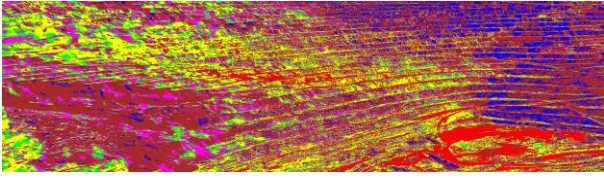
Şekil 10. Hacim Hesabında Kullanılan Bor Bölgesindeki Kazı Çalışması Yoğun Nokta Bulutu

3. Bulgular

Bulgular bölümünde maden ocağındaki cevher dağılımı sınıflandırma sonucu konumsal olarak belirlenmiştir. Sırasıyla kontrolsüz sınıflandırma ve kontrollü sınıflandırma malzeme bazında doğrulukları sunulmuştur. Ayrıca çalışma kapsamında geliştirilen zeolitik tüf indeksi ve bor indeksi ilgili malzemeyi tespit etme doğrulukları verilmiştir. Çalışmanın büyük ölçekli değerlendirme adımında ise hesaplanan hacim ve yoğunluklar sayısal olarak karşılaştırılmıştır.

3.1 Kontrolsüz sınıflandırma

Dört ortofotonun kontrolsüz sınıflandırması sonucunda oluşan tematik haritalar Erdas Imagine yazılımında doğruluk testine tabi tutulmuştur. Multispektral kamera ile elde edilen ortofotonun kontrolsüz sınıflandırılması sonucu 6 renk içeren tematik bir harita üretilmiştir (Şekil 11). Daha sonra bu harita üzerinden doğruluk raporu alınmış ve sınıfların genel doğruluk oranının %50 olduğu görülmüştür (Çizelge 2).



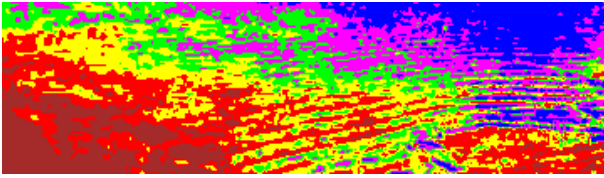
Şekil 11. Multispektral Kamera ile Elde Edilen Ortofotonun Kontrolsüz Sınıflandırması

Çizelge 2. Multispektral kamera ile elde edilen ortofotonun kontrolsüz sınıflandırma doğruluk analizi.

Sınıf Adı	Referans Toplamı	Sınıflandırılmış Toplam	Doğru Sayı	Üretici Doğruluğu (%)	Kullanıcı Doğruluğu (%)
Marn Taşı	7	6	4	57.14	66.67
Kil Taşı	13	8	5	50.00	71.43
Kireç Taşı	10	7	5	100.00	100.00
Silt Taşı	3	6	3	100.00	50.00
Zeolit Taşı	5	7	1	20.00	14.29
Bor	2	6	2	10.00	33.33
Toplam	40	40	20		

Genel Sınıflandırma Doğruluğu (%) = 50.00

Termal kamera ile elde edilen ortofotonun kontrolsüz sınıflandırılması gerçekleştirilmiş ve tematik bir harita elde edilmiştir (Şekil 12). Yapılan değerlendirmeler sonucunda sınıflandırma doğruluk oranı %52.50 çıkmıştır (Çizelge 3).



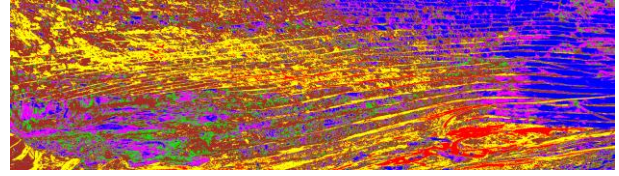
Şekil 12. Termal Kamera ile Elde Edilen Ortofotonun Kontrolsüz Sınıflandırma

Çizelge 3. Termal kamera ile elde edilen ortofotonun kontrolsüz sınıflandırma doğruluk analizi.

Sınıf Adı	Referans Toplamı	Sınıflandırılmış Toplam	Doğru Sayı	Üretici Doğruluğu (%)	Kullanıcı Doğruluğu (%)
Marn Taşı	9	6	6	66.67	100.00
Kil Taşı	12	6	5	41.67	83.33
Kireç Taşı	9	7	3	33.33	42.86
Silt Taşı	6	7	4	66.67	57.14
Zeolit Taşı	3	7	3	100.00	42.86
Bor	1	7	0	0.00	0.00
Toplam	40	40	21		

Genel Sınıflandırma Doğruluğu (%) = 52.50

KYM kamera ile elde edilen ortofotonun kontrolsüz sınıflandırma işlemi ile 6 sınıf içeren yeni bir tematik harita üretilmiştir (Şekil 13). Sonrasında bu harita, bir doğruluk analizinden geçirilmiş doğruluk oranı %42.5 çıkmıştır (Çizelge 4).



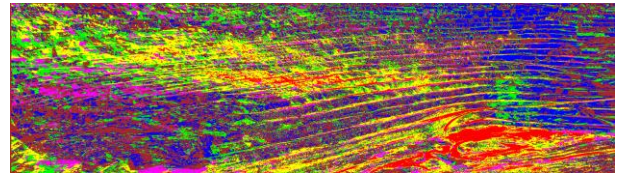
Şekil 13. KYM Kamera ile Elde Edilen Ortofotonun Kontrolsüz Sınıflandırma

Çizelge 4. KYM kamera ile elde edilen ortofotonun kontrolsüz sınıflandırma doğruluk analizi.

Sınıf Adı	Referans Toplamı	Sınıflandırılmış Toplam	Doğru Sayı	Üretici Doğruluğu (%)	Kullanıcı Doğruluğu (%)
Marn Taşı	7	6	3	42.86	50.00
Kil Taşı	9	8	3	33.33	37.50
Kireç Taşı	12	7	6	50.00	85.71
Silt Taşı	7	6	1	14.29	16.67
Zeolit Taşı	3	7	2	66.67	28.57
Bor	2	6	2	100.00	33.33
Toplam	40	40	17		

Genel Sınıflandırma Doğruluğu (%) = 42.50

TBA sonucunda elde edilen ortofoto, diğer üç ortofoda yapıldığı gibi kontrolsüz sınıflandırma işlemine tabi tutulmuştur (Şekil 14). Ardından doğruluk analizi gerçekleştirilmiş ve sonuç %60 hesaplanmıştır (Çizelge 5).



Şekil 14. TBA ile Elde Edilen Ortofotonun Kontrolsüz Sınıflandırması

Çizelge 5. TBA ile elde edilen ortofotonun kontrolsüz sınıflandırma doğruluk analizi.

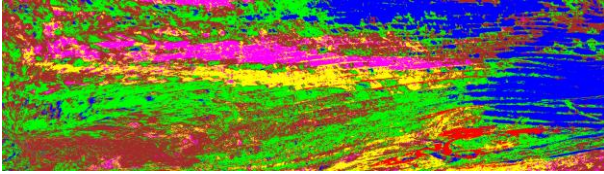
Sınıf Adı	Referans Toplamı	Sınıflandırılmış Toplam	Doğru Sayı	Üretici Doğruluğu (%)	Kullanıcı Doğruluğu (%)
Marn Taşı	7	7	4	57.14	57.14
Kil Taşı	9	8	5	55.56	62.50
Kireç Taşı	9	6	4	44.44	66.67
Silt Taşı	5	7	3	60.00	42.86
Zeolit Taşı	6	6	5	83.33	83.33
Bor	4	6	3	75.00	50.00
Toplam	40	40	24		

Genel Sınıflandırma Doğruluğu (%) = 60.00

3.2 Kontrollü sınıflandırma

Kontrolsüz sınıflandırma işlemleri 4 ortofoto için tamamlandıktan sonra ayrıca kontrollü sınıflandırma işlemi termal kamera ile elde edilen ortofoto hariç diğer 3 ortofoto için gerçekleştirilmiştir.

İlk olarak KYM dalga boyu aralığını algılayabilen sensörleri içerisinde barındıran kamera ile alınan görüntülerden elde edilen ortofotoya kontrollü sınıflandırma işlemi gerçekleştirilmiştir (Şekil 15). Burada oluşan tematik harita üzerinden bir doğruluk analizi gerçekleştirilmiş ve genel doğruluk %72.50 çıkmıştır (Çizelge 6).



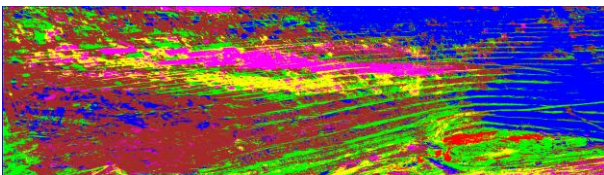
Şekil 15. KYM Kamera ile Elde Edilen Ortofotonun Kontrollü Sınıflandırması

Çizelge 6. KYM kamera ile elde edilen ortofotonun kontrollü sınıflandırma doğruluk analizi.

Sınıf Adı	Referans Toplamı	Sınıflandırılmış Toplam	Doğru Sayı	Üretici Doğruluğu (%)	Kullanıcı Doğruluğu (%)
Marn Taşı	7	7	6	85.71	85.71
Kil Taşı	11	16	10	90.91	87.50
Kireç Taşı	7	2	2	28.57	100.00
Silt Taşı	8	8	7	87.50	87.50
Zeolit Taşı	4	3	2	50.00	66.67
Bor	3	4	2	50.00	66.67
Toplam	40	40	29		

Genel Sınıflandırma Doğruluğu (%) = 72.50

Diğer elde edilmiş ortofotolardan TBA s ortofoto üzerinde kontrollü sınıflandırma işlemi gerçekleştirilmiş ve doğruluk analizi sonucunda genel doğrulukta %80'e ulaşmıştır (Şekil 16 - Çizelge 7).



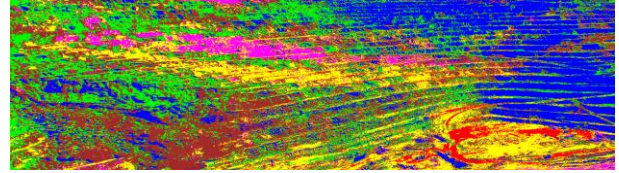
Şekil 16. TBA ile Elde Edilen Ortofotonun Kontrollü Sınıflandırması

Çizelge 7. TBA ile elde edilen ortofotonun kontrollü sınıflandırma doğruluk analizi.

Sınıf Adı	Referans Toplamı	Sınıflandırılmış Toplam	Doğru Sayı	Üretici Doğruluğu (%)	Kullanıcı Doğruluğu (%)
Marn Taşı	7	7	7	100.00	100.00
Kil Taşı	8	8	7	87.50	87.50
Kireç Taşı	7	6	4	57.14	66.67
Silt Taşı	3	7	3	100.00	42.86
Zeolit Taşı	8	6	6	75.00	100.00
Bor	7	6	5	71.43	83.33
Toplam	40	40	32		

Genel Sınıflandırma Doğruluğu (%) = 80.00

Son kontrollü sınıflandırma işlemi, TCYK dalga boyu aralığındaki sensörleri barındıran kameradan çekilmiş fotoğraflardan elde edilen ortofoto üzerinde gerçekleştirilmiştir (Şekil 17). Buradan elde edilen tematik haritanın sınıflandırmadaki doğruluk oranı %77.50 bulunmuştur (Çizelge 8).



Şekil 17. Multispektral Kamera ile Elde Edilen Ortofotonun Kontrollü Sınıflandırması

Çizelge 8. Multispektral kamera ile elde edilen ortofotonun kontrollü sınıflandırma doğruluk analizi.

Sınıf Adı	Referans Toplamı	Sınıflandırılmış Toplam	Doğru Sayı	Üretici Doğruluğu (%)	Kullanıcı Doğruluğu (%)
Marn Taşı	6	8	6	100.00	75.00
Kil Taşı	13	15	11	84.62	73.33
Kireç Taşı	9	6	6	66.67	100.00
Silt Taşı	4	5	3	75.00	60.00
Zeolit Taşı	4	1	1	25.00	100.00
Bor	4	5	4	100.00	80.00
Toplam	40	40	31		

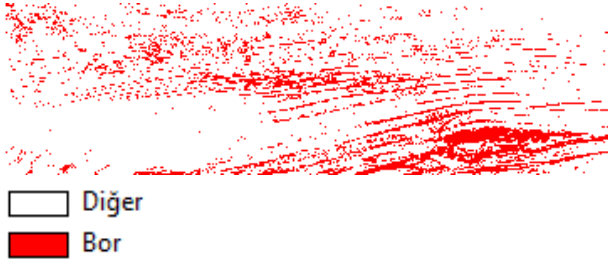
Genel Sınıflandırma Doğruluğu (%) = 77.50

3.3 İndeks

Yapılan indeks çalışması neticesinde, denklem (1) ile ortaya çıkan piksel değerleri, bor cevherini ayırt edilir şekilde ortaya çıkardığı tespit edilmiştir. Boru belirgin şekilde ortaya çıkaran Bor İndeksi (BI), sonuçta bor ve diğer birimler olmak üzere iki sınıfa ayrılacak biçimde kontrolsüz sınıflandırma işlemi gerçekleştirilmiş ve daha önceki sınıf rengi burada da kullanılmıştır (Şekil 18). Elde edilen tematik

haritadaki bor sınıfının tespitinde %80 doğruluk hesaplanmıştır (Çizelge 9).

$$BI = \frac{\text{Termal Bant}}{\text{Mavi Bant}} \quad (1)$$



Şekil 18. Bor İndeksi Bant Oranı Renklendirilmiş

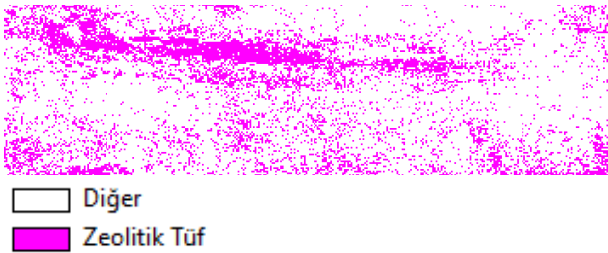
Çizelge 9. Termal Bant/Mavi Bant Oranı ile elde edilen görüntünün Bor doğruluk analizi.

Sınıf Adı	Referans Toplamı	Sınıflandırılmış Toplam	Doğru Sayı	Üretici Doğruluğu (%)	Kullanıcı Doğruluğu (%)
Diğer	12	9	9	75.00	100.00
Bor	3	6	3	100.00	50.00
Toplam	15	15	12		

Genel Sınıflandırma Doğruluğu (%) = 80.00

Çalışmada diğer bir indeks formülü olarak, denklem (2) ile elde edilen bandın piksel değerlerinde gözle görülür bir malzeme ayrımı yapılabildiği belirlenmiştir. Bu malzeme orijinal ortofoto ile karşılaştırıldığında zeolit taşı olduğu belirlenmiş ve kontrolsüz sınıflandırma sonucu tematik haritası üretilmiştir(Şekil 19). Zeolitik Tüf İndeksi (ZTI) olarak adlandırılan bu indeks ile zeolitik tüfü ortaya çıkaran haritanın doğruluğu %86.67 hesaplandığı görülmüştür(Çizelge 10).

$$ZTI = \frac{\text{Yakın Kırmızı Ötesi Bant}}{\text{Turuncu Bant}} \quad (2)$$



Şekil 19. Zeolitik Tüf İndeksi Bant Oranı Renklendirilmiş

Çizelge 10. NIR Bant/Turuncu Bant ile elde edilen görüntünün Zeolitik Tüf doğruluk analizi.

Sınıf Adı	Referans Toplamı	Sınıflandırılmış Toplam	Doğru Sayı	Üretici Doğruluğu (%)	Kullanıcı Doğruluğu (%)
Diğer	9	9	8	88.89	88.89
Zeolitik Tüf	3	6	3	83.33	83.33
Toplam	15	15	13		

Genel Sınıflandırma Doğruluğu (%) = 86.67

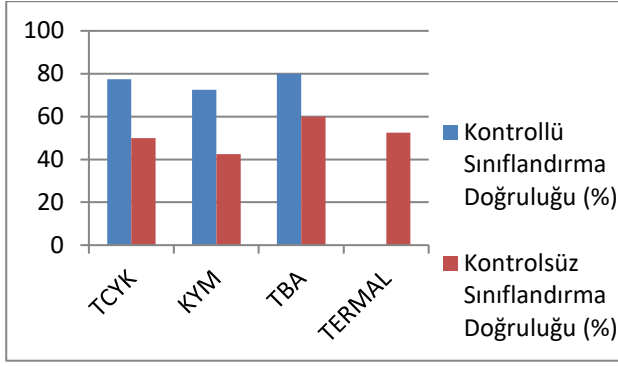
3.4 Hacim hesabı

Kantarda gerçekleşen ağırlık ölçme verilerine göre iki fotoğraf çekimi arasında kazılan net malzeme ağırlıkları 113750 kg bor cevheri ve 210350 kg kil toprağı şeklindedir. Laboratuvar ortamında hesaplanan yoğunluklar ise bor için 1250 kg/m³, kil için 2000 kg/m³ şeklindedir. Bu verilerden birimlerin hacimlerine ulaşmak için ağırlık/yoğunluk formülü kullanılmış ve sonucunda bor için 91 m³, kil için 105,175 m³ hesaplanmıştır. Yakın resim fotogrametrisi yöntemi ile Cloud Compare yazılımı kullanılarak elde edilen hacimler ise bor için 81,338 m³, kil için 95 m³ şeklindedir.

4. Tartışma ve Sonuç

Bu çalışmada elde edilmiş 4 ortofotoya kontrolsüz sınıflandırma işlemi gerçekleştirilmiş ve doğruluk analizlerinde %42.5'a varan düşük oranlar ortaya çıkmıştır. KYM kamera ile elde edilen ortofotonun sınıflandırma doğruluk oranı, kontrolsüz sınıflandırma doğruluk oranlarına göre en düşük olanıdır. En yüksek doğruluk, TBA ile elde edilen ortofotodan hesaplanan %60 oranıdır. Burada kontrolsüz sınıflandırmaya girdi için gerekli olan sınıf sayısı artırılarak, çıktı olarak alınan bu 15 sınıf konuma göre tekrar birleştirilip 6 sınıfa indirildiğinde doğruluk oranının belirli miktarda artabildiği görülmüştür.

Yapılan kontrollü sınıflandırma sonucu ortaya çıkan en düşük oran, %72.5 ile KYM sensörlerine sahip kameradan elde edilen ortofotonun sınıflandırması olduğu anlaşılmıştır. En yüksek doğruluk ise TBA sonucu elde edilen ortofotonun kontrollü sınıflandırılması ile ortaya çıkan tematik haritanın %80 doğruluk oranıdır (Grafik 1).



Grafik 1. Sınıflandırma Doğruluk Oranlarının Histogramu

Hem kontrollü hem de kontrolsüz sınıflandırmada TBA sonucu elde edilen ortofotonun sınıflandırma doğruluk oranının diğer ortofotoların sınıflandırma doğruluk oranlarına göre daha yüksek çıkması, açık maden ocağındaki 6 çeşit katmanın tespiti için 3 kameradan alınan bilgilerin tamamının kullanılmasının sınıflandırma sonucuna pozitif yönde etki ettiği anlaşılmıştır.

3 ortofotoya uygulanan kontrollü sınıflandırma ve kontrolsüz sınıflandırma sonuçları karşılaştırıldığında kontrollü sınıflandırma sonuçlarının çok daha yüksek doğruluk oranlarına ulaştığı görülmüştür. Bu sonuç ile açık madende kontrollü sınıflandırmanın kontrolsüz sınıflandırmaya göre çok daha efektif bir sınıflandırma yöntemi olduğu anlaşılmıştır.

Bor indeksi kullanıldığında %80 doğruluk ortaya çıkmış olup TBA ortofotosundan elde edilmiş kontrollü sınıflandırma doğruluk analizindeki bor üretici doğruluk oranı %71.43 ve kullanıcı doğruluk oranı %83.33 hesaplanmıştır. Bu doğruluk oranları karşılaştırıldığında üretilen bor indeksinin bor tespiti için sınıflandırma doğruluğu ile tutarlı sonuçlar verdiği görülmüştür. BI formülünde mavi ve termal bantın bulunuyor olması, bor tespiti için bu iki bant dalga boyu aralığını algılayabilecek bir kameranın bor tespiti için yeterli olduğu sonucuna ulaştırır.

Zeolitik tüf indeksi doğruluk oranı %86.67 hesaplanmış olup TBA ile elde edilen ortofotonun kontrollü sınıflandırma doğruluk analizinde zeolitik tüf sınıfı üretici ve kullanıcı doğruluğu zeolitik tüf indeksi performansı ile uyumlu bir sonuç ortaya koymuştur. Burada ise zeolit taşı tespiti için ZTI'de

kullanılan yakın kızıl ötesi ve turuncu bant dalga boyu aralıklarını algılayabilen bir kamera yeterli olacaktır.

ZTI ile BI karşılaştırıldığında ZTI'nin daha yüksek doğruluk oranı vermesi, zeolit taşının bor minerallerine göre daha sonuçlarla tespit edilebildiğini yani ZTI'nin daha iyi çalıştığını gösterir. Hacim hesaplarında fotogrametri ve kantar ölçme verilerinden yoğunluk faktörü ile hesaplanan değerlerin iki çalışma alanında da yaklaşık 10 m³ farklı çıktığı görülmüştür. Bu farklılığın, kazı öncesi ve sonraki fotoğraf çekimleri sırasında kazı makinesi operatörünün çekim planı dışında malzeme alımı nedeni ile ortaya çıkmıştır. Farka neden olan diğer bir sebep ise fotogrametri yolu ile elde edilen farklı zamana ait modellerin referanslandırma hatalarından kaynaklandığı düşünülmektedir. Çalışma alanındaki iki farklı birimin yoğunluklarının çok farklı olduğu, hesaplanan yoğunluklardan anlaşıldığından açık maden ocağında kazı yapan firmaların hakedişini kantar hesabı ile ağırlık üzerinden almaları yerine hacim hesabı üzerinden almalarının daha doğru olduğu anlaşılmaktadır. Çünkü iki farklı bölgede yapılan kazı miktarları aynı olsa dahi yoğunluk farkı etkisi ile farklı ağırlık ölçümlerine sebebiyet verecektir. Buda yapılan iş miktarları aynı olmasına rağmen farklı hakedişler ödenmesine yol açacaktır. Yapılan sınıflandırma sonuçlarına göre hangi malzemenin hangi dalga boyu aralığında daha yok yansıma verdiği öğrenilebilir ve sınıf eşik değerleri hesaplanabilir. Bu sayede sınıflandırma otomatik olarak uygulandığında bu eşik değerlerine göre sınıflar tespit edilecek ve önceden hesaplanmış olan yoğunluk değerleri ilgili malzemeye etiketlenebilir. Mevcut kantar sistemine eklenecek bir kamera sistemi ile kamyon kantara çıktığı esnada kasasındaki malzeme uzaktan algılama yoluyla hızlı bir şekilde tespit edilebilir, yoğunluk değeri bu sınıfa etiketli olduğundan kantardaki net ağırlık verisi ile hesaba alınıp otomatik olarak hacim verisi de sunulabilir.

Teşekkür

Bu çalışma Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimince Desteklenmiştir. Proje Numarası: FHD-2021-3604

Bu çalışma için açık maden ocağında çalışma izni veren ve desteklerini esirgemeyen Eti Maden Bigadiç Bor İşletme Müdürlüğü'ne teşekkür ederiz.

5. Kaynaklar

- Akar, Ö. and Güngör, O., 2012. Classification of multispectral images using Random Forest algorithm. *Journal of Geodesy and Geoinformation*, **1(2)**, 105-112.
- Atmaca, V., 2005. Örme Kumaşlardaki Üretim Hatalarının Görüntü İşleme Teknikleri İle Otomatik Tespiti Ve Sınıflandırılması. Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 47.
- Çölkesen, İ., 2015. Yüksek Çözünürlüklü Uydu Görüntüleri Kullanarak Benzer Spektral Özelliklere Sahip Doğal Nesnelerin Ayırt Edilmesine Yönelik Bir Metodoloji Geliştirme. Doktora Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 248.
- Erdoğan, A. ve Mutluoğlu, Ö., 2020. İnsansız Hava Aracı (İHA) ile Üretilen Şeritvari Haritalardan Kübaj Hesabı. *Türkiye İnsansız Hava Araçları Dergisi*, **2(2)**, 61-66.
- Ersan, R., 2013. Gül Tarım Alanlarının Yüksek Çözünürlüklü Uydu Verileri İle Belirlenebilirliği. Yüksek Lisans Tezi, Süleyman Demirel Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Isparta, 100.
- İncekara, A. H., Delen, A., Bakırman, T., Bayram, B., ve Şeker, D. Z. Açık Maden Saha Sınırlarının Piksel Tabanlı Ve Nesne Tabanlı Sınıflandırma Teknikleri ile Çıkarımı. VII. Uzaktan Algılama Ve CBS Sempozyumu, 18-21 Eylül 2018, Eskişehir.
- Kavzoğlu, T. ve Çölkesen, İ., 2010. Destek vektör makineleri ile uydu görüntülerinin sınıflandırılmasında kernel fonksiyonlarının etkilerinin incelenmesi. *Harita Dergisi*, **144(7)**, 73-82.
- Köy Hizmetleri Genel Müdürlüğü, 2001. Uzaktan Algılama Teknikleri Kullanılarak Arazi Kullanım Sınıfları Tespiti Çalışması. Toprak ve Su Kaynakları Ulusal Bilgi Merkezi, Ankara, 176.
- Kun, M. ve Guler, O.(2019). İnsansız Görüntüleme Sistemleri ile Elde Edilen Sayısal Yüzey Modellerinin Mermer Madencilğinde Kullanımı. *DEUFMD*, **21(63)**, 1005-1013.
- Mete, K. ve Özcan, B., 2019. Maden ocaklarında insansız hava aracı kullanımı: örnek bir saha çalışması. *Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, **21(2)**, 554-564.
- Onur, I., 2007. Uzaktan Algılama Ve Coğrafi Bilgi Sistemleri Yöntemleriyle Kıyı Bölgelerde Arazi Örtüsü/Arazi Kullanımı Değişiminin İzlenmesi Ve Analizi: Antalya-Kemer Örneği. Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 74.
- Oturanç, S.Y. ve Yıldız, F., 2014. Hacim Hesabında Dijital Fotogrametrinin Kullanılması Ve Doğruluğu. 5. Uzaktan Algılama-Cbs Sempozyumu (UZAL-CBS 2014), İstanbul, 4.
- Polat, A.B. ve Akçay Ö., 2021. Nokta Bulutlarının Birleştirilmesinde Farklı Yöntemlerin Karşılaştırılması. TMMOB Harita ve Kadastro Mühendisleri Odası, 18. Türkiye Harita Bilimsel ve Teknik Kurultayı, Ankara.
- Seki, M., Tiryakioğlu, İ. ve Uysal, M. (2017). Farklı Veri Toplama Yöntemleriyle Yapılan Hacim Hesaplarının Karşılaştırılması. *Geomatik*, **2(2)**, 106-111. DOI: 10.29128/geomatik.322901.
- Sinaga, K. P., and Yang, M. S. (2020). Unsupervised K-means clustering algorithm. *IEEE Access*, **8**, 80716-80727.
- Tong, X., Liu, X., Chen, P., Liu, S., Luan, K., Li, L., ... and Hong, Z. (2015). Integration of UAV-based photogrammetry and terrestrial laser scanning for the three-dimensional mapping and monitoring of open-pit mine areas. *Remote Sensing*, **7(6)**, 6635-6662.
- Uça Avcı, Z. D. (2019). İstanbul'da Madencilik Faaliyetleri Nedeni ile Oluşan Riskli Zemin Alanlarının Belirlenmesi. *Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, **5(2)**, 293-306. DOI: 10.28979/comufbed.581174.
- Ulvi, A., Yakar, M., Yiğit, A.Y. ve Kaya, Y., 2020. İha ve Yersel Fotogrametrik Teknikler Kullanarak Aksaray Kızıl Kilisenin 3b Modelinin ve Nokta Bulutunun Elde Edilmesi. *Geomatik*, **5(1)**, 19-26.
- Uysal, M., Turgut, B., Polat, N., Dereli, M. A. ve Yalçın, M., 2017. Uzaktan algılama teknikleri ile açık maden ocaklarında bor minerallerinin tespiti. *Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen ve Mühendislik Bilimleri Dergisi*, **17(4)**, 270-276.
- Wróżyński, R., Pyszny, K., Sojka, M., Przybyła, C. and Murat-Błażejewska, S., 2017. Ground volume assessment using 'Structure from Motion' photogrammetry with a smartphone and a compact camera. *Open Geosciences*, **9(1)**, 281-294.

Xie, X. (2019). Principal component analysis.

Yakar, M., Yılmaz, H. M., ve Mutluoğlu, Ö. (2009). Hacim Hesaplamalarında Laser Tarama Ve Yersel Fotogrametrinin Kullanılması. TMMOB Harita ve Kadastro Mühendisleri Odası 12. Türkiye Harita Bilimsel ve Teknik Kurultayı.

Effects of Fines Content and Type, and Coarse Aggregate Size on the Workability Properties of Self-Compacting Concretes

Hayati HİLMİOĞLU¹, Cengiz ŞENGÜL¹, Mustafa Hulusi ÖZKUL*¹

¹Istanbul Teknik Üniversitesi, İnşaat Fakültesi, Maslak 34469 Istanbul.

e-posta: hayatihilmi@gmail.com

ORCID ID: <http://orcid.org/0000-0001-7345-6912>

cengizsengul.79@gmail.com

ORCID ID: <http://orcid.org/0000-0003-4748-7269>

*Sorumlu yazar e-posta: hozkul@itu.edu.tr

ORCID ID: <http://orcid.org/0000-0002-6453-8956>

Geliş Tarihi: 17.11.2021

Kabul Tarihi: 02.02.2022

Abstract

Self-compacting concretes (SCC) were prepared with 10 mm and 16 mm coarse aggregate sizes and using limestone powder (LS) and fly ash (FA) as fine material. The amount of fines in concrete, where the amount of cement and the water / cement ratio were kept constant, was increased in 36 dm³ increments up to 108 dm³. The effect of the type and amount of fines and coarse aggregate size on flowing, passing, segregation and blocking properties of SCCs were examined. Experimental results indicated that slump flow increases with increasing fines content. Opposite to this, V-funnel times increased with increasing fines content, however, they were shorter for FA than those of LS, which can be attributed the balling and lubrication effect of the former and arching effect of the latter particles. For both fines, higher segregation was obtained for SCCs with 16 mm than those of 10 mm. The SCCs with low amount of fines displayed higher blocking step in general and FA-added concretes had higher segregation than those of LS. The difference in the behaviors of LS and UK added concretes is most probably due to the differences in the particle shape and surface properties.

Keywords

SCC; Slump flow;
Passing ability;
Segregation; Blocking;
Fines

İnce Malzeme Miktarı ve Cinsi ile İri Agrega Boyutunun Kendiliğinden Yerleşen Betonların İşlenebilirlik Özelliklerine Etkisi

Öz

Kendiliğinden yerleşen betonlar (KYB), 10 mm ve 16 mm iri agrega boyutlarında ve ince malzeme olarak kalker tozu (KT) ve uçucu kül (UK) kullanılarak hazırlanmıştır. Çimento miktarı ve su/çimento oranının sabit tutulduğu betonlardaki ince malzeme miktarı 36 dm³'lük artışlarla 108 dm³'e kadar çıkarılmıştır. İnce malzeme tipi ve miktarının ve iri agrega boyutunun KYB'lerin akma, dar açıklıktan geçme, ayrışma, bloke olma gibi özelliklerine etkisi incelenmiştir. Deneysel sonuçlar, artan ince malzeme içeriği ile çökme akışının arttığını göstermiştir. Bunun tersine, artan ince tane içeriği ile V-hunisi süreleri artmıştır, ancak UK için KT'den daha kısa süreler elde edilmiştir. UK küresel tanecik yapısında olduğu için beton karışımı içinde yağlayıcı etki gösterir. Her iki ince malzeme için de 16 mm'lik KYB'ler için 10 mm'lik olanlardan daha yüksek segregasyon elde edilmiştir. Düşük miktarda ince malzeme içeren KYB'ler genel olarak daha yüksek blokaj adımı sergilemiştir ve UK katkılı betonlar KT'ye göre daha yüksek ayrışma göstermiştir. KT'li ve UK'lı KYB'lerde gözlenen bu farklı davranış muhtemelen tane şekli ve yüzey özelliklerindeki farklılıklardan kaynaklanmaktadır.

Anahtar kelimeler

KYB; Yayılma akış;
Geçme yeteneği;
Ayrışma; Blokaj; İnce malzeme

© Afyon Kocatepe Üniversitesi

1. Introduction

The innovation of self-compacting concrete (SCC) can be regarded as a revolution in concrete technology. SCC was originally developed in 1988, to improve the durability of concrete structures

(Okamura and Ouchi 2003). In recent years, it has found wide applications in construction due to its ability to fill molds without vibration. The production of SCCs requires a powerful superplasticizer, usually polycarboxylate-based, as

well as a powder, mostly limestone filler (LS), fly ash (FA), granulated blast furnace slag or silica fume, or a viscosity modifying agent (VMA), such as polysaccharides, or both (Shindoh and Matsuoka 2003).

The maximum aggregate size, grading, shape and angularity are important properties of aggregates which affect the fresh state behavior of SCC (Koehler and Fowler 2007a). In the production of SCCs, crushed stone, crushed gravel or uncrushed gravel can be used as coarse aggregate (CA), and river sand, crushed sand or dune sand (or combinations of them) can be used as fine aggregate, in a similar way to those used for normal vibrated concretes (NVC). Khaleel *et al.* (2011) used gravel, crushed gravel and crushed limestone as CA in SCC, obtaining the best performance on fresh concrete with gravel, followed by crushed gravel and then crushed limestone because of the differences in the particle shape and surface texture. Likewise, Kraenkel *et al.* (2009) prepared SCCs by using gravel, crushed granite or crushed basalt as CA and they observed that the concretes with crushed aggregates had longer V-funnel and J-ring times than those of the former due to the difference in surface roughness. Maximum aggregate size is reduced in SCC, compared to that of NVC, in order to obtain passing ability and segregation resistance (Koehler and Fowler 2007b). Workability properties measured as T500, V-funnel flowing time, U-box and L-box (for passing ability and filling ability) showed improvement for a maximum size of 10 mm compared to that of 20 mm (Khaleel *et al.* 2011). Mueller and Wallevik (2009) measured the rheologic properties of SCCs by using a BML viscometer and found that, although the plastic viscosity showed a slight change with an increase in maximum aggregate size, the yield stress increased significantly. Bouzian (2013) used river sand (RS), crushed sand (CS) and dune sand (DS) as fine aggregate in SCCs and observed that CS and DS in binary and ternary systems with RS should be lower than 65 and 24%, respectively, in order to obtain sufficient flowability. Similarly, Zeghichi *et al.* (2014) used DS and CS in the production of SCCs; they observed that the addition of DS into CS lowered the viscosity of the SCC and also improved the

flowability due to the rounded shape of the dune particles.

The most widely used filler in SCC is LS, followed by FA and granulated blast furnace slag (GBFS). The grading, fineness, amount, particle shape and surface roughness of the filler are important factors for the performance of SCCs in their fresh state. Skender *et al.* (2021) found decreased slump flows with increasing LS content in the case of cement substitution, while T₅₀₀ and V-funnel flow times increased. On the contrary, LS was used as a cement replacement; larger amounts of filler caused lower yield stress and, as a result, higher slump values were obtained but plastic viscosity increased (Varhen *et al.* 2016). Askarian *et al.* (2018) used a natural pozzolan, pumice powder, as cement replacement in SCCs and obtained higher SP dosage to reach the target slump flow, however; the slump flow retention was improved compared to the mixtures with fly ash or slag. Barbhuiya (2011) used dolomite powder and FA in binary and ternary mixtures, and although the slump-flow results fell into the SF1 class (EFNARC 2005), SCCs with a high amount of dolomite powder showed lower spreads than those of the latter. SCCs were designed by using F-type FA up to 15% cement replacement; higher slump-flow and lower T500 and V-funnel times than those of the concrete without FA were reported (Jalal *et al.* 2013). It seems that the spherical shape of the FA particles gives more deformability to the SCCs than the angular particles of the cement. Class F type FA was used at cement replacement rates of 10 to 50% and yield stress decreased by up to 30% (Laskar and Talukdar 2008). Plastic viscosity showed an initial increase for the 10% rate, and then gradually decreased up to 30% rate. Both yield stress and plastic viscosity showed insignificant changes beyond the 30% level. Likewise, the rheological properties, yield stress and plastic viscosity increased with a high-calcium FA content (Ponikiewski and Golaszewski 2013).

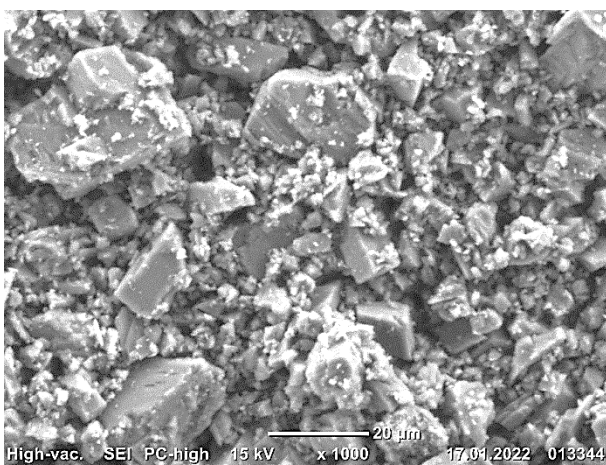
In this study, 2 different fine materials (LS and FA) were used to produce SCCs at 3 different volumes (36, 72 and 108 dm³/m³) and with different aggregate sizes (10 and 16 mm). The effects of concrete composition on flowing, passing ability

through the barriers, segregation, and blocking were investigated.

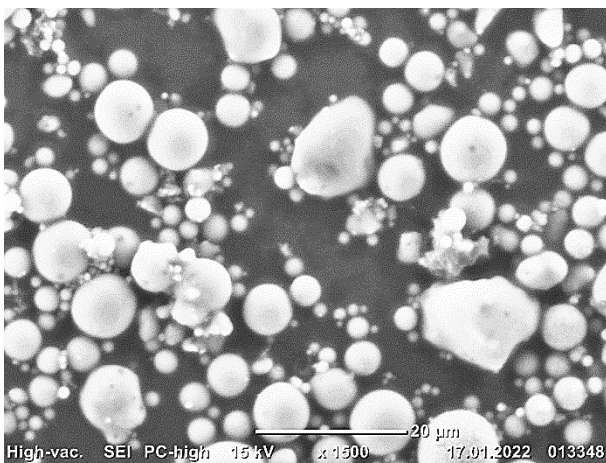
2. Materials and Methods

2.1 Materials

CEM I 42.5 R type cement was used in accordance with EN 197-1 (2011). Two types of fine materials, LS (98.5% CaCO₃) and FA (Its chemical composition is given in Table 1), were employed in the production of SCCs. The specific gravities of LS and FA were 2.77 and 2.52, respectively. The SEM images of the particles of both fines, LS and FA, are shown in Fig. 1.



(a)



(b)

Figure 1. The SEM images of LS (a) and FA (b) particles

The grading curves of cement, LS and FA are presented in Fig. 2.

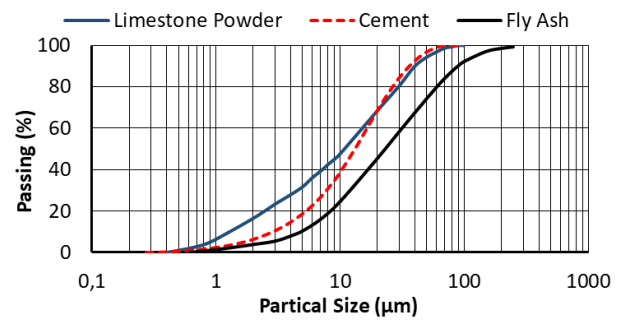


Figure 2. Gratings of fines used

Crushed stone 1, with a maximum size of 10 mm and specific gravity of 2.72, and Crushed stone 2, with a maximum size of 16 mm and specific gravity of 2.71, were used as CA. Crushed stone sand and natural sand (with specific gravities of 2.68 and 2.65, respectively) were employed as fine aggregate. The Fuller parabola was used to determine the mixing proportions of the aggregates.

$$p_i = 100 (d_i/D_{max})^{1/2} \quad (1)$$

where p_i shows passing percentage through a sieve, d_i is a sieve size and D_{max} is the maximum aggregate size.

Polycarboxylate ether-based admixture (density: 1.03 g/cm³) was used as a superplasticizer. Polysaccharide-based admixture with a density of 1.01 g/cm³ was employed as VMA.

2.2 Concrete Mixtures and Production

In all SCC mixtures, 350 kg/m³ cement and LS or FA was used as filler material. Filler content was increased by 100 kg/m³ increments for LS (80 kg/m³ for FA) up to 300 kg/m³ (or 240 kg/m³ for FA) so that the volume of fine material in each mixture (LS or FA) was equal.

The water/cement ratio was 0.48 for all mixtures and the slump-flow was maintained within the SF2-SF3 limits (EFNARC 2005) by adjusting the superplasticizer content. For the mixtures with a total fines content (including cement) of 350 and 450 kg/m³ (for both 10 and 16 mm maximum aggregate sizes), VMA was added to maintain the flow and prevent the segregation of concrete. The mixing proportions for both concretes are given in Table 1. In the coding of the mixtures, the first letters represent the type of the fines (CNT: control mixture without fines), the numbers following the letters show the volume of the fines (in dm³/m³) and max. aggregate size (mm), respectively.

Table 1. Materials proportions of SCCs

		Materials Proportions (kg/m ³)							
Max. Agg. Size	10 mm				16 mm				
Mix Codes	CNT.0.10	LS.36.10/ FA.36.10	LS.72.10/ FA.72.10	LS.108.10/ FA.108.10	CNT.0.16	LS.36.16/ FA.36.16	LS.72.16/ FA.72.16	LS.108.16/ FA.108.16	
Fines (LS or FA) volume (dm ³ /m ³)	0	36	72	108	0	36	72	108	
Cement	350	350	350	350	350	350	350	350	
Water	178	178	178	178	178	178	178	178	
LS/FA	0/0	100/82	200/164	300/246	0/0	100/82	200/164	300/246	
Natural sand	537	509	483	454	537	509	483	454	
Crushed sand	513	486	461	433	513	486	461	433	
Crushed stone 1	777	737	699	657	389	368	348	328	
Crushed stone 2	0	0	0	0	390	369	349	330	
Superplasticizer	5.3/5.3	6.8/5.2	7.7/5.1	6.5/5.4	5.3/5.3	6.8/6.5	6.7/7.7	6.3/6.0	
VMA (LS/FA)	3.2/3.2	2.7/2.2	0/0	0/0	3.2/3.2	2.7/2.6	0/0	0/0	
Total Materials (LS/FA)	2363.5/ 2363.5	2369.5/ 2349.4	2378.7/ 2340.1	2378.5/ 2323.4	2365.5/ 2365.5	2369.5/ 2351.1	2375.7/ 2340.7	2379.3/ 2325	
W/C ratio	0.508	0.508	0.508	0.508	0.508	0.508	0.508	0.508	
W/P ratio (LS/FA)	0.508 / 0.508	0.395 / 0.412	0.323 / 0.346	0.273 / 0.298	0.508 / 0.508	0.395 / 0.412	0.323 / 0.346	0.273 / 0.298	

For concrete production, a concrete pan mixer, with a capacity of 500 dm³, was used. First, the aggregates and LS or FA were dry mixed for 2 minutes. After this, 75% of the mixing water was added and mixed for a further 2 minutes. Then the cement was introduced and an additional minute of mixing followed. Finally, the superplasticizer and VMA (if necessary) and the rest of the water were included and mixed for 3 minutes.

2.3. Testing Procedures

Slump flow and T₅₀₀, V-funnel (VF), and J-ring tests were carried out on fresh concrete in accordance with EN 12350-8 (2010), EN 12350-9 (2010) and EN 12350-12 (2010), respectively. Segregation resistance of the fresh concrete was determined by using two methods: sieving and penetration tests (in accordance with EN 12350-11 (2010) and modified ASTM C1712 (2014), respectively). A weight of 54 g was used in this study, as recommended in other studies (Bui *et al.* 2002), but unlike the requirements

in ASTM C1712 (2014) (where 45 g is specified).

3. Test Results and Discussion

3.1. Admixture Requirements

The mixing compositions of the SCCs given in Table 1 shows that the amount of SP was increased with the amount of LS up to 200 kg/m³ (volume: 72 dm³) and slightly less for 300 kg/m³ (LS volume: 108 dm³) for both CA sizes. On the other hand, the required SP contents for FA added mixtures with a maximum aggregate size of 10 mm were less than those for 16 mm and less than those for the mixtures with LS. However, for 16 mm aggregate, a similar trend was obtained with the LS mixtures. When the SP/P ratios are considered, all mixtures showed a decreasing tendency with increasing the fines content, as Table 1 indicates. Similarly, in order to obtain a target slump flow of 600 to 650 mm, an SP/P of 2.2% was

required for the added LS (25%), while it was 1.2% for the addition of 55% (Zhu and Gibbs 2005). Furthermore, the SCCs with FA and 10 mm aggregate size required the lowest SP/P ratios among the mixtures prepared in this study. The relation between the superplasticizer dosage and FA content was investigated and it was found that the superplasticizer dosage necessary to obtain the same filling property decreased with an increase in FA content (Liu 2010). Furthermore, for the two lower fines contents of 350 and 450 kg/m³ (or 422 kg/m³ for FA), the use of VMA was needed to maintain the segregation resistance and flow for both types of fines. The amounts of VMA required for the SCCs with the higher fines content were less than those required for lower fine contents, as expected.

3.2. Slump Flows

Slump flows obtained for SCCs with added LS and FA can be seen in Table 2 and Fig. 3 for both maximum aggregate sizes. Slump flow increased slightly with an increase in LS, although the W/C ratio was kept constant and W/P ratio was decreased, as Fig. 3 indicates. For LS contents up to 72 dm³/m³ (550 kg/m³) the slump flows remained between 70 and 80 cm (SF2 and SF3 in accordance with EFNARC 2005) [14] and 71 to 75 cm (SF2) for the 10 mm and 16 mm CA sizes, respectively; this shows the positive effect of lower aggregate size on slump flow. In this range of LS contents, the SP/P ratio showed a slight decrease, from 1.5% to 1.4%, with an increase in fines. However, when the LS content was increased

Table 2. Fresh state properties of SCCs

Mix Codes	LS/FA Volume (dm ³ /m ³)	Max. Agg. Size (mm)	Slump Flow (cm)	T ₅₀₀ (s)	Blocking Step (mm)	V-Funnel Time (s)	Sieve Segregation (%)	Penetration (mm)
CNT.0.10	0	10	70	3	15	6	4	3
LS.36.10	36	10	80	2	3	13	4	6
LS.72.10	72	10	79	3	5	15	3	6
LS.108.10	108	10	87	3	3	13	10	7
CNT.0.16	0	16	72	2	14	5	11	3
LS.36.16	36	16	71	2	6	16	9	8
LS.72.16	72	16	75	3	5	17	11	9
LS.108.16	108	16	87	3	6	17	13	9
CNT.0.10	0	10	70	3	15	6	4	3
FA.36.10	36	10	70	3	12	6	3	3
FA.72.10	72	10	77	3	8	8	7	3
FA.108.10	108	10	85	2	3	9	18	8
CNT.0.16	0	16	72	2	14	5	11	3
FA.36.16	36	16	72	2	13	5	10	6
FA.72.16	72	16	73	2	11	5	7	6
FA.108.16	108	16	82	2	8	7	16	6

from 72 dm³/m³ to 108 dm³/m³, a sharp increase of slump flow from 79 cm to 87 cm and from 75 cm to 87 cm (slightly exceeding SF3 for both sizes) were obtained for the CA sizes of 10 mm and 16 mm, respectively, although SP/P ratio was further decreased down to 1.0%.

With the use of FA, the ratio of SP/P decreased with an increasing amount of fine material, similar to LS, as can be seen in Table 1. Fig. 3 shows that slump flow increases with increasing FA content for the maximum aggregate size of 10 mm, similar to the LS mixtures. On the other hand, for the FA SCCs with 16 mm size, the slump flow does not change as FA content increases up to 72 dm³/m³, but it does show an increase beyond that. The W/C ratio was kept constant for both fine types and, also, both maximum aggregate sizes. However, W/P decreased with increased fines content, from 0.48 to 0.26 for the LS and from 0.48 to 0.28 for the FA added SCCs, respectively. Despite the decrease in W/P and SP/P, the increase in slump flow can be attributed to the decrease in CA volume due to the increase in fines in the mixtures. Furthermore, it was shown that the exchange of cement with LS powder decreased both the plastic viscosity and yield shear stress of the cement pastes, which was attributed to better packing of the LS particles (Diamantonis *et al* 2010). Similarly, Jalal *et al.* (2013) observed an increase in slump flow for the SCCs when the cement was replaced with FA, up to 15%, and also when the total binder increased from 400 kg/m³ to 500 kg/m³. The improvement obtained in the FA containing SCCs was attributed to the reduction in water demand (Khatib 2008) as well as its lubricant (Liu 2010) and ball bearing (Laskar and Talukdar 2008) effects, due to its spherical particles, as can be seen in Fig. 1. When the slump flows of LS and FA added concretes are compared, Fig. 3 shows that the SCCs with LS have slightly higher slump flows than those with FA. This can be due to the slightly higher SP/P ratios of the former mixtures (Table 1) and the higher mass of the LS used, since the comparison was made for an equal volume of powder content. Likewise, lower viscosity was reported for cement pastes with added LS (with SP) than those with FA pastes (Felekoglu *et al.* 2006),

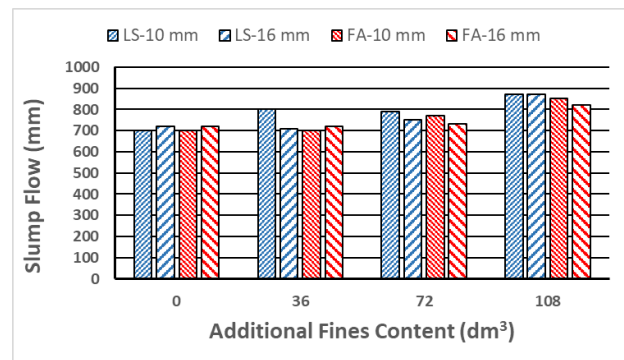


Figure 3. Variation of slump flow with fines contents

which was attributed to the difference between the zeta potentials of these mixtures.

3.3. T500 and V-Funnel Flow Times

During the slump flow tests, T500 was also measured and their variations with both fines are given in Fig. 4 for both aggregate sizes. Flow rates to 500 mm remained at 2 to 3 second levels, as can be seen in Fig. 4. Although T500 rates are known to be an indirect measure of plastic viscosity [14], the results obtained here do not show any definite trend. However, it was reported that T500 can only be related to the plastic viscosity of concretes if they have similar slump flows (Takada and Tangtermsirikul 2000).

Fig. 5 indicates that V-funnel flowing times are longer than those of the SCCs without LS but with VMA, showing that the addition of fine material decreases flow properties. This result is to be expected because the V-funnel test was proposed to measure the plastic viscosity of an SCC (EFNARC 2005) and the addition of fines increases the viscosity of a mixture. Since the flow times obtained for LS-added mixtures are greater than 9 s, the SCCs are classified as VF2, however, those without fines are VF1. Fig. 5 also shows that the flow times for 10 mm CA size were shorter than those for 16 mm. The flow times initially increased with an increase in fines but then returned to the level of the lowest amount of fines added-mixture for 10 mm size aggregate concrete. When the SCCs prepared with 16 mm CA are considered, flow times first increased up to the fines of 72 dm³ and then remained at the same level for the next amount of fines.

In the case of FA-added SCCs, the flow times showed a continuous increase with increasing amount of fine material for 10 mm aggregate size, as can be seen in Fig. 5. For 16 mm aggregate size, V-funnel times remained constant up to the FA content of 72 dm³/m³ and increased beyond that. However, in these SCCs, the flow times for 16 mm aggregate size were obtained shorter than those of 10 mm, as opposed to LS concrete. When the V-funnel times of SCCs prepared with LS or FA additions are compared, Fig. 5 indicates that the flowing times are longer for the former fines than the latter for both CA sizes. It is well known that when the maximum aggregate size of a concrete increases, the total surface area of aggregate particles decreases. This results in two things; the first is a reduction in the wetting of aggregate particles (Khatib 2008), which increases the amount of free water; hence the workability of concrete increases. The second effect is an increase in the thickness of the cement paste which coats the CA particles (Hu and Wang 2011). Increasing the coating thickness of particles reduces the friction between them and hence, flow properties show improvement. As a result of this, it is expected that when the CA size increases, the flowing times and plastic viscosity of a concrete should decrease. However, most studies show the opposite of this prediction to be true; increased CA size causes an increase in flowing times for V-funnel testing. This result could be due to the character of the V-funnel test. In this test, there is a funnel with a narrow bottom outlet and during testing, concrete should pass through this outlet. It is obvious that flow properties, such as the friction between the CA particles, affects the flowing time, however there is another factor, the arching effect of coarse particles close to the bottom outlet, which also increases the flowing time (Su *et al.* 2001, Nanthagopalan and Santhanam 2009). Furthermore, the LS particles have an angular shape and rough surface texture, similar to the crushed CA used in the mixture. This may cause more arching effects as a result of interlocking between the particles (Kwan and Ng 2010). However, F type FA particles, show lubrication (Jiao *et al.* 2017) and ball bearing effects (Jalal *et al.* 2013, Laskar and Talukdar 2008) due to their spherical shape and smooth surface (Fig. 1),

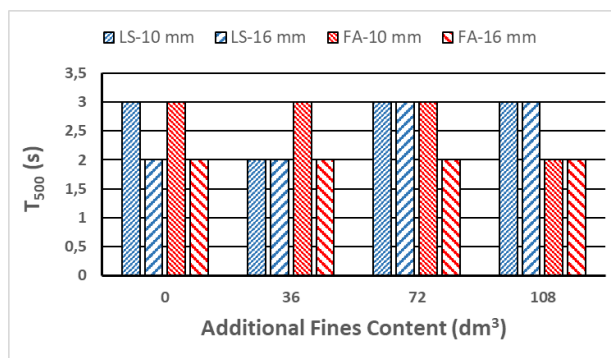


Figure 4. Variation of T₅₀₀ with fines contents

which may reduce the arching effect, as a result of which the flowing times of the SCCs with larger CA becomes shorter than those of smaller size because the latter have a greater surface area than the former. Also, for the same reason, the FA-added mixtures have either the same or slightly longer flowing times than the control mixture without additional fines, although the difference between the flowing times of the LS-added mixtures and control mixtures (and also between the former mixtures and FA-added ones) are larger (Fig. 5). Similarly, the V-funnel times measured on FA-added SCCs were shorter than those of dolomite powder (2011) and LS (Silva and Brito 2013).

3.4. Segregation Resistance

Two methods (sieving and penetration) were used to determine the segregation resistance of SCCs and the results are given in Figs. 6 and 7 for both methods, respectively. These figures show that as the maximum size of CA increases, the sieve segregation also increases in general (except the SCCs with maximum amount of FA).

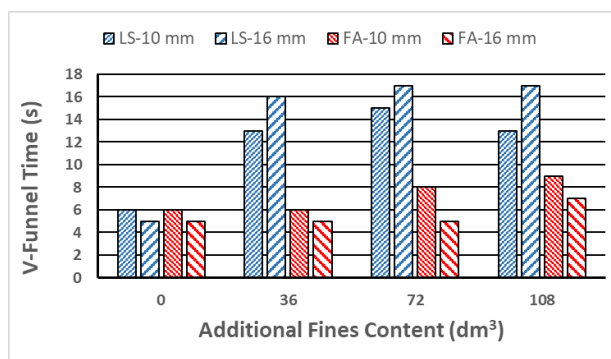


Figure 5. Variation of V-funnel flowing time with fines content.

It is known that as the maximum aggregate size of a concrete increases, the specific surface area decreases, which reduces the frictional force between the CA particles and mortar. Because of this, large particles can settle more than small particles in concrete. It was suggested by using Stokes' Law that, the spherical particles (CAs) in a liquid (mortar) can settle when the dimensionless parameter Y_g (Eq. 1) remains under 0.143 (Beris et al. 1985).

$$Y_g = \frac{3 \cdot \tau_0}{2 \cdot R \cdot |\Delta\rho| \cdot g} \quad (2)$$

where τ_0 is the yield stress (N/m²) of the mortar part of SCC, $|\Delta\rho|$ is the density difference (kg/m³) between the CA and mortar, R is the maximum radius (m) of the CA, and g is the gravity acceleration. Eq. (2) indicates that when the size of CA increases, Y_g decreases, causing settlement of the larger CA particles, which results in segregation. Maximum limits of 10% (Khayt et al. 1999) and 8 mm (Bui et al. 2002) were suggested for the sieving and penetration tests, respectively. Fig. 6 shows that for the SCCs with 10 mm CA size, the sieve segregation test results remained under the segregation limit for both fines, except the mixture with the highest amount of FA content. However, for 16 mm CA size, a considerable segregation was predicted for the highest amount of fines; higher for that with FA than that of LS. The high segregation obtained for the highest FA content can be attributed to the low viscosity of this concrete compared with that of the LS-added concrete.

Static segregations depends on the CA size, the density difference between the aggregate and

paste, the viscosity and yield stress of the paste, the aggregate volume fraction and grading, and the type of cement paste (Shen et al. 2009). Fig. 6 also indicates that segregation increases with an increase in fines in general. For the concretes with constant W/C ratio, increases in fines content causes increases in paste volume, which separates the CA particles from each other and enables them to settle more easily (Esmaeilkhanian 2014).

The segregation results measured by the penetration method are illustrated in Fig. 7 for both fines. Fig. 7 shows that for the 10 mm CA size, all of the penetration results indicated no segregation for the LS or the FA. However, for low fines contents the penetrations were slightly higher for LS-added SCCs than for those of FA. When the fines were increased to the highest level, penetration increased for both types of fines (slightly higher for FA) but still remained within the limits. When SCCs with 16 mm CA are considered, penetration slightly exceeded the segregation limit for the two highest LS contents. Similarly, Silva and Brito (2015) reported that the SCCs with FA are less prone to segregation compared with those of LS. Furthermore, the penetrations obtained for the LS were higher than those of FA for all levels of fines, including the highest fines content, which contradicts the results of the sieve tests. Dynamic and static segregations are defined as the separation of CA from mortar in fresh concrete during transporting or placing and during settlement, respectively (El-Chabib and Nehdi 2006). The penetration and sieve tests are acceptable static segregation methods (Shen et al. 2015) however; the latter method also includes the actions of flow, which may be the reason for the

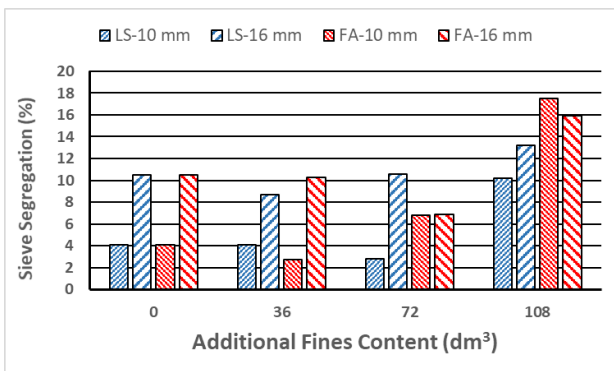


Figure 6. Variation of sieving segregation with fines content

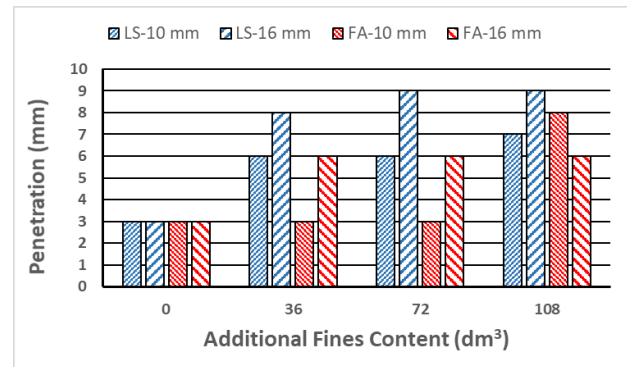


Figure 7. Variation of penetration segregation with fines contents

differences between the measured results.

3.5. J-Ring Results

In the J-ring test, concrete passes through steel bars representing reinforcement in reinforced concrete structures. This test measures the ability of an SCC to flow and pass through obstacles. The difference between the middle point inside the ring and the average heights of four points just outside the ring (blocking step) can be taken as a measure of the passing ability. Variations of blocking steps in J-ring tests, for varying amounts of LS and FA, are demonstrated in Fig. 8 for both CA sizes. The SCCs, without any extra fines but prepared with the addition of VMA, showed the higher blocking step for both maximum aggregate sizes than those of the mixtures using LS or FA. Similarly, by using the L-box test, the blocking of SCC was investigated by Petersson and Billberg (1999) and it was found that only up to 10% of SCC filler can be reduced by using VMA. Furthermore, the blocking steps of these concretes exceeded the limit of 10 mm (EFNARC 2002), showing that, although a concrete may have a high slump flow, it may still show blocking. However, the addition of $36 \text{ dm}^3/\text{m}^3$ LS into these concretes reduced the blocking step under the limit of 10 mm. Similarly, addition of ground stone powder beyond $50 \text{ kg}/\text{m}^3$ reduced the blocking step to under 10 mm (Mueller *et al.* 2014). Fig. 8 also shows that the blocking step is smaller for the CA size of 10 mm than for 16 mm, in general, with the exception of SCCs with fines of 72 dm^3 , which have equal steps for both sizes.

When the SCCs prepared with FA are considered

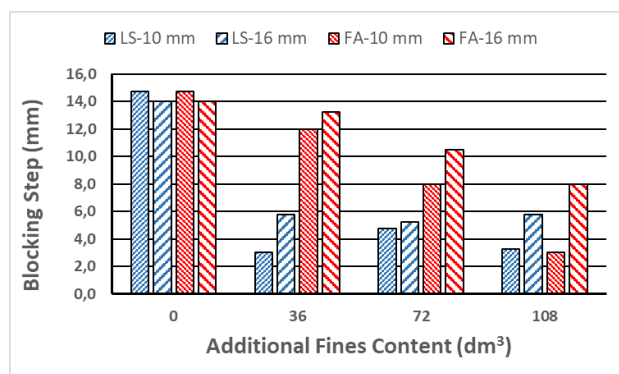


Figure 8. Variation of blocking step with fines content.

(Fig. 8), the blocking step reduced with an increase in FA content for both CA sizes. Besides, the greater the aggregate size, the higher the blocking step. For low amounts of FA, the blocking exceeds the limit and it was necessary to include at least $72 \text{ dm}^3/\text{m}^3$ FA for the 10 mm aggregate size but more than that for the 16 mm aggregate size in order to remain under the limit. Similarly, Pandurangan *et al.* [49] reported that when the size of the CA was increased from 10 to 20 mm, the blocking step increased 83.8% and 34.9% for low (40% of cement) and high (60%) FA contents, respectively.

Fig. 8 shows that the FA-added SCCs have higher blocking steps than those of LS for all fines contents and both aggregate sizes, except for the 10 mm aggregate size and the maximum amount of fines, which are approximately equal. It seems that a certain amount of the CA in FA-added SCCs separates from the mortar while passing between the bars during the J-ring test. This behavior could be due to the low viscosity of FA-added concretes. It is known that viscosity is related to the cohesion between the particles in a concrete, which holds the particles together. A concrete with a higher viscosity, hence with a higher cohesion, can pass between the obstacles (bars) keeping its unity and without segregation. For this reason, the SCCs prepared with LS showed low blocking step, owing to the higher viscosities than those of FA-added ones. Okamura and Ouchi (2003) explained that highly viscous paste is required to avoid the blockage when concrete flows through reinforcing bars. Likewise, it was reported that the risk of blockage could be reduced by providing adequate viscosity, hence maintaining the solid particles in good suspension as they pass the obstacles (Khayat 1999). Similarly, increased blocking steps were obtained in SCCs with increased fly ash content (Liu 2010).

4. Conclusions

The following conclusions can be drawn from this study, regarding the effects of fines type and content as well as maximum aggregate size on the workability properties of SCCs.

1. Slump flow either showed a slight increase or remained unchanged with both LS and FA additions up to $72 \text{ dm}^3/\text{m}^3$ and a large increase after this amount of fines. SP content decreased with increasing powder content for both types of fines and aggregate sizes.

2. T_{500} flowing times remained at between 2 to 3 seconds and did not show a particular trend with the addition of fines or aggregate size. However, V-funnel times increased with the addition of LS, probably due to the friction between the particles and as well as arching effects. The flow times either remained constant or increased with an increasing amount of FA content. Additionally, V-funnel times were shorter for the FA added mixtures than those of LS ones, due to the differences in shape and surface texture of the fine particles.

3. For both LS and FA fines, segregation measured by both methods displayed higher segregation for SCCs with 16 mm aggregate size than for those with 10 mm. By the sieving method, all the SCCs prepared remained in the SR2 segregation resistance class in general. The penetration method predicted segregations either under or equal to the limit of 8 mm for the SCCs prepared with 10 mm aggregate size, however, it slightly exceeded the limit for those prepared with 16 mm aggregate and LS mixtures.

4. SCCs prepared with VMA but without any extra fine material showed the highest blocking step in the J-ring test, but the addition of LS powder of $36 \text{ dm}^3/\text{m}^3$ and above reduced the blockage below the 10 mm limit for both aggregate sizes. Fly ash-added SCCs displayed higher segregation than those of LS.

Acknowledgments

The authors wish to thank the Scientific and Technological Research Council of Turkey (TUBITAK) for providing support for this study (MAG-115M483). The authors also thank ITU. BAP (Project No. 39476) for their support.

5. References

- Askarian, M., Aval, S.F., Joshaghani, A., 2018. A comprehensive experimental study on the performance of pumice powder in self-compacting concrete (SCC). *Journal of Sustainable Cement-Based Materials*, **7**, 340–356.
- ASTM. C1712. 2014. Standard Test Method for Rapid Assessment of Static Segregation Resistance of Self-Consolidating Concrete Using Penetration Test. ASTM-C1712. West Conshohocken, PA, USA.
- Barbhuiya, S., 2011. Effects of fly ash and dolomite powder on the properties of self-compacting concrete. *Construction and Building Materials*, **25**, 3301-3305.
- Beris, A. N., Tsamopoulos, J.A. Armstrong, R.C. and Brown, R.A., 1985. Creeping motion of a sphere through a Bingham plastic. *Journal of Fluid Mechanics*, **158**, 219–244.
- Bouzian., T., 2013. Assessment of fresh properties and compressive strength of self-compacting concrete made with different sand types by mixture design modelling approach. *Construction and Building Materials*, **49**, 308–314.
- Bui, V. K., Montgomery, D., Hinczak, I. and Turner, K., 2002. Rapid testing methods for segregation resistance of self-compacting concrete. *Cement and Concrete Research*, **32**, 1489-1496.
- Diamantonis, N., Marinos, I., Katsiotis, M.S., Sakellariou, A., Papathanasiou, A., Kaloidas, V. and Katsioti, M., 2010. Investigations about the influence of fine additives on the viscosity of cement paste for self-compacting concrete. *Construction and Building Materials*, **24**, 1518–1522.
- EFNARC 2002. (The European Federation of Specialist Construction Chemicals and Concrete Systems) Specification and Guidelines for Self-Compacting Concrete. EFNARC. Norfolk, UK.
- EFNARC 2005. The European Guidelines for Self-Compacting Concrete: Specification, Production and Use. The Self-Compacting Concrete European Project Group. Norfolk, UK.
- EN 197-1. CEN (European Committee for Standardization). 2011. Cement -Part1: Composition, Specifications and Conformity Criteria for Common Cements. Brussels, Belgium.
- EN 12350-8. CEN (European Committee for Standardization). 2010a. Testing fresh concrete - Part

- 8: Self-compacting concrete - Slump-flow test. Brussels, Belgium.
- EN 12350-9. CEN (European Committee for Standardization). 2010b. Testing fresh concrete - Part 9: Self-compacting concrete — V-funnel test. Brussels, Belgium.
- EN 12350-11. CEN (European Committee for Standardization). 2010d. Testing fresh concrete - Part 11: Self-compacting concrete — Sieve segregation test. Brussels, Belgium.
- EN 12350-12. CEN (European Committee for Standardization). 2010c. Testing fresh concrete - Part 12: Self-compacting concrete — J-ring test. Brussels, Belgium.
- El-Chabib, H. and Nehdi, M., 2006. Effect of mixture design parameters on segregation of self-consolidating concrete. *ACI Materials Journal*, **103**, 374-383.
- Esmailkhanian, B., Khayat, K.H., Yahia, A. and Feys, D., 2014. Effects of mix design parameters and rheological properties on dynamic stability of self-consolidating concrete. *Cement and Concrete Composites*, **54**, 21–28.
- Felekoglu, B., Tosun, K., Baradan, B. Altun, A. and Uyulgan, B., 2006. The effect of fly ash and limestone fillers on the viscosity and compressive strength of self-compacting repair mortars. *Cement and Concrete Research*, **36**, 1719–1726.
- Hu, J. and Wang, K., 2011. Effect of coarse aggregate characteristics on concrete rheology. *Construction and Building Materials*, **25**, 1196–1204.
- Jalal, M., Fathi, M. and Farzad, M., 2013. Effects of fly ash and TiO₂ nanoparticles on rheological, mechanical, microstructural and thermal properties of high strength self-compacting concrete. *Mechanics of Materials*, **61**, 11-27.
- Jiao, D., Shi, C., Yuan, Q., An, X., Liu, Y. and Li., H., 2017. Effect of constituents on rheological properties of fresh concrete-A review. *Cement and Concrete Composites*, **83**, 146-159.
- Khaleel, O. R., Al-Mishhadani, S. A. and Abdul Razak, H., 2011. The effect of coarse aggregate on fresh and hardened properties of self-compacting concrete (SCC). *Procedia Engineering*, **14**, 805–813.
- Khatib, J.M., 2007. Performance of self-compacting concrete containing fly ash. *Construction and Building Materials*, **22**, 1963–1971.
- Khayat, K. H., Hu, C. and Monty, H., 1999. Stability of self-consolidating concrete, advantages and potential applications. Proc., 1st International RILEM Symposium on Self-Compacting Concrete, edited by A. Skarendahl, Ö. Petersson, PRO 7, RILEM Pub. SARL, Stockholm, Sweden, 143-152.
- Khayat, K. H. 1999., Workability, testing, and performance of self-consolidating concrete. *ACI Materials Journal*, **96**, 346-353.
- Koehler, E. P. and Fowler, D. W., 2007a. Aggregate in self-consolidating concrete. ICAR Project 108, The University of Texas at Austin: International Center for Aggregates Research, p. 362.
- Koehler, E. P. and Fowler, D.W., 2007b. Proportioning SCC based on aggregate characteristics. Proc., 5th Int. RILEM Symp. on Self-Compacting Concrete, edited by G. De Schutter and V. Boel, Gent, Belgium, 67-72.
- Kraenkel, T., Lowke, D. and Schiebl, P., 2009. Effect of coarse aggregate on properties of self-compacting concrete. Proc., 2nd Inter. Symp. on Design, Performance and Use of Self-Consolidating Concrete, SCC'2009-China, edited by C. Shi, Z. Yu, K.H. Khayat and P. Yan, Beijing, China, 201-211.
- Kwan, A. K. H. and Ng, I.Y.T., 2010. Improving performance and robustness of SCC by adding supplementary cementitious materials. *Construction and Building Materials*, **24**, 2260–2266.
- Laskar, A. I. and Talukdar, S., 2008. Rheological behavior of high performance concrete with mineral admixtures and their blending. *Construction and Building Materials*, **22**, 2345-2354.
- Liu, M., 2009. Self-compacting concrete with different levels of pulverized fuel ash. *Construction and Building Materials*, **24**, 1245–1252.
- Mueller F. V. and Wallevik O. H., 2009. Effect of maximum aggregate size in air-entrained eco-concrete. Proc., 2nd Inter. Symp. on Design, Performance and Use of Self-Consolidating Concrete, SCC'2009-China, edited by C. Shi, Z. Yu, K.H. Khayat and P. Yan, Beijing, China, 664-673.
- Mueller, F. V., Wallevik, O. H. and Khayat, K. H., 2014. Linking solid particle packing of Eco-SCC to material performance. *Cement and Concrete Composites*, **54**, 117–125.
- Nanthagopalan, P. and Santhanam, M., 2009. Experimental investigations on the influence of paste composition and content on the properties of self-compacting concrete. *Construction and Building Materials*, **23**, 3443–3449.

- Navarrete, I. and Lopez, M., 2016. Estimating the segregation of concrete based on mixture design and vibratory energy. *Construction and Building Materials*, **122**, 384–390.
- Okamura, H. and Ouchi, M., 2003. Self-compacting concrete. *Journal of Advanced Concrete Technology*, **1**, 5-15.
- Pandurangan, K., Ramakrishna, G. and Kothandaraman, S., 2012. Effect of coarse aggregate size and shape on the strength and flow characteristics of self-compacting concrete. *Indian Concrete Institute Journal*, **13**, 1-7.
- Petersson, Ö. and Billberg, P., 1999. Investigation on blocking of self-compacting concrete with different maximum aggregate size and use of viscosity agent instead of filler. Proc., 1st International RILEM Symposium on Self-Compacting Concrete, edited by A. Skarendahl and Ö. Petersson. RILEM Pub., SARL, Stockholm, Sweden, 333-344.
- Ponikiewski, T. and Golaszewski, J., 2013. The rheological and mechanical properties of high-performance self-compacting concrete with high-calcium fly ash. *Procedia Engineering*, **65**, 33-38.
- Shen, L., Struble, L. and Lange, D., 2009. Modeling static segregation of self-consolidating concrete. *ACI Materials Journal*, **106**, 367-373.
- Shen, L., Jovein, H. B. and Wang, Q., 2015. Correlating aggregate properties and concrete rheology to dynamic segregation of self-consolidating concrete. *Journal of Materials in Civil Engineering*, **28**, 040150671.
- Shindoh, T. and Matsuoka Y., 2003. Development of combination-type self-compacting concrete and evaluation test methods. *Journal of Advanced Concrete Technology*, **1**, 26-36.
- Silva, P. and Brito, J., 2013. Electrical resistivity and permeability of self-compacting concrete with incorporation of fly ash and limestone filler. *Advances in Concrete Construction*, **1**, 65-84.
- Silva, P. R. and Brito, J., 2015. Fresh-state properties of self-compacting mortar and concrete with combined use of limestone filler and fly ash. *Materials Research*, **18**, 1097-1108.
- Skender, Z., Bali A., and Kettab, R., 2021. Self-compacting concrete (SCC) behavior incorporating limestone fines as cement and sand replacement. *European Journal of Environmental and Civil Engineering*, **25**, 1852–1873.
- Su, N., Hsu, K.-C. and Chai, H.-W., 2001. A simple mix design method for self-compacting concrete. *Cement and Concrete Research*, **31**, 1799–1807.
- Takada, K. and Tangtermsirikul, S., 2000. Self-Compacting Concrete - State-of-the-Art Report of RILEM TC 174-SCC. Edited by Å. Skarendahl, Ö. Petersson, RILEM Pub. SARL, 25-39.
- Varhen, C., Dilonardo, I., de Oliveira Romano, R. C., Pileggi, R. G. and de Figueiredo, A. D., 2016. Effect of the substitution of cement by limestone filler on the rheological behaviour and shrinkage of microconcretes. *Construction and Building Materials*, **125**, 375-386.
- Yahia A. and Khayat, K. H., 2006. Modification of the concrete rheometer to determine rheological parameters of self-consolidating concrete. Proc., 2nd International Symposium on Concrete through Science and Engineering, edited by J. Marchand, B. Bissonnette, R. Gagné, M. Jolin and F. Paradis, RILEM Publications SARL, Canada, 375-380.
- Zeghichi, L., Benghazi, Z. and Baali, L., 2014. The effect of the kind of sands and additions on the mechanical behaviour of S.C.C. *Physics Procedia*, **55**, 485 – 492.
- Zhu, W. and Gibbs, J.C., 2005. Use of different limestone and chalk powders in self-compacting concrete. *Cement and Concrete Research*, **35**, 1457–1462.

Anlık Güç Spektrumu ile Eşleştirilmiş Kayıtların Tek Serbestlik Dereceli Sistemlerin İnelastik Yer Değiştirmelerine Etkisi

Esra ZENGİN¹

¹ Beykent Üniversitesi, Mühendislik Mimarlık Fakültesi, İnşaat Mühendisliği Bölümü, İstanbul.

e-posta: esrazengin@gmail.com ORCID ID: <http://orcid.org/0000-0002-6543-4526>

Geliş Tarihi: 18.11.2021

Kabul Tarihi: 22.02.2022

Öz

Yapının birinci periyodundaki elastik spektral ivme ($S_a(T_1)$) ile anlık güç ($IP(T_1)$) parametresinin birlikte kullanılması, yapının sismik tasarım ve değerlendirilmesinde yakın saha deprem kayıtlarının darbe özelliklerinin açıkça dikkate alınması ihtiyacını ortadan kaldırmaktadır. Yakın zamanda önerilen kayıt eşleştirme algoritmasında, yakın saha yer hareketleri hedef S_a spektrumu ve IP spektrumu ile aynı anda eşleşmektedir. Bu çalışma, IP 'nin kayıt eşleştirmedeki önemini yalnızca S_a ile eşleştirilen kayıtlardan ve S_a ve IP ile eşleştirilen kayıtlardan elde edilen tek serbestlik dereceli sistemlerin doğrusal olmayan yer değiştirmelerini karşılaştırarak değerlendirmektedir. Orijinal ve eşleştirilen kayıtların sonuçları arasında herhangi bir fark olup olmadığını ve maksimum yer değiştirmeler arasındaki farklılıkların ne ölçüde kayıt setlerinin IP 'lerindeki farklılıklara atfedilebileceğini test etmek için orijinal kayıtlarla da doğrusal olmayan dinamik analizler gerçekleştirilmiştir. Yer değiştirme değerlerinin kayıt setlerinin median IP seviyelerine duyarlı olabileceği ve kayıt eşleştirmede IP parametresinin dikkate alınmasının yakın saha yer hareketlerine maruz kalan yapıların performanslarının doğru bir şekilde tahmin edilmesinde önemli olduğu sonucuna varılmıştır.

Anahtar kelimeler

Yakın saha yer hareketleri; Darbeli kayıtlar; Kayıt eşleştirme; Doğrusal olmayan dinamik analiz

Influence of Instantaneous Power Spectrum Matched Records on Inelastic Displacements of Single-Degree-of-Freedom Systems

Abstract

The use of Instantaneous Power ($IP(T_1)$) together with elastic spectral acceleration at the first mode period of the structure ($S_a(T_1)$) alleviates the need for explicit consideration of pulse characteristics of the near-fault records in seismic design and assessment of structures. A recently proposed record matching algorithm can simultaneously match the near-fault records to the target S_a - and IP - spectrum. This study evaluates the influence of consideration of IP in the record matching process by comparing the maximum inelastic displacements of single-degree-of-freedom systems obtained from S_a -only matched records and S_a - and IP -matched records. We also consider original records to test whether there are any differences between the results of original and matched records and to what extent the differences in structural responses can be attributed to differences in IP s of the record sets. We find that inelastic displacements can be sensitive to the median IP levels of the record sets, and that the consideration of the IP in record matching can be important for the accurate prediction of the seismic performance of structures subjected to near-fault ground motions.

Keywords

Near-fault ground motions; pulse-like records; Record matching; Nonlinear dynamic analysis

1. Giriş

Yapıların doğrusal olmayan dinamik analizinde tasarım yer hareketi seviyesi ile uyumlu kayıtlar elde etmek için senaryo depreminin sismolojik parametreleri (büyüklük, mesafe, yerel zemin sınıfı) ile uyumlu seçilmiş yer hareketlerinin spektrumu

hedef spektrumla uyumlu olacak şekilde ölçeklendirilir ya da eşleştirilir. Güvenilir ve doğru bir yapısal tepki tahmini için tasarım deprem yer hareketinin kritik yönlerini temsil edebilen kayıt seçim ve ölçeklendirme yöntemini kullanmak oldukça önemlidir. Abrahamson (1992) tarafından geliştirilen ve yer hareketinin durağan olmayan

özelliklerini koruyabilen spektrum eşleştirme yöntemi (RspMatch) ivme kaydına zaman tanım alanında dalgacık fonksiyonları ekleyerek kayıt spektrumu ile hedef spektrum arasındaki spektrum uyumluluğu yakalar. Spektrumu eşleştirilmiş yer hareketlerinin kullanılması yapısal tepkideki değişkenliği düşürdüğü için dinamik analizler için gerekli kayıt sayısında da azalmaya neden olur. Ancak bu yöntem, seçilen belli bir periyot aralığındaki spektral genliklerin eşleştirilmesine dayandığı için yapısal tepkiyi önemli ölçüde etkileyen yer hareketinin diğer özelliklerinin etkisini göz önüne almaz. Örneğin, hız darbesi içeren yakın saha yer hareketlerinin hız zaman serilerinde kısa zaman aralığında büyük miktarda enerjinin toplandığı gözlemlenmiştir (Somerville *et al.* 1997). Darbesiz kayıtlara göre farklı özelliklere sahip olan bu tarz kayıtların yıkıcı etkileri darbenin genliği ve periyodu (T_p) ile karakterize edilmiştir (Alavi and Krawinkler 2000). Literatürdeki birçok çalışma darbeleri yakın saha yer hareketlerinin tek serbestlik dereceli (TSD) sistemlerin maksimum inelastik yer değiştirme (u_m) taleplerini önemli ölçüde etkilediğini göstermiştir (Baez and Miranda 2000, Chopra and Chintapakdee 2004, Akkar *et al.* 2004). Betonarme ve çelik çerçeve sistemlerde darbeleri kayıtların darbesiz kayıtlara göre süneklik ve kat ötelenme taleplerini arttırdığı literatürde gösterilmiştir (Bertero *et al.* 1978, Nakashima *et al.* 2000, Liao *et al.* 2001, Baker and Cornell 2008).

Sismik tasarım ve değerlendirme yöntemlerinde yapısal tepkiyi tahmin etmede yaygın olarak kullanılan ve yapının temel periyodundaki elastik spektral ivmeyle tanımlanan şiddet ölçüsü ($Sa(T_1)$) darbeleri yakın saha yer hareketlerinin yapılar üzerindeki etkilerini yakalayamamaktadır. Zengin ve Abrahamson (2020a) tarafından önerilen $Sa(T_1)$ ve anlık güçten ($IP(T_1)$) oluşan vektör şiddet ölçüsünün yakın saha depremlerin yıkıcı etkilerini verimli bir şekilde yakaladığı gösterilmiştir. Önerilen bu ikincil şiddet ölçüsünün etkilerini göz önüne almak için kayıt seçim ve eşleştirme yöntemleri önerilmiştir (Zengin and Abrahamson 2020b, 2021a). Zengin ve Abrahamson (2021a) çalışmasında, yakın saha kayıt eşleştirme yöntemlerinde kayıtların IP değerlerinin

hedef IP değerlerle uyumlu olması gerektiği belirtilmiştir.

Mevcut uygulamalarda sıklıkla kullanılan spektrum eşleştirme yöntemi ile ilgili bir endişe de, spektrumu eşleştirilmiş yer hareketleriyle elde edilen yapısal tepki parametrelerinin ne ölçüde doğru ve gerçekçi olduğudur. Bu bağlamda özellikle medyan yapısal tepkinin konservatif olarak tahmin edilip edilmediği araştırılmış, ancak kullanılan farklı hedef spektrumları, kayıt setleri ve yapısal modeller yapılan çalışmalar arasında tutarsız sonuçlara neden olmuştur (Grant 2012). Bu yüzden genellikle spektrumu eşleştirilmiş kayıtların gerçekçiliğini görmek için eşleştirme öncesi ve sonrası ivme, hız ve yer değiştirme zaman serileri karşılaştırılmaktadır. Darbeli yakın saha yer hareketleri için darbe parametrelerinin korunup korunmadığı kontrol edilmektedir. Bunun yanısıra, spektrumu eşleştirilmiş yer hareketinin dinamik analizlerde kullanımının uygunluğu sahada beklenen sismik taleple tutarlı yapısal tepkinin doğru bir şekilde tahmin edilmesiyle de kontrol edilmektedir.

Bu çalışma, yakın saha yer hareketlerini hem elastik spektral ivme (Sa) spektrumu hem de IP spektrumu ile eşleştirmektedir. Farklı kayıt eşleştirme yöntemlerinin maksimum yer değiştirme dağılımı üzerindeki etkisinin incelenmesi amacıyla farklı periyotlara sahip TSD sistemlerin doğrusal olmayan dinamik analizleri Sa spektrumu ile eşleşen kayıtlar, Sa ve IP spektrumları ile eşzamanlı eşleşen kayıtlar ve orijinal kayıtlar altında yapılmıştır. Kayıt setlerinin IP değerleri hedef IP değerleri ile karşılaştırılmış ve sonuçlara olan etkileri irdelenmiştir.

2. Kayıt Eşleştirme Yöntemi ve Kayıt Özellikleri

Yer hareketinin tek bir bileşenin geometrik ortalama veya RotD50 ortalama bileşeni kullanılarak oluşturulmuş hedef spektruma eşleştirilmesi kaydın spektral değişkenliğinin yapay olarak bastırılmasına yol açmaktadır. Bu yüzden, ortalama hedefe göre kaydın bileşeninin değişkenliğinin korunması amacıyla Bileşen Değişkenlik Oranı (BDO) Denklem 1 ile tanımlanmıştır:

$$BDO_{ij} = \frac{Sa_i^{H_{j,kayıt}}}{Sa_i^{RotD50,kayıt}} \quad (1)$$

Yukarıdaki denklemde, $Sa_i^{H_{j,kayıt}}$ j kayıt bileşeni için i periyodundaki spektral ivmeyi göstermektedir. Daha sonra bileşene özgü hedef spektrumu ($Sa_i^{H_{j,hedef}}$) Denklem 2 kullanılarak hesaplanmıştır:

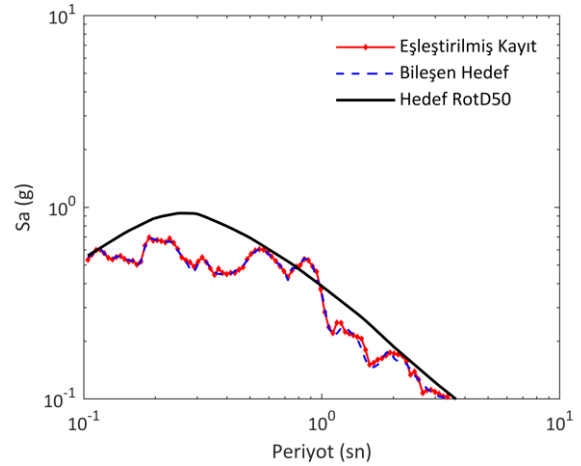
$$Sa_i^{H_{j,hedef}} = BDO_{ij} \times Sa_i^{hedef} \quad (2)$$

Sa_i^{hedef} , i periyodundaki hedef spektral ivmeye karşılık gelmektedir. Bileşene özel IP hedefi için BDO'yu hesaplariken, RotD50 yerine kaydın geometrik ortalama IP değerleri kullanılmaktadır. Çünkü IP için önerilen koşullu yer hareketi modeli, kayıtların yatay bileşenlerinin geometrik ortalamasına göre önerilmiştir (Zengin and Abrahamson 2020b). Bu şekilde kaydın bileşenleri arasındaki spektral ve IP değışkenlikleri korunmuştur.

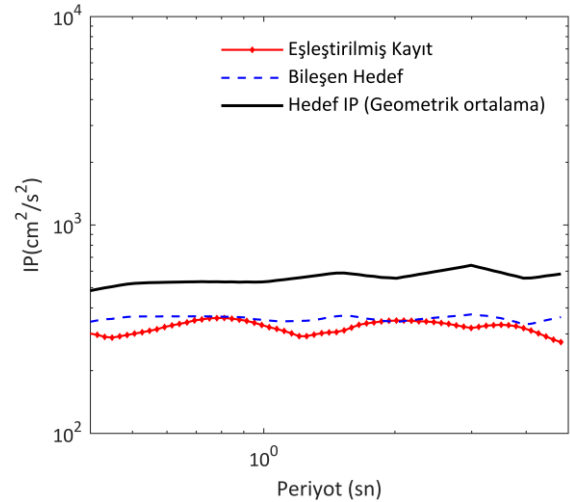
Bu çalışmada, Sa eşleştirmeli kayıt setleri RspMatch programındaki yaklaşımla elde edilmiştir. Kayıtların ivme serilerine zaman tanım alanında kosinüs dalgacık fonksiyonları eklenerek Sa spektrum eşleştirmesi gerçekleştirilmiştir. IP eşleştirmesi yaklaşımında ise kayıtların hız zaman serilerine Ricker dalgacıkları (Ricker 1953) eklenmiştir. Seçilen kayıt bileşenleri Denklem 2 kullanılarak elde edilen Sa ve IP hedef spektrumlarına yakın bir eşleşmeye sahip olana kadar ardışık şekilde modifiye edilmiştir. Sa ve IP kayıt eşleştirmelerinde Zengin ve Abrahamson (2021a ,b) tarafından geliştirilen algoritma kullanılmıştır (https://github.com/zenginesra/Sa_IPmatch).

Abrahamson vd. (2014) yer hareketi modeli kullanılarak büyüklük (M_w) 7.5, kırılma mesafesi (R_{rup}) 10 km ve ortalama kayma dalgası hızı (V_{s30}) 400 m/sn olan bir deprem senaryosu için 84. yüzdilik dilimine tekabül eden hedef senaryo spektrumu oluşturulmuştur. Şekil 1, RotD50 hedef spektrumu ve Northridge-01 ($M_w=6.69$) depremi Sylmar Olive istasyonunda kaydedilen yer hareketinin (yatay bileşen-1) bileşene özgü spektrumu Denklem 2 kullanılarak elde edilmiş ve kaydın spektrumu seçilen periyot aralığında bu spektruma eşleştirilmiştir.

Şekil 2, koşullu IP yer hareketi modeli kullanılarak elde edilen medyan spektrumu, bileşene özgü hedef spektrumu ve Sa ve IP eşleştirme yöntemi kullanılarak elde edilen eşleştirilmiş kayıt IP spektrumunu göstermektedir. Sa ve IP eşleştirme yöntemleri seçilen yer hareketinin iki yatay bileşeni için uygulanması gerekir. Böylece eşleştirilmiş kayıtların geometrik ortalaması hedef senaryo spektrumlarla uyum gösterecektir.



Şekil 1. RotD50 hedef spektrumu ve Northridge-01 ($M_w=6.69$) depremi Sylmar Olive istasyonundaki yer hareketinin (yatay bileşen-1) bileşene özgü spektrumla eşleştirilmiş kayıt spektrumu.



Şekil 2. Hedef medyan spektrumu, bileşene özgü hedef spektrumu ve Sa ve IP eşleştirme yöntemi kullanılarak elde edilen eşleştirilmiş kayıt IP spektrumu.

Doğrusal olmayan analizlerde kullanılmak üzere eşleştirilecek kayıt seti hız darbeli ve darbesiz olarak sınıflandırılmış kayıt grubundan oluşturulmuştur. Bunun için NGA-West2 kayıt veritabanı M_w 6.5-7.5,

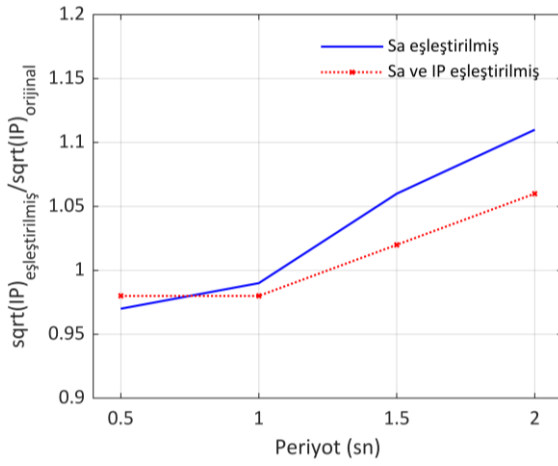
R_{rup} 0-20 km ve V_{s30} 180-760 m/sn aralıklarında sınırlandırılmış ve hedef spektruma spektral şekilleri en yakın 11 adet yer hareketi seçilmiştir. Tek bir depremin sonuçlarda yanlılık yaratmaması için aynı depremden en fazla 3 istasyon kaydı kullanılmıştır. Seçilen kayıt setinde 7 adet darbeli kayıt ve 4 adet darbesiz kayıt vardır. Analizler, yer hareketinin iki yatay bileşeni için gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmada kullanılan deprem kayıtların listesi Çizelge 1’ de gösterilmiştir. Bu kayıtlar aynı zamanda eşleştirme için de kullanılmıştır.

Şekil 3, S_a eşleştirmeli, S_a ve IP eşleştirmeli kayıt setlerinin IP değerlerinin karekökünün (\sqrt{IP}), \sqrt{VIP} , orijinal kayıt setinin \sqrt{VIP} değerine oranını dört farklı periyotta göstermektedir. Orijinal kayıtlar, kayıt eşleştirme yöntemlerinin maksimum yer

değiştirmeleri tahmin etmedeki etkinliğini değerlendirmek için kullanılmıştır. Aynı zamanda, bu kayıt setinin median IP değeri koşullu yer hareketi modelinden elde edilen hedef IP değerine yakın bulunduğu için analizlerde referans kabul edilmiştir. IP şiddet ölçüsü, yakın saha yer hareketlerini etkileyen bir parametre olduğu için kayıt setlerinin ürettiği yapısal tepki dağılımı arasındaki farklar kayıt setlerinin IP değerleri arasındaki farklardan etkilenebilir. Şekil 3’te görüldüğu üzere, S_a eşleştirmeli kayıt setinin S_a ve IP eşleştirmeli kayıt setinden genelde daha yüksek IP değerine sahip olduğu görülmüştür.

Çizelge 1. Analizlerde kullanılan yakın saha deprem kayıtları.

No	Deprem	Yıl	İstasyon	M_w	R_{rup} (km)	V_{s30} (m/sn)	T_p (sn)
1	Gazli, USSR	1976	Karakyr	6.8	5.46	260	-
2	Loma Prieta	1989	LGPC	6.93	3.88	595	-
3	Loma Prieta	1989	Saratoga-Aloha Ave	6.93	8.50	381	4.57
4	Northridge-01	1994	Jensen Filter Plant	6.69	5.43	526	3.53
5	Northridge-01	1994	Rinaldi Receiving Sta.	6.69	6.5	282	1.25
6	Northridge-01	1994	Sylmar-Olive	6.69	5.3	440	2.44
7	Cape Mendocino	1992	Petrolia	7.01	8.2	422	2.99
8	Chi-Chi Taiwan	1999	CHY028	7.62	3.12	543	-
9	Duzce,Turkey	2010	Duzce	7.14	6.58	282	-
10	Darfield, New Zealand	2010	GDLC	7.0	1.22	344	6.23
11	Darfield, New Zealand	2010	HORC	7.0	7.29	326	9.92



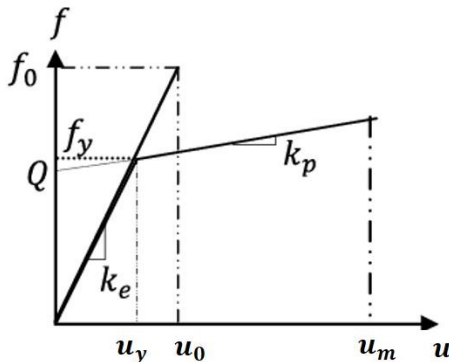
Şekil 3. Sa eşleştirmeli, Sa ve IP eşleştirmeli kayıt setlerinin IP'lerinin karekökünün (sqrt(IP)) orijinal kayıt setinin sqrt(IP) değerine oranının periyoda göre değişimi.

3. Doğrusal Olmayan Dinamik Analizler

Yer hareketine maruz TSD dereceli sistemler için hareket denklemi aşağıdaki şekilde yazılabilir:

$$\ddot{u}(t) + 2\xi\omega_0\dot{u}(t) + \omega_0^2u(t) = -\ddot{u}_g(t) \quad (3)$$

Denklem 3' deki ifadelerden ω_0 doğal frekansı, ξ viskoz sönüm oranını ifade etmektedir. $u(t)$, $\dot{u}(t)$ ve $\ddot{u}(t)$ terimleri sırasıyla sistemin görelî yer değiştirmesi, hızı ve ivmesini göstermektedir. $\ddot{u}_g(t)$ terimi ise yer hareketinin ivmesini temsil etmektedir. TSD sistemlerinin doğrusal olmayan davranışlarını simüle etmek için birçok histeretik model geliştirilmiştir (Takeda 1970, Ibarra *et al.* 2005). Ancak, tasarım prosedürünü basitleştirmek için, modern yapısal sistemlerin davranışı genellikle iki doğrusal (bilineer) kuvvet-yer değiştirme eğrisiyle temsil edilmektedir. Doğrusal olmayan bir TSD sisteminin bilinear kuvvet-yer değiştirme ilişkisi Şekil 4'te gösterilmiştir.



Şekil 4. Doğrusal olmayan bir TSD sisteminin bilinear kuvvet-yer değiştirme ilişkisi

Şekildeki k_e parametresi elastik rijitliği, k_p ise akma sonrası rijitliği göstermektedir. Burada sistemin elastik dayanımı f_0 , akma dayanımı ise f_y ile gösterilmiştir. 0.5 ile 2.0 saniye arasında dört farklı periyoda sahip TSD sistemlerin doğrusal olmayan davranışları, elastik dayanımın akma dayanımına oranı (f_0/f_y) olan dayanım azaltma faktörü $R=2,4,6$ ve 8 kullanılarak incelenmiştir. TSD sistemlerinin akma sonrası pekleşme oranı başlangıç rijitliğinin %10'u, ξ ise %5 olarak göz önüne alınmıştır. Bu durumda, $R=2$ katsayısı elastikliğe yakın durumu temsil ederken, $R=8$ katsayısı yüksek derece doğrusal olmayan davranışı temsil etmektedir. Doğrusal olmayan dinamik analizler OpenSees programında (Mazzoni *et al.* 2005) gerçekleştirilmiştir.

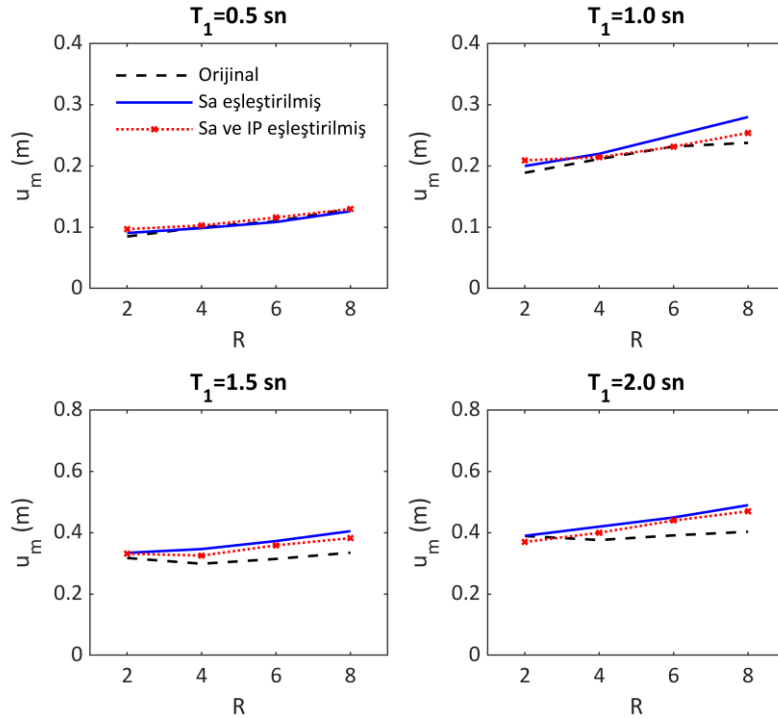
Şekil 5, TSD sistemlerin farklı periyotlarda ve farklı R değerlerinde eşleştirilmiş ve orijinal kayıt setlerinden elde edilen u_m değerlerini göstermektedir. Şekil 5'te görüldüğü üzere $T_1=0.5$ saniyedeki medyan değerler bütün kayıt setleri için hemen hemen aynıdır. $T_1=0.5$ sn iken, eşleştirilmiş kayıt setlerinin VIP değerlerinin orijinal kayıt setinin VIP değerine göre yaklaşık %5 oranında düşük olmasının (bkz. Şekil 3) sonuçları etkilemediği görülmüştür. Aynı şekilde $T_1=1.0$ saniye olduğu durumda eşleştirilmiş kayıt setleri orijinal kayıt setiyle benzer u_m değerlerini üretmiştir. Ancak, yalnızca Sa eşleştirilmiş kayıtlar, $R=8$ olduğu durumda diğer kayıt setlerine göre ortalama medyana daha yüksek tahmin etmiştir. Analiz sonuçlarına göre, kayıt setleri arasındaki IP farklılığının uzun periyotlu sistemlerin ($T_1=1.5$ sn ve $T_1=2.0$ sn) orta ve yüksek derecede doğrusal olmayan davranışında daha etkili olduğu görülmüştür. Örneğin, $R=2$ elastikliğe yakın davranışta eşleştirilmiş kayıt setlerinin VIP değerleri orijinal kayıt setine göre %7-11 oranında yüksek olmasına rağmen bütün kayıt setleri için benzer u_m elde edilmiştir. Ancak, $R=6$ ve $R=8$ olduğu durumda eşleştirilmiş kayıtların medyan u_m değerleri orijinal kayıtlara göre %10-25 oranında daha yüksek bulunmuştur.

$T_1=1.5$ sn ve $T_1=2.0$ sn iken eşleştirilmiş kayıtlar kendi içinde kıyaslandığında Sa eşleştirilmiş kayıt setinin ortalama IP değerlerinin Sa ve IP eşleştirilmiş kayıt setinin ortalama IP değerlerinden daha yüksek

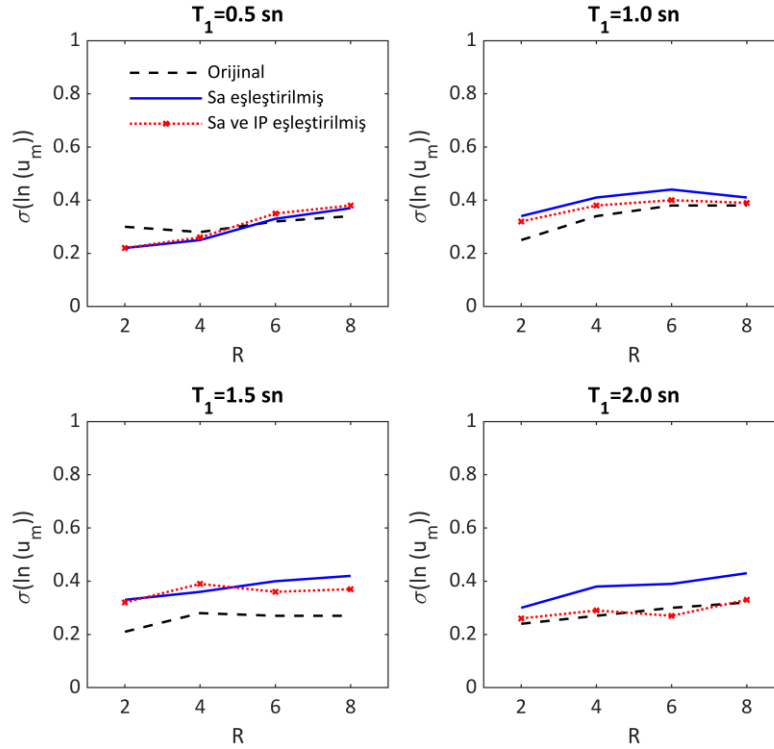
olduğu görölmektedir. Dolayısıyla, Sa eşleştirilmiş kayıt setinin ürettiği u_m değerleri Sa ve IP eşleştirilmiş kayıt setinin ürettiği u_m değerlerine göre nispeten daha yüksek çıkmıştır. Şekil 6, bu çalışmada kullanılan kayıt setlerinden elde edilen u_m değerlerinin doğal logaritmasının standart sapmasını ($\sigma(\ln(u_m))$) göstermektedir. Eşleştirilmiş kayıt setleri arasındaki IP farklarının $\sigma(\ln(u_m))$ değerlerini (saçılımı) etkilediği gözlemlenmiştir. Özellikle, yüksek periyotlu sistemler $R=6$ ve 8 durumunda iken IP kullanılarak eşleştirilen kayıt setinin Sa eşleştirilmiş kayıt setine göre daha düşük standart sapma değeri verdiği görölmüştür. Bu sonuçlar gösteriyor ki, hedef IP değeriyle uyumlu kayıt seti daha doğru u_m dağılımını üretmektedir. Bu sonuçlar aynı zamanda, yakın saha yer hareketlerinin eşleştirilmesinde IP parametresinin dikkate alınması gerektiğini göstermektedir.

4. Sonuç

Bu çalışma, yakın saha deprem kayıtlarının karakteristik özelliklerinin (darbe periyodu ve darbe genliği) etkisini yakalayan $IP(T_1)$ parametresinin kayıt eşleştirme yönteminde göz önüne alınmasının önemini göstermektedir. Farklı periyotlardaki TSD sistemlerin Sa eşleştirilmiş kayıtlar, Sa ve IP eşleştirilmiş kayıtlar ve orijinal kayıtlar altındaki u_m değerleri karşılaştırıldığında medyan u_m değerlerindeki farklılıkların kayıt setlerinin IP değerlerindeki farklılıklardan kaynaklanabileceği sonucuna varılmıştır. Özellikle, $T_1 > 0.5$ saniyeden büyük TSD sistemlerin yüksek doğrusal olmayan davranışlarında IP'nin etkili olduğu görölmüştür. Sa ve IP eşleştirilmiş kayıtlardan elde edilen u_m değerlerinin düşük standart sapma vermesi ve medyan değerlerin orijinal kayıtlarla elde edilen sonuçlarla benzer olması bu eşleştirme yönteminin güvenilirliğini göstermektedir. Gelecekteki çalışmalarda, IP'nin ve eşleştirilmiş kayıtların etkileri çok serbestlik dereceli sistemler için incelenebilir.



Şekil 5. TSD sistemlerin farklı periyotlarda ve farklı R değerlerinde eşleştirilmiş ve orijinal kayıt setlerinden elde edilen maksimum inelastik yer değiştirme değerleri.



Şekil 6. TSD sistemlerin farklı periyotlarda ve farklı R değerlerinde eşleştirilmiş ve orijinal kayıt setlerinden elde edilen maksimum inelastik yer değıştirme değerlerinin doğal logaritmasının standart sapması.

5. Kaynaklar

- Abrahamson, N.A., 1992. Nonstationary spectral matching. *Seismological Research Letters*, **63(1)**, 30.
- Abrahamson, N.A., Silva, W.J., and Kamai, R., 2014. Summary of the ASK14 ground motion relation for active crustal regions. *Earthquake Spectra*, **30(3)**, 1025–1055.
- Akcar, S., Yazgan, U., and Gulkan, P., 2004. Deformation limits for simple non-degrading systems subjected to near-fault ground motions. In *Proc of the 15th World Conferences on Earthquake Engineering (WCEE)*.
- Alavi, B., and Krawinkler, H., 2004. Behavior of moment-resisting frame structures subjected to nearfault ground motions. *Earthquake Engineering & Structural Dynamics*, **33(6)**, 687–706.
- Baéz, J. I., and Miranda, E., 2000. Amplification factors to estimate inelastic displacement demands for the design of structures in the near field. In *Proc. of the 12th World Conference on Earthquake Engineering (WCEE)*.
- Baker, J.W., and Cornell, C.A., 2008. Vector-valued intensity measures for pulse-like near-fault ground motions. *Engineering Structures*, **30(4)**, 1048-1057.
- Bertero, V. V., Mahin, S. A., and Herrera, R. A., 1978. Aseismic design implications of near-fault San Fernando earthquake records. *Earthquake Engineering & Structural Dynamics*, **6(1)**, 31-42.
- Chintapakdee, Ch., and Chopra, A.K., 2004. Seismic response of vertically irregular frames: response history and modal pushover analyses. *Journal of Structural Engineering*, **130(8)**, 1177-1185.
- Grant, D.N., 2012. Preservation of velocity pulses in response spectral matching. In *Proc. of the 15th World Conferences on Earthquake Engineering (WCEE)*.
- Ibarra, L. F., Medina, R. A., and Krawinkler, H., 2005. Hysteretic models that incorporate strength and stiffness deterioration. *Earthquake Engineering & Structural Dynamics*, **34(12)**, 1489-1511.
- Liao, W. I., Loh, C. H., and Wan, S., 2001. Earthquake responses of RC moment frames subjected to near-fault ground motions. *The Structural Design of Tall Buildings*, **10(3)**, 219-229.
- Mazzoni, S., McKenna, F., Scott, M. H., and Fenves, G. L., 2005. OpenSees command language manual. *Pacific Earthquake Engineering Research (PEER) Center*, Berkeley, CA.

- Nakashima, M., Matsumiya, T., Asano, K., 2000. Comparison in earthquake responses of steel moment frames subjected to near-fault strong motions recorded in Japan, Taiwan and the US. *In Proc. of the International Workshop on Annual Commemoration of Chi-Chi Earthquake, Technology Aspect, Taiwan*, vol. II., p. 112–23.
- Ricker, N., 1953. The form and laws of propagation of seismic wavelets. *Geophysics*, **18(1)**, 10–40.
- Somerville, P.G., Smith, N.F., Graves, R.W., Abrahamson, N.A., 1997. Modification of empirical strong ground-motion attenuation relations to include the amplitude and duration effects of rupture directivity. *Seismological Research Letter*, **68(1)**, 199-222.
- Takeda, T., Sozen, M. A., and Nielsen, N. N., 1970. Reinforced concrete response to simulated earthquakes. *Journal of the Structural Division*, **96(12)**, 2557-2573.
- Zengin, E., and Abrahamson, N.A., 2020a. A vector-valued intensity measure for near-fault ground motions. *Earthquake Engineering & Structural Dynamics*, **49(7)**, 716–734.
- Zengin, E., and Abrahamson, N.A., 2020b. Conditional ground-motion model for damaging characteristics of near-fault ground motions based on instantaneous power. *Bulletin of the Seismological Society of America*, **110(6)**: 2828–2842.
- Zengin, E., and Abrahamson, N. A., 2021a. A procedure for matching the near-fault ground motions based on spectral accelerations and instantaneous power. *Earthquake Spectra*, **37(4)**, 2545-2561.
- Zengin, E., and Abrahamson, N. A., 2021b. On the Use of Instantaneous Power for Near-Fault Record modification. *8th International Conference on Computational Methods in Structural Dynamics and Earthquake Engineering Methods in Structural Dynamics and Earthquake Engineering*, doi:[10.7712/120121.8818.19489](https://doi.org/10.7712/120121.8818.19489).

AKÜ FEMÜBİD 22 (2022) 015701 (207-213)

AKU J. Sci. Eng. 22 (2022) 015701 (207-213)

DOI: 10.35414/akufemubid.1035296

Araştırma Makalesi / Research Article

Silisyum Karbür (SiC) ile Güçlendirilmiş Çinko-Alüminyum (ZA40) Alaşımının Aşınma Parametrelerinin İncelenmesi

Emre Deniz YALÇIN^{1*}, Aykut ÇANAKÇI²^{1*}Karadeniz Teknik Üniversitesi, Sürmene Abdullah Kanca Meslek Yüksekokulu, Trabzon.²Karadeniz Teknik Üniversitesi, Metalürji ve Malzeme Mühendisliği, Trabzon.

*Sorumlu yazar e-posta: emredenizyalcin@ktu.edu.tr ORCID ID: <http://orcid.org/0000-0001-9691-1017>
e-posta: aykut@ktu.edu.tr ORCID ID: <http://orcid.org/0000-0001-5244-6467>

Geliş Tarihi: 10.12.2021

Kabul Tarihi: 02.02.2022

Öz

Bu çalışma kapsamında matris malzemesi çinko-alüminyum (ZA40) alaşım tozları içerisine takviye olarak silisyum karbür (SiC) tozları katılarak malzeme üretiminde ileri bir teknik olan toz metalürjisi (T/M) yöntemi ile ZA40/SiC kompozit numuneler üretilmiştir. Takviye miktarı olarak ZA40 matris içerisine SiC oranı ağırlıkça % 0-0,5-1-1,5 ve 2 olarak belirlenmiştir. Üretim aşamasında tozlar gezegen tipinde bilyeli öğütücüde 400 rpm devirde koruyucu argon atmosferi altında, oda sıcaklığında 2 saat mekanik alaşımlama işlemine tabi tutulmuştur. Karıştırılan tozlar 600 MPa basınç altında 500 °C sıcaklıkta 3 saat boyunca sıcak pres (hot pres) yöntemi ile sinterlenmiştir. Rijit hale getirilen tozlar sertlik ve yoğunluk değerleri alındıktan sonra ball on disk aşınma deney düzeneğinde 200 rpm devirde 100 metre yol olarak 10 ve 20N yükler altında aşınma dayanımları, ağırlık kayıpları ve sürtünme katsayıları hesaplanarak irdelenmiştir. Aşınma deneylerinden sonra numunelerin detaylı SEM (Taramalı Elektron Mikroskobu) resimleri incelenip oluşan hasarlara bakılarak aşınma etkileri belirlenmiştir. Sonuçlar göre artan SiC takviyesinin kompozitlerin fiziksel ve mekanik özelliklerini değiştirmiş olup aşınma dayanımına önemli katkılar sunduğu görülmüştür.

Anahtar kelimeler

ZA40; Silisyum karbür;
Toz Metalürjisi;
Aşınma; Sürtünme
katsayısı

Investigation of Wear Parameters of Silicon Carbide (SiC) Strengthened Zinc-Aluminium (ZA40) Alloy

Abstract

In this study, ZA40/SiC composite samples were produced by adding silicon carbide (SiC) powders as reinforcement into the matrix material zinc-aluminium (ZA40) alloy powders by powder metallurgy method, which is an advanced technique in material production. As the amount of reinforcement, the ratio of SiC into the ZA40 matrix was determined as 0-0.5-1-1.5 and 2 wt. %. In the production phase, the powders were mechanically alloyed in a planetary ball mill at 400 rpm under a protective argon atmosphere for 2 hours at room temperature. The mixed powders were sintered under 600 MPa pressure at 500 °C for 3 hours by hot press method. After taking the hardness and density values of the powders made rigid, they were examined by calculating their wear resistance, weight losses and friction coefficients under 10 and 20N loads, traveling 100 meters at 200 rpm in a ball-on-disk abrasion test setup. After the wear tests, detailed SEM (Scanning Electron Microscope) images of the samples were examined and the effects of wear they were exposed to was determined by looking at the damage. According to the results, it was seen that increasing SiC reinforcement changed the physical and mechanical properties of the composites and made significant contributions to the wear resistance.

Keywords

ZA40; Silicone carbide;
Powder Metallurgy;
Wear; Friction
coefficient

© Afyon Kocatepe Üniversitesi

1. Giriş

Çinko Alüminyum (Zn-Al) alaşımları uygun ekonomik değeri başta olmak üzere düşük ergime sıcaklığı, iyi işlenebilirlik ve üstün tribolojik özellikleri dikkate

alındığında pirinç, dökme demir ve alüminyumun arasından sıyrılarak dizaynırların ve tasarımcı mühendislerin hemen dikkatini çekmektedir (Ranganath et al. 2001). Özellikle 1960 ve 1970 yıllarında ZA8-ZA12-ZA27-ZA33-ZA40 ve ZA48 serisi

Zn-Al alaşımlar geliştirilmiştir. Bu alaşımlar 100 °C üzeri çalışma sıcaklıklarında bazı mekanik özelliklerinin bozulması sebebiyle sınırlı uygulamalara sahiptir. Zn-Al alaşımların en önemli alaşım elementlerinden biri olması sebebi ile değişik oranlarda seramik esaslı takviye malzemeleri katılarak ileri mühendislik özelliklerine sahip yeni malzemeler üretmek mümkün olmaktadır (Yan et al. 2010). Silisyum karbür (SiC) takviye malzemesi olarak özellikle otomotiv ve havacılık sanayisinde piston kolları, aks mili, yaylar, transmisyon kutusu, giriş destek yapıtları ve tribün kanatları gibi parçalarda kullanılmaktadır (Trumper 1987). ZA27 ve SiC ile ilgili yapılan bir çalışmada ise ZA27 matrisine ağırlıkça % 1,5 SiC, % 0,5 oranında grafit katılarak oluşturulan ZA27/SiC/Gr kompozit numunelerin pin on disk aşınma cihazında 20-40 ve 60N yükler altında mekanik özellikleri ve aşınma davranışları incelemiştir. Elde edilen verilere göre; mikro sertlik ve kopma gerilmesinde bir artış oluşmuştur. Bununla birlikte aşınma sonrası oluşan ağırlık kayıpları kompozitlerde matris malzemesine göre daha az oranda çıkmıştır (Kumar 2018). ZA27 matris alaşımına hacimce % 1 oranında grafit ve % 1, % 2, % 3 ve % 4 oranında nano alümina (Al_2O_3) ekleyerek üretilen hibrit nanokompozitlerin blok on disk tipindeki aşınma cihazında yağsız koşullarda 10-15-20 ve 25N yükler altında 100-150-200 ve 250 rpm devirde aşınma özellikleri araştırılmıştır. Sonuçlara göre artan alümina miktarı ile hibrit kompozitlerin aşınma direncinde artış meydana gelmiş en iyi aşınma direncinin % 1 grafit ve % 4 alümina katılan numunede olduğu görülmüştür. Ayrıca matris alaşımının aşınma mekanizmasında plastik deformasyon görülürken hibrit yapıdaki numunelerde mikro çatlaklar ve delaminasyon aşınması görülmüştür (Güler et al. 2018). SiC partiküllerinin AA 2014 alüminyum matris alaşımına katılarak oluşturulan kompozitlerin sürtünme ve aşınma özelliklerinin incelendiği bir çalışmada en iyi aşınma direncinin % 2 SiC takviyesi içeren kompozit numunede olduğu görülmüştür (Aksöz et al. 2014). Son zamanlarda yapılan bir çalışmada toz metalürjisi tekniği ile üretilmiş ZA27/Grafen/ B_4C hibrit nanokompozitlerin kuru yağsız ortamda, aşınma davranışları incelenmiş ve farklı yüklerde (1, 2, 5 ve 10N) ball on disk tipi aşınma cihazı kullanılarak

tribolojik testler yapılmıştır. Sonuçlara göre B_4C nanoparçacık içeriğindeki artışın hibrit nanokompozitlerin aşınma özelliklerini olumlu yönde etkileyebileceğini göstermiştir (Yalçın and Çanakçı 2020). ZA27 matris malzemesine SiC ve grafit katkısı ile oluşturulan hibrit numunelerin kuru sürtünme ortamında aşınma davranışlarını inceleyen bir çalışmada, yapılan SiC ve grafit katkısının kompozitlerin aşınma dayanımını oldukça iyileştirdiği görülmüştür (Miloradovic et al. 2021). Bu çalışmada metal matrisli ZA40 alaşımına SiC takviyesi ile kompozit yeni bir malzeme geliştirilmesi ve özelliklerinin incelenmesi amaçlanmıştır. ZA40 alaşımının çinko esaslı olması sebebiyle kullanımlarını sınırlayan en büyük etken, yüksek sıcaklıklarda mekanik ve tribolojik özelliklerinin istenilen düzeyde olmamasıdır. Bu sebeple bu çalışma kapsamında bu alaşımlara farklı oranlarda katılan SiC takviyesinin; içyapı, mekanik ve tribolojik özellikler üzerindeki etkisi araştırılmıştır.

2. Materyal ve Metot

Çalışmada matris malzemesi olarak kullanılan ZA40 alaşım tozları İki El Metal Tozları Sanayi firmasından, SiC tozları ise Alfa Aesar firmasından temin edilmiştir. Numuneler Çizelge 1'de belirtildiği gibi kodlanmıştır. Hazırlanan tozlara Retsch PM 200 marka ve modelde bilyeli öğütücüde (gezegen tipli) 2 saat argon atmosferi altında 400 rpm devirde mekanik alaşımlama işlemi uygulanmıştır. Mekanik alaşımlama işlemi; 10 mm çapında tungsten karbür malzemedan imal edilmiş bilyeler kullanılmış olup bilye: toz ağırlık oranı 5:1 olarak gerçekleştirilmiştir. Çinko stearat ilavesi ağırlıkça % 0,5 oranında topaklanmayı önlemek için kullanılmıştır (Yalçın and Çanakçı 2020). Sinterleme işlemi için toz karışımları sıcak presleme işlemine tabi tutulmuştur. Sıcak presleme öncesinde numunelere 300 MPa basınçta, 1 dakika sürede soğuk ön presleme işlemi uygulanmıştır. Hemen sonrasında ileri yoğunlaştırma için 600 MPa basınç altında ve 500 °C de 3 saat sıcak preslenmeye (hot pres) tabi tutularak farklı takviye oranlarında ham numuneler üretilmiştir. Numunelerin sertlik ölçümleri 31.25 kgf yük kullanılarak Brinell sertlik değeri ile belirlenmiştir. Numunelerin yoğunlukları ve

porozite oranları Arşimet metodu kullanılarak hesaplanmıştır. Aşınma testlerinden önce kompozitlerin yüzeyleri parlatma işlemine tabi tutulup düz yüzeyler elde edilmiştir. Aşınma dayanım testleri Şekil 1'de gösterilen ball on disk aşınma mekanizmasında gerçekleştirilmiştir. Aşındırıcı bilye olarak 10 mm çapı olan H11 takım çeliğinden imal edilmiş bilyeler seçilmiştir. Aşınma testleri 10 ve 20N yük altında, 200 rpm hızda ve 100 metre kayma mesafesinde gerçekleştirilmiştir. Elde edilen sonuçlarla her bir numunenin aşınan yol boyunca sürtünme katsayıları ve ağırlık kayıpları incelenmiştir. Aşınma testlerinden sonra numunelerin SEM görüntüleri Zeiss Evo LS-10 marka model cihazda, incelenerek oluşan aşınma türleri irdelenmiştir. Numunelerin EDS analizlerinde Oxford instrument x-act marka model cihazda Aztec 3.3 SP1 programı kullanılarak takviyelerin matris içerisinde dağılımı incelenmiştir.

Çizelge 1. Numunelerin kodlaması ve takviye oranları

Numune Kodu	Mekanik		
	Alaşımlama (h)	ZA40 (%)	SiC (%)
Z-0	2	100	0
Z-0,5	2	99,5	0,5
Z-1	2	99	1
Z-1,5	2	98,5	1,5
Z-2	2	98	2



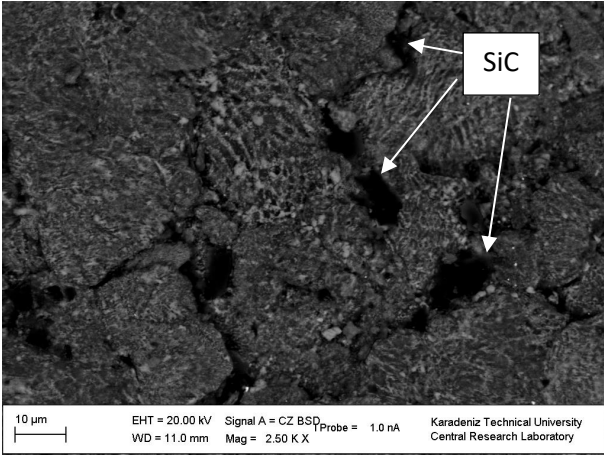
Şekil 1. Ball on disk aşınma deney düzeneği

3. Bulgular ve Tartışma

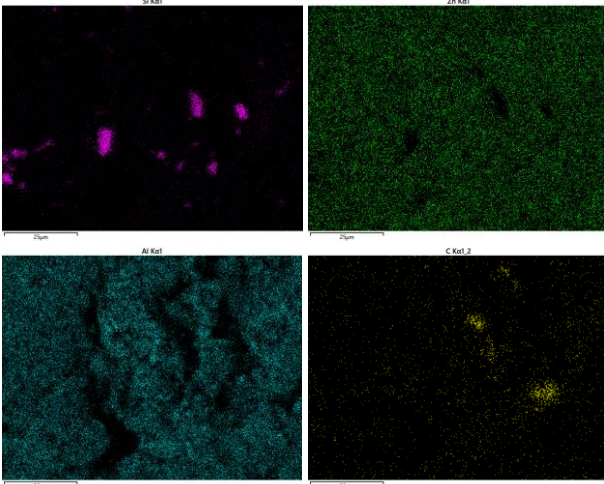
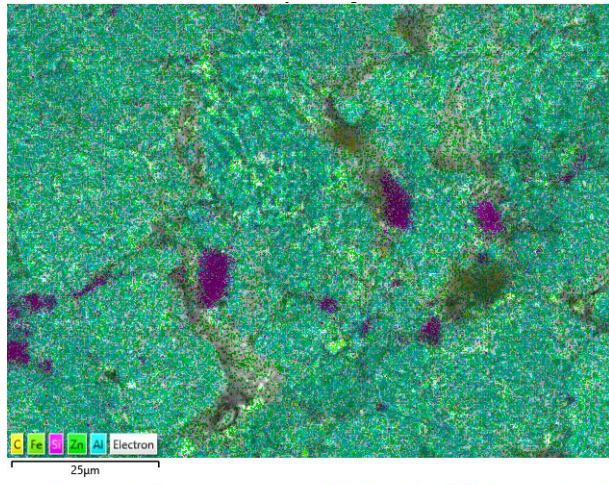
ZA40/SiC kompozit tozlarının T/M yöntemiyle üretilmesinden ve yapılan mikroyapı, sertlik, porozite, aşınma, sürtünme ve aşınmış yüzey incelemelerinden elde edilen veriler aşağıda analiz edilerek tartışılmıştır.

3.1. Mikroyapı

Üretilen kompozit numunelerde SiC parçacıklarının ZA40 tozları içerisinde olabildiğince homojen olarak dağılması, matris içerisinde gömülmesini sağlamak için 2 saatlik bir mekanik alaşımlama süresini belirlenmiştir. Şekil 2'de 2.50 K.X büyütmede silisyum karbür (SiC) parçacıklarının, ZA40 matris alaşımı içerisinde gömülü olarak açık şekilde görülmektedir. Zn-Al alaşım serisi kompozitlerde yüksek bir performans ve iyi bir çalışma aralığı elde etmek isteniyorsa takviye partiküllerinin matris içerisinde olabildiğince homojen dağılması ve bununla birlikte takviye partikülleri ve matris arasında iyi bir ara yüzey bağının oluşturulması şarttır (Yalçın et al. 2019). Şekil 3'de % 2 SiC takviyeli Z-2 kompozitine ait SEM-EDS analizi element dağılımları gösterilmiştir. Bu içyapılara sarı, kırmızı, yeşil ve mavi bölgeler sırasıyla C, Si, Zn ve Al elementlerinin dağılımını göstermektedir. Şekil 2 ve 3'de görüldüğü gibi yeterli bir homojen dağılım söz konusu değildir. Yapılan benzer bir çalışmada, kompozitlerin EDS analizlerinde % 2 SiC takviyesinde Si ve C elementlerin homojene yakın dağılım gösterdiği fakat % 4 SiC takviyesinde ise Si ve C elementlerinin tane sınırları üzerine kümelendiği gözlemlenmiştir (Aksöz and Bostan 2018). Homojeniteyi artırmak için mekanik alaşımlama süresini artırılabilir ve bilye: toz oranı, değiştirilebilir fakat bu seferde kompozitlerin mekanik ve tribolojik özelliklerinde düşük sertlik, iyi sinterlenememe ve zayıf aşınma direnci gibi istenmeyen olumsuzluklar oluşabilmektedir (Güler et al. 2020).



Şekil 2. Z-1,5 kompozitinin 2.50K X SEM görüntüsü



Şekil 3. Z-2 kompozitinin SEM-EDS analizi

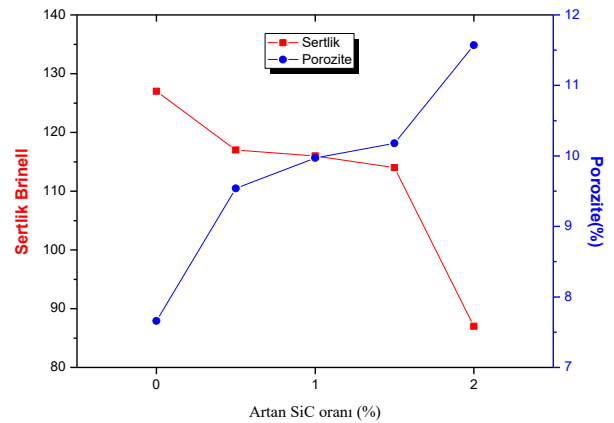
3.2. Porozite ve Sertlik

Çizelge 2 ve Şekil 4' de ZA40 ve takviyeli kompozitlerin sertlik değerleri ve porozite miktarları verilmiştir. Artan SiC takviyesinin porozite miktarını artırdığı, sertlik miktarını ise düşürdüğü belirgin bir şekilde görülmüştür. Matris malzemesinde % 7,66 ölçülen porozite miktarı % 0,5 SiC takviyesi ile % 9,54 değerine yükselmiş % 2 SiC takviyesi ile en yüksek

değer olan % 11,57 değerine ulaşmıştır. Burada Z-0,5 numunesi kompozitler arasında en düşük porozite miktarına sahip numunedir. Buradan Z-0,5 numunesinin diğer kompozitlere göre daha az aglomerasyona sahip olduğunu söylenebilir. Özellikle takviye miktarının artması tozların aglomerasyonunu artırmış olup tane sınırlarının büyümesine yol açmıştır (Akgöz et al. 2012). Burada paketlenme faktörünün etkisinin olduğu düşünülmektedir. Sertlik değerlerini Çizelge 2 ve Şekil 4' de incelediğimizde 127 HB ölçülen matrisin sertlik değeri takviye oranlarının artmasıyla doğrusal bir şekilde azaldığı görülmüştür. SiC takviyesinin kompozitlerin sertlik değerleri üzerindeki etkisinin sinterleme süresi ile doğru orantılı olduğunu söylenebilmektedir (Şap 2021). En düşük sertlik değeri 87 HB ile takviye oranının en yüksek olduğu Z-2 numunesinde görülmüştür. Sertlik değerlerinin azalmasında, porozite miktarının artmasının etkili olduğunu açıkça söylemek mümkündür. Özellikle Z-1,5 ile Z-2 numunesi arasındaki artan porozite miktarındaki fark, bu kompozitlerin sertlik değerlerindeki düşüş ile ters orantılı bir şekilde açıkça görülmektedir.

Çizelge 2. Numunelerin porozite ve sertlik değerleri

Numune Kodu	Porozite (%)	Sertlik Brinell (HB)
Z-0	7,66	127
Z-0,5	9,54	117
Z-1	9,97	116
Z-1,5	10,18	114
Z-2	11,57	87



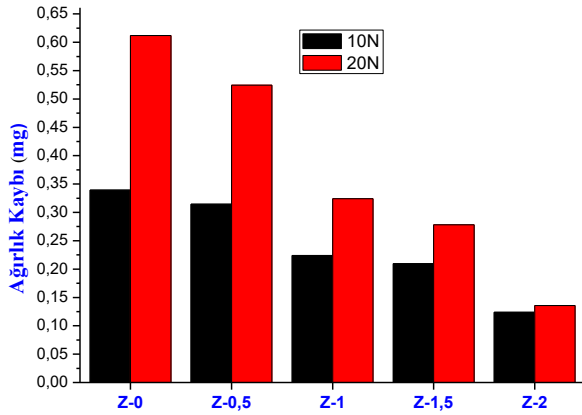
Şekil 4. Numunelerin sertlik ve porozite değerleri

3.3. Aşınma

Çizelge 3 ve Şekil 5 incelendiğinde matris ve kompozitlerin 10 ve 20N yük altındaki ağırlık kayıpları verilmiştir. Her iki yük altında da kompozitlerin ağırlık kayıpları matris malzemesinden daha az olmuştur. Bunun nedeni olarak ZA40 matrisi içerisindeki SiC sert parçacıkların yağlayıcılık özelliğinin etkili olduğu kanısına varılmıştır. Yük miktarını artırdığımız zaman ağırlık kayıpları da doğrusal bir artış göstermiştir. % 2 SiC takviyesi içeren Z-2 numunesi 10N yük altında 0,1238 mg ile en az ağırlık kaybının geldiği kompozit olarak belirlenmiştir. SiC partiküllerin ZA40 matrisi içerisindeki dağılımı, matris malzemesi ve SiC partikülleri arasında oluşan ara yüzey reaksiyonları ve bağlar haricinde aşınma davranışlarını etkileyen kaliteli bir unsurdur.

Çizelge 3. Numunelerin ağırlık kayıpları

Numune Kodu	10N Ağırlık Kaybı (mg)	20N Ağırlık Kaybı (mg)
Z-0	0,3392	0,6119
Z-0,5	0,3144	0,5243
Z-1	0,2241	0,3241
Z-1,5	0,2094	0,2781
Z-2	0,1238	0,1357



Şekil 5. Numunelerin farklı yüklerdeki ağırlık kayıpları

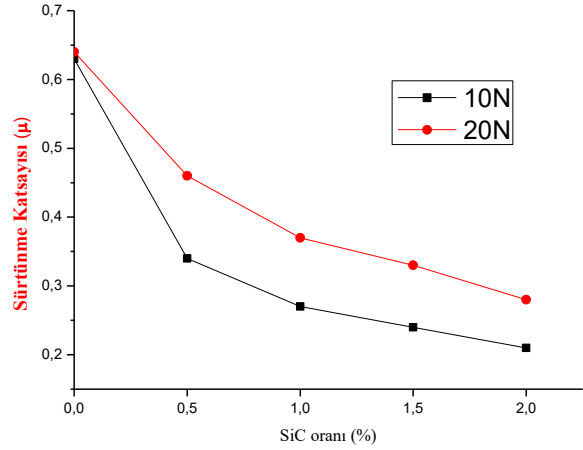
3.4. Sürtünme

Çizelge 4 ve Şekil 6'da sürtünme katsayısı değerlerini incelediğimizde artan SiC takviyesinin kompozitlerdeki sürtünme katsayı değerlerini düşürdüğü görülmüştür. Artan yüklerle birlikte sürtünme katsayılarında artış gözlenmiştir. Artan takviye oranlarında sürtünme kuvvetinin azalması, aynı şekilde azalan ağırlık kayıplarıyla birbirini desteklemektedir. En düşük sürtünme katsayısı Z-2

numunesinde 10N yük altında gerçekleşmiş olup 0,21 μ olarak ölçülmüştür. Her iki yük altında da Z-2 kompoziti en düşük sürtünme katsayısı değerlerini vermiştir. Buradan matris içerisindeki sert parçacık olan SiC takviyesinin, yağlayıcılık görevi yaptığı ve kompozitlerin yük taşıma kapasitesini artırdığını söylemek mümkündür.

Çizelge 4. Numunelerin Sürtünme katsayısı değerleri

Numune Kodu	10N Sürtünme Katsayısı (μ)	20N Sürtünme Katsayısı (μ)
Z-0	0,63	0,64
Z-0,5	0,34	0,46
Z-1	0,27	0,37
Z-1,5	0,24	0,33
Z-2	0,21	0,28

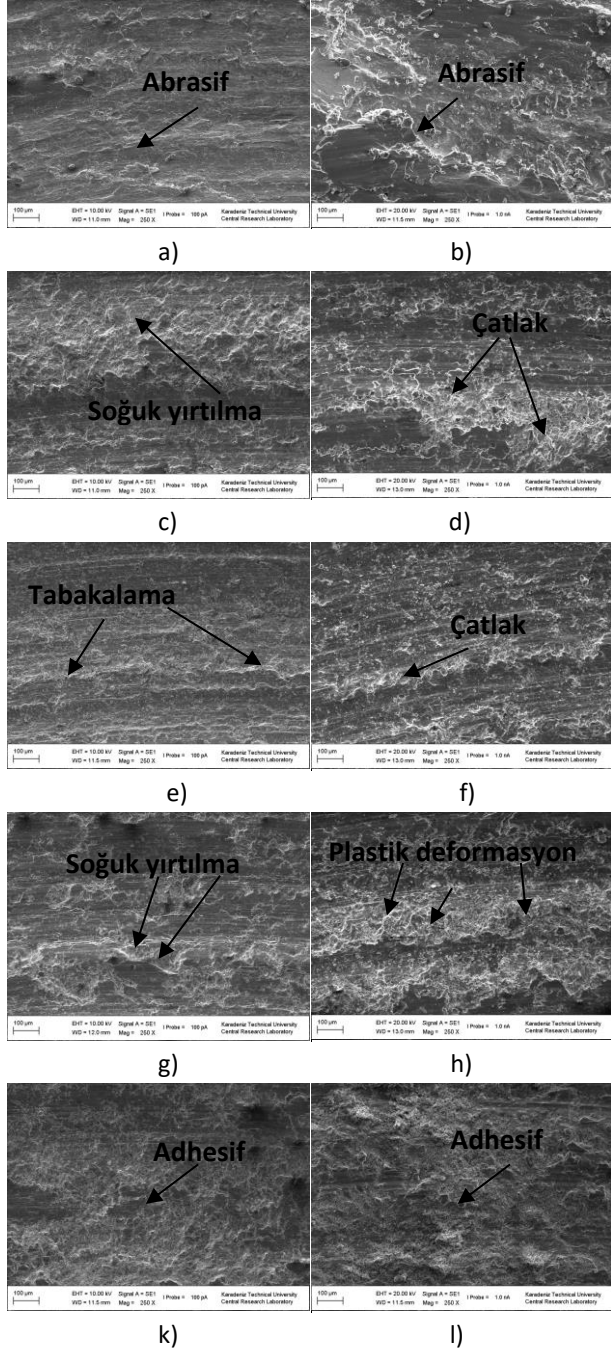


Şekil 6. Numunelerin farklı yüklerdeki sürtünme katsayıları

3.5. Aşınmış Yüzey İncelemeleri

Şekil 7'de ZA40 ve kompozitlerin 10 ve 20N yükler altında detaylı SEM görüntüleri verilmiştir. Özellikle artan yüklerdeki aşınma izleri, aşınmanın yönü ile aynı doğrultuda olup daha belirgin ve ayırt edici bir şekilde görüntülerde belirlenmiştir. 10N altındaki yüklerde tabakalama ve soğuk yırtılmalar, 20N yük de ise çatlaklar ve plastik deformasyonlar görülmüştür. SEM görüntülerinde 20N yük ile yapılan aşınma testlerinde 100 m yol boyunca daha numune yüzeylerinden daha fazla partikül kopmuş fakat kopan partiküller tekrar kompozit numunelerin yüzeyine kuvvetli bir şekilde yapışmış ve aşınma mekanizması içinde soğuk kaynak gerçekleştirmiştir. ZA40 matris alaşımında abrasif aşınma mekanizması olduğunu açıkça söylemek mümkündür. H11 çelik uç kendisinden daha yumuşak olan matris yüzeyinden büyük parçalar

kopartarak aşınma mekanizmasını tamamlar. Sert bir malzeme kendisinden çok daha yumuşak bir malzeme üstünde kuvvet uygulanarak bastırıldığında, sert malzemedeki aşındırıcı yüzey yumuşak malzeme üstünde lokalize plastik akış oluşturur (Lipson and Colwell 1961). Özetle kompozitler içindeki SiC oranı artış gösterdikçe aşınma mekanizması abrasif aşınmadan adhesif aşınmaya doğru değişim göstermiştir.



Şekil 7. ZA40 matris ve kompozitlerin 10 ve 20N yüklerdeki aşınma yüzeyleri SEM görüntüleri a) Z-0 10N, b) Z-0 20N, c) Z-0,5 10N, d) Z-0,5 20N, e) Z-1 10N, f) Z-1 20N, g) Z-1,5 10N, h) Z-1,5 20N, i) Z-2 10N, j) Z-2 20N

4. Sonuçlar

Bu çalışmada ZA40 matris malzemesine SiC ile güçlendirme yapılarak T/M ve sıcak pres tekniği ile numuneler üretilmiş olup mekanik özellikleri ve aşınma parametreleri incelenmiştir. Yapılan çalışmanın sonuçları aşağıda sıralanmıştır.

1- Kompozit tozların mekanik alaşımlamadan sonra elde edilen mikroyapı sonuçları incelendiğinde; SiC parçacıklarının ZA40 alaşım matrisi içerisinde ideal bir şekilde dağıldığı öğütme süresi 2 saat olarak belirlenmiştir.

2-ZA40/SiC kompozitlerin yoğunlukları artan takviye oranları ile azalmış olup bununla birlikte porozite değerleri artış göstermiştir. En düşük ZA40 matris alaşımında % 7,66 ile ölçülen porozite miktarı Z-2 kompozitinde % 11,57 ölçülerek en yüksek değerini almıştır.

3- Sertlik verileri takviye oranlarının artması ile azalmış olup en düşük sertlik 87 HB değeri ile Z-2 kompozitinde, en yüksek sertlik değeri de 127 HB ile ZA40 matrisinde ölçülmüştür.

4- Bütün numunelerde ball-on-disk aşınma deneyi sonucunda ağırlık kayıpları artan yük ile artış göstermektedir. En yüksek ağırlık kaybı; ZA40 alaşımında 20N yük altında 0,6119 mg. olarak ölçülmüştür. En düşük ağırlık kaybı ise Z-2 kompozitinde 10N yük altında 0,1238 mg. olarak ölçülmüştür.

5- Bütün kompozit numunelerde ZA40 alaşımına göre daha az bir sürtünme katsayısı ölçülmüştür. En yüksek sürtünme katsayısı 20N yük altında ZA40 matris alaşımında 0,64 μ olarak ölçülürken en düşük olarak da Z-2 kompozitinde 10N altında 0,21 μ olarak ölçülmüştür. SiC takviyesi aşınma testlerinde oluşan sürtünmeyi azaltmıştır.

6- Aşınma sonrasında incelen SEM görüntülerinde aşınma mekanizmasında değişiklikler olmuştur. Özellikle artan SiC takviyesinin aşınma türünü abrasif aşınmadan adhesif aşınmaya doğru değiştirdiği görülmüştür.

7- Çalışmada kompozitler için kullanılan takviye oranları arasında en iyi olan SiC takviyesinin % 2 olduğu görülmüştür.

Çalışmanın sonuçlarından yola çıkarak; mekanik alaşımlama süresinde artışa gidilebilir fakat ZA40 matris tozların morfolojilerinin ve mekanik özelliklerin bozulmaması göz önünde bulundurulmalıdır. Metal matrisli kompozitler oluşturmak için daha farklı yağlayıcılık özelliği bulunan başka seramik takviyeler kullanılabilir. Ball on disk aşınma deney düzeneğinde farklı yol, yük ve devir sayıları denenebilir. Farklı aşınma deney düzenekleri (pin on disk ve blok on disk) ile daha farklı sonuçlar karşılaştırılabilir.

Teşekkür

Bu çalışmaya SEM görüntülerinde ve deneysel analizlerde katkılar sağlayan Karadeniz Teknik Üniversitesi Metalürji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü ve Merkez Laboratuvarı akademik personeline teşekkür ederim.

5. Kaynaklar

Aksöz, S., Özdemir, A. T., & Bostan, B. (2012). AA2014 Alüminyum Alaşım Tozlarının Karbon ile Sentezlenmesi ve Özelliklerinin Belirlenmesi. *Gazi Üniversitesi Mühendislik Mimarlık Fakültesi Dergisi*, **27(1)**, 109-115.

Aksöz, S., Bican, O., Çalın, R., & Bostan, B. (2014). Effect of T7 heat treatment on the dry sliding friction and wear properties of the SiC-reinforced AA 2014 aluminium matrix composites produced by vacuum infiltration. *Journal of Engineering Tribology*, **228(3)**, 312-319.

Aksöz, S., Bostan, B. 2018. Effects of Ageing and Cryo-ageing Treatments on Microstructure and Hardness Properties of AA2014-SiC MMCs. *Transactions of the Indian Institute of Metals*, **71**, 2035-2042.

Güler O., Çuvalcı H., Gökdag M. , Çanakçı A., Çelebi M., 2018. Tribological behavior of ZA27/Al₂O₃/graphite hybrid nanocomposites, *Particulate Science and Technology*, **7**,899-907.

Güler, O., Çelebi, M., Dalmiş, R, Çanakçı A, Çuvalcı H, 2020. Novel ZA27/B₄C/Graphite Hybrid Nanocomposite-Bearing Materials with Enhanced Wear and Corrosion Resistance, *Metallurgical and Materials Transactions A*, **51**, 4632-4646.

Kumar N. S. 2018. Mechanical and Wear Behavior of ZA-27/SiC/Gr Hybrid Metal Matrix Composites. *Materials Today: Proceedings*, **5**, 19969-19975.

Lipson, C., Colwell, L.V., 1961, "Handbook of Mechanical Wear", University of Michigan, 277-278

Miloradovic N., Vujanac R., Stojanovic B., Pavlovic A. 2021. Dry sliding wear behaviour of ZA27/SiC/Gr hybrid composites with Taguchi optimization. *Composite Structures*, **262**,113658

Ranganath G., Sharma SC., Krishna M. 2001. Dry sliding wear of garnet reinforced zinc/aluminium metal matrix composites. *Wear*; **(251)**,1408-1413.

Şap, E. (2021). Güçlendirilmiş Bakır Esaslı Kompozit Malzemelerin Mikroyapı ve Sertlik Özellikleri, *Iğdır Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, **11(1)** , 590-598.

Trumper, R. L., 1987. Metal Matrix Composites-Applications and Prospects, *Metals and Materials*, **3** 662- 667.

Yan S., Xie J., Liu Z., Wang W., Wang A., Li J., 2010. Influence of Different Al Contents on Microstructure, Tensile and Wear Properties of Zn-based Alloy. *Journal of Materials Science & Technology*, **26(7)**, 648-652.

Yalçın E. D. , Çanakçı A. , Erdemir F. , Çuvalcı H. , Karabacak A. H. 2019. Enhancement of Wear and Corrosion Resistance of ZA27/Nanographene Composites Produced by Powder Metallurgy, *Arabian Journal for Science and Engineering*. **44**, 1437-1445.

Yalçın, E.D., Çanakçı, A., 2020. Corrosion and Wear Performance of ZA27/graphene/B₄C Hybrid Nanocomposites Produced by Powder Metallurgy, *Acta Metallurgica Slovaca*, **26(3)**: 126-131.

AKÜ FEMÜBİD 22 (2022) 015702 (214-221)

AKU J. Sci. Eng. 22 (2022) 015702 (214-221)

DOI: 10.35414/akufemubid.1018377

Araştırma Makalesi / Research Article

Potasyum Katkılamasının Ag:ZnO Filmlerinin Yapısal Özellikleri Üzerine Etkisinin İncelenmesi

Fatma SARF¹, Emin YAKAR²¹ Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi, Çan Meslek Yüksekokulu, Yönetim ve Organizasyon Bölümü, Çanakkale.² Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Bölümü, Çanakkale.Sorumlu yazar e-posta: fatmaozutok@comu.edu.tr ORCID ID: <http://orcid.org/0000-0002-4445-4800>
eyakar@comu.edu.tr ORCID ID: <http://orcid.org/0000-0001-7747-953X>

Geliş Tarihi: 13.11.2021

Kabul Tarihi: 20.01.2022

Öz

Bu çalışmada, Ag:ZnO ve Ag-K:ZnO filmleri basit ve efektif bir üretim tekniği olan kimyasal banyolama tekniği ile ZnO gövde tabakalar üzerine sentezlenmiştir. Filmlerin yapısal özelliklerinin detaylı şekilde incelenmesinin yanı sıra yüzey pürüzlülük değerleri hesaplanmış ve örneklerin Raman spektrumu incelenmiştir. Tüm filmler hekzagonal würtzite ZnO kristal yapısına sahiptir. Ag katkılaması ile tane büyüklüğü μm mertebesinde 36 nm'ye azalmış ve ZnO kristalleşmesi iyileşmiştir. Buna karşın, K⁺ iyonlarının yapıya girmesiyle tane büyüklüğü nispeten azalmasına karşın (32 nm) ZnO kristalleşmesi ciddi biçimde bozunmuştur. Yüzeyde nanoparçacıkların oluşumuna ve yüzey pürüzlülük değerlerinde azalmaya potasyum katkılamasının etkisi olduğu gözlenmiştir. Numunelerde gözlenen farklı şiddette tüm zirveler, ZnO würtzite yapısının Raman modlarından bazıları ile eşleşme göstermiştir. Elde edilen sonuçlardan, gerek tekil (Ag) gerek ise ikili (Ag-K) katkılamayla beraber, ZnO yapısındaki kusur yoğunluklarının artması ve değişmesi nedeniyle, kristal yapı ve yüzey dağılımında bozulma meydana geldiği düşünülmektedir. Ancak potasyum atomlarının Ag:ZnO yapısına girmesi ile fiziksel ve kimyasal özellikler üzerinde iyileştirici etkisi saptanmıştır.

Anahtar kelimeler

İnce film; ikili katkılama; Yapısal; Kimyasal depolama yöntemi

Investigation of Potassium Doping Effect on the Structural Properties of Ag:ZnO Films

Abstract

In this study, Ag:ZnO and Ag-K:ZnO films were synthesized on ZnO body layers by chemical bath technique, which can be defined as a simple and effective production method. In addition to investigation of the structural properties of the films in detail, the surface roughness values were also calculated and the Raman spectrum of the samples was determined. All films had a hexagonal würtzite ZnO crystal structure. The grain size decreased from one μm to 36 nm by adding Ag ions. ZnO crystallization was also improved. However, the crystallization of ZnO was severely impaired due to the adding K⁺ ions into the structure which reduced the grain size to 32 nm. It has been observed that potassium doping has an effect on the formation of nanoparticles on the surface and the decrease in surface roughness values. In the samples, different peaks were observed and some of the Raman modes were matched in the ZnO würtzite structure. It can be concluded that the crystal structure and surface distribution deteriorated due to the changes in the ZnO structure, together with both single (Ag) and double (Ag-K) doping technique. However, it was determined that the potassium atoms had a healing effect on the physical and chemical properties in the Ag:ZnO structure.

Keywords

Thin film; co-doping; Structural; Chemical bath deposition

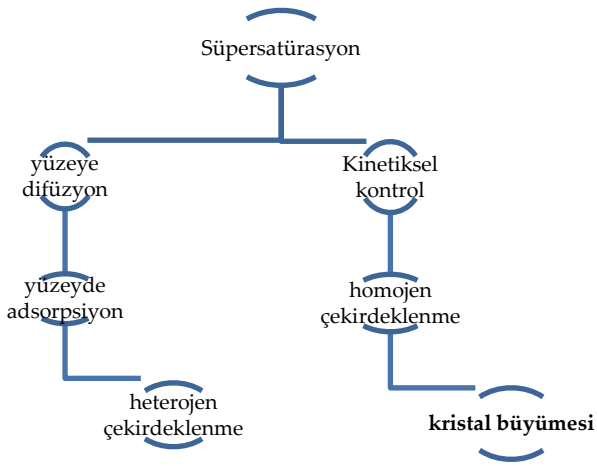
1. Giriş

Son yıllarda, metal katkı (Cu, Ni, Co, Fe vb.) ZnO ince filmlere olan talep pek çok modern elektronik endüstri alanında, örneğin ışık-emici cihazlar (Xu *et al.* 2020, Li *et al.* 2020), opto-elektronik cihazlar (Xu *et al.* 2019) ve foto-voltaik cihazlar (Chavna *et al.* 2017) hızla artmaktadır. Bunun temel sebebi şu şekilde açıklanabilir; saf n-tipi ZnO ince filmler her ne kadar yüksek optik geçirgenliğe (> %80), geniş bant aralığına (~ 3.37 eV), yüksek eksiton bağlanma enerjisi (60 meV) ve doğada bol bulunmasına karşın cihaz performansları ve kullanım ömürleri düşük kalmaktadır. Bu soruna çözüm olarak, n-tipi ya da p-tipi katkılama uygulaması yapıldığında, metal iyonları Zn²⁺ iyonları ile yer değiştirerek alıcı ya da verici davranışı gösterir ve elektron taşınma sürecini ve Fermi enerji seviyesini ayarlanması ile ZnO yapılarının gerek optik özellikleri gerek ise elektriksel özellikleri iyileştirebilmektedir (Coşkun 2020). Bunlar arasında, ZnO'nin Ag atomları ile katkılanması özellikle ilgi çekicidir. Çünkü Ag²⁺ iyonlarının Zn²⁺ iyonları ile yer değiştirmesi, alıcı seviyelerinin artması nedeniyle p-tipi iletkenlik oluşumuna yol açar (Gruzintsev 2003). Ancak katkı alıcı safsızlıkları, ikame alıcıları telafi etmek için verici benzeri merkezler oluşturabilir ve bunları elektriksel olarak inaktif hale getirebilir (Lee *et al.* 2006). Bu sorunu çözebilmek için, I-A grubu elementleri ile (Li,Na,K) ikili (co-doping) katkılama işlemi de uygulanmaktadır (Tumbul *et al.* 2018). Çizelge 1'de Ag:ZnO ve K:ZnO filmlerinin literatürde farklı kullanım alanları ve çıkan sonuçlar verilmektedir. Görüldüğü üzere, pek çok farklı kullanım alanı bulunan bu filmlerin detaylı şekilde incelenmesi hala tartışmalı olan bu malzemeleri anlayabilmek açısından oldukça önemlidir.

Çizelge 1. Ag:ZnO ve K:ZnO filmlerinin literatürde belirtilen kullanım alanları ve bunlara ait özellikleri.

Film Türü	Kullanım Alanı	Özellikleri	Referans (Yıl)
Ag:ZnO	Manyetizma	Bağlı manyetik polaronların üst üste binmesi, düşük Ag-konsantrasyonlarında oda sıcaklığında ferromanyetizmadan sorumludur.	(Ali <i>et al.</i> 2019)
Ag:ZnO	Elektriksel	p-tipi iletkenlik, püskürtme yoluyla üretilen Ag:ZnO için 1 saat boyunca hava ortamı altında 350 °C'de tavlandıktan sonra elde edilmiştir.	(Liu <i>et al.</i> 2017)
Ag:ZnO	Foto-degradasyon	ZA25 örneği en düşük band genişliğine sahip olmakla birlikte methylene blue'nun foto-degradasyonunda en yüksek verime sahiptir.	(Sutanto <i>et al.</i> 2016)
K:ZnO	Optik	3.22 eV and 1.9 eV'da yer alan doğal kusur enerji seviyeleri mevcuttur. Artan potasyum (K) içeriği ile yoğunluğun artmasının, Zn ²⁺ ile yer değiştiren K ⁺ iyonlarının bir sonucu olduğuna inanılmaktadır.	(Jı <i>et al.</i> 2014)
K:ZnO	Elektriksel	300°C'de oluşturulan ZnO filmleri için erimiş tuz işleminden sonra, mükemmel geçirgenlik ve artan mobilitéyle p- tipi ZnO filmleri başarıyla üretilmiştir.	(Guan <i>et al.</i> 2020)

Literatürde farklı yöntemler, örneğin SILAR (Devi vd. 2020), sol-gel (Ali *et al.* 2016), ultrasonik sprey piroliz (Nin *et al.* 2011) ile Ag- ve K-katkılı ZnO ince filmlerinin sentezlendiği bilinmektedir. Ancak kimyasal depolama yöntemi ile Ag-katkılı ZnO filmlerinin ve Ag-K filmlerinin herhangi bir yöntemle üretimi literatürde bizim bilgimize göre bulunmamaktadır. Kimyasal depolama yöntemi ucuz, kurulum gerektirmeyen ve geniş yüzeylere uygulanabilen bir yöntem olması nedeni ile kimyasal film büyütme teknikleri arasında oldukça popülerdir. Homojen ve/veya heterojen çekirdeklenmeye bağlı olarak, kimyasal banyo depolama yönteminde büyüme süreci aşamaları Şekil 1’de verilmektedir (Xu *et al.* 2013).

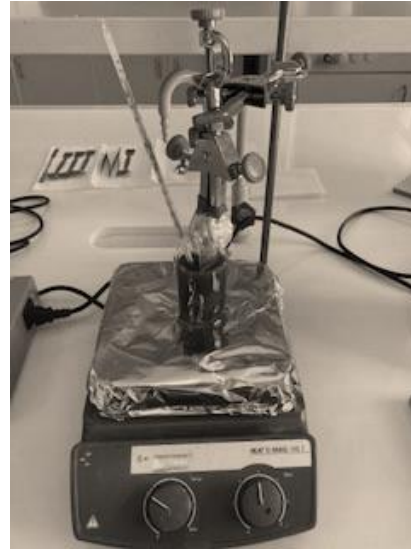


Şekil 1. Kimyasal banyo depolama yönteminde kristal büyümesi süreci.

Katkılama süreci malzemenin yapısal özelliklerini ve yüzey morfolojisini ciddi biçimde değiştirmektedir. Yapısal özelliklerin (kristalleşme, ortalama tane boyutu, örgü parametreleri vb.) detaylı şekilde incelenmesi kullanıldığı teknolojik alan üzerinde de ciddi etkiye sahiptir. Bu çalışmada Ag ve Ag-K katkılı ZnO ince filmleri kimyasal depolama yöntemi ile sentezlenmiş ve yapısal özellikler detaylı şekilde ilk kez incelenmiştir. Bunun yanı sıra örneklerin yüzey topografisi ve optik fononların davranışına bağlı morfolojik bozuklukları sırasıyla AFM (Atomik Güç Mikroskobu) ve Raman Spektrumu ile incelenmiştir.

2. Materyal ve Metot

Sentez sürecinde alttaş olarak daha önceki çalışmalarımızda da kullanılan 500 °C’de tavllanmış ZnO gövde tabaka (seed layer) tercih edilmiştir (Özütok ve Demiri 2018). Kullanılan tüm kimyasallar Sigma-Aldrich firmasından alınarak ilave saflaştırma prosesi uygulamadan kullanılmıştır. Çinko-asetat dihidrat ($ZnC_4H_6O_4$), gümüş nitrat ($AgNO_3$) ve potasyum hidroksit (KOH) sırasıyla Zn-kaynağı, Ag-kaynağı ve K-kaynağı olarak çalışmada kullanılmıştır. Amonyak (NH_3) ise kompleks ajan olarak çözeltiyi bazik hale getirmek için kullanılmıştır (pH= 11). 100 ml saf su içerisinde, kaynak çözelti molariteleri 0.1 M $ZnC_4H_6O_4$, 0.1 M $AgNO_3$ ve 0.2 M KOH şeklinde ayarlanmıştır. Şekil 2’de görüldüğü gibi, manyetik karıştırıcı üzerine konulan beher içindeki sulu çözelti $T=80\pm5$ °C çalışma sıcaklığı ve $t= 20$ dk. çalışma süresi boyunca karıştırılmıştır ve temizlenmiş camlar sulu çözeltiye daldırılmıştır. Bir gün boyunca kurumaya bırakılan filmler son olarak yüzey safsızlıklarını en aza indirmek için hav8 ortamındaki fırında 500 °C’de 2 saat boyunca tavlansmıştır.



Şekil 2. Kimyasal banyolama tekniğinin deneysel kurulumu.

Sentezlenen filmlerin yapısal özellikleri Rigaku SmartLab X-ışını Difraktometresi ile toz metodu uygulanarak ($\lambda_{CuK\alpha} = 1.5406$ Å) $2\theta=20^\circ-80^\circ$ aralığında incelenmiştir. Örneklerin yüzey topografileri için Atomik Güç Mikroskobu markası Witec alpha 300 RA olup, ölçümler kontaksız modunda 20x objektif

kullanılarak $5 \times 5 \mu\text{m}^2$ boyutları içerisinde incelenmiştir. Raman spektrumu, 780 nm lazer çizgisi ile uyarılan Termo DXR Raman spektrofotometresi kullanılarak $1000-200 \text{ cm}^{-1}$ aralığında incelenmiştir. Tüm ölçümler güvenilir olabilmesi açısından oda sıcaklığında üç kez tekrarlanmıştır.

3. Bulgular ve Tartışma

Sentezlenen filmlerin X-ışınları desenleri $2\theta = 20^\circ-80^\circ$ aralığında Şekil 3'de gösterilmektedir. Herhangi bir safsızlık ya da iyon (Ag^{2+} veya K^+) pikine rastlanmaması ve piklerin belirgin oluşu polikristalize kaliteli üretime işaret etmektedir. Ayrıca, amorf Ag ya da K pikleri de $2\theta = 30^\circ-40^\circ$ aralığında gözlenmemiştir. Her iki örnek, $2\theta = 30^\circ-40^\circ$ aralığında, karakteristik hegzagonal würtzite ZnO kristallenmesine ait (JCPDS Kart no: 36-1451) (100), (002) ve (101) düzlemlerinin yansımalarına karşılık gelen üç belirgin kırınım zirvesine sahiptir (Tripathi *et al.* 2014). Katkılama işlemleri ile birlikte 2θ açılarında hafif bir kayma tespit edilmiştir ki daha fazla Ag^+ ve/veya K^+ iyonu ya interstisyellere (ara sitelere) yerleşmiştir ya da kümeler oluşturmuştur. Kristalleşmenin ZnO gövde tabakası ile kıyaslandığında, Ag -katkılanması ile artmasına karşılık Ag-K katkılaması ile ciddi biçimde azaldığı görülmektedir, bu da K^+ iyonlarının yapıya girmesiyle ZnO kristallenmesinin bozulduğunu göstermektedir. Benzer sonuçlar literatürde de şu şekilde açıklanmaktadır; Zn^{2+} iyonik yarıçapı (0.74 Å), Ag^+ iyonik yarıçapı (1.02 Å) ve K^+ iyonik yarıçapına (1.38 Å) göre oldukça düşüktür ve daha büyük iyonik yarıçapa sahip katkı iyonları Zn^{2+} iyonları ile yer değiştirme yaparken çok sayıda safsızlık enerji seviyesi oluşturarak tuzak enerji seviyelerinin artmasına sebep olabilir ve beraberinde ciddi şekilde kullanım alanlarındaki performanslarını etkiler [120]. Ayrıca, ZnO gövde tabaka c-ekseni boyunca (002) tercihli yönelimine sahip iken, Ag-katkılı filmler (101) ve Ag-K katkılı filmler ise (100) tercihli yönelimine sahiptir. Wang açıklamıştır ki; kimyasal banyolama yönteminde, çözücü kompozisyonu değişiminin beraberinde en hızlı-büyüyen kristalografik yönelimin filmlerin tercihli yönelimini belirlediğini saptamıştır (Wang

et al. 2015) Buradan, film büyüme sürecinin tercihli yönelim üzerinde büyük etkiye sahip olduğu söylenebilir. Bilinmektedir ki, kristal taneleri (101) düzlemi boyunca büyürken, uzun üçgen şekilli şeritler tespit edilmiştir (Yong *et al.* 2010).

Filmlere ait yapısal parametreler Tablo 2'de verilmektedir. Örneklerin ortalama tane büyüklüğü Debye-Scherrer formülü ile (1) denkleminde gösterildiği gibi;

$$D = \frac{0.94 \lambda}{\beta_{hkl} \cos \theta} \quad (1)$$

Kristal kusur ve bozulmaları dikkate alınmaksızın mikro-gerilim (ϵ) değerleri (2) denkleminde gösterildiği gibi;

$$\beta_{hkl} \cos \theta = 4 \epsilon \sin \theta \quad (2)$$

Kristaldeki kusur miktarının bir ölçüsü olan dislocation yoğunluğu (δ) ise (3) formülü ile hesaplanmıştır;

$$\delta = 1/D^2 \quad (3)$$

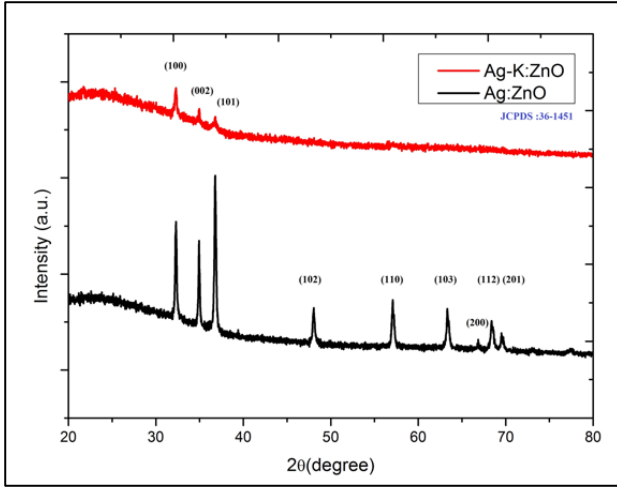
bu denklemlerde, λ X-ışını radyasyonunun dalgaboyu, FWHM pik genişliğinin maksimumun yarısı ve θ saçılma açısıdır.

Örgü parametreleri a ve c, bazal düzlem altıgeninin kenar uzunluğunu ve birim hücrenin ekstenel yüksekliğini sırasıyla bazal düzleme dik olarak temsil eder. Standart JCPDS verileri için ($\lambda=1.5406 \text{ Å}$) örgü parametreleri a ve c'nin değeri $a=3.25 \text{ Å}$ ve $c=5.20 \text{ Å}$ ($c/a=0.625$) olarak verilmiştir. Ag:ZnO ve Ag-K:ZnO yapıları için hegzagonal yapıya ait örgü parametreleri a ve c şu şekilde hesaplanmıştır;

$$\frac{1}{d^2} = \frac{4}{3} \left(\frac{h^2 + hk + k^2}{a^2} \right) + \frac{l^2}{c^2} \quad (4)$$

Örgü hacmi ise;

$$V = \frac{\sqrt{3} a^2 c}{2} \quad (5)$$



Şekil 3. Ag:ZnO ve Ag-K:ZnO filmlerinin X-ışını desenleri.

Çizelge 2’de görüldüğü gibi, ZnO gövde tabaka üzerine Ag katkılanması ile tane büyüklüğü keskin bir şekilde azalırken (mikrometre mertebesinden nanometre mertebesine), K^+ iyonları Ag:ZnO yapısına girince ortalama tane büyüklüğünde kısmi de olsa azalma meydana gelmiştir. Yang vd. (2014) tarafından açıklandığı üzere, tane sınırlarında oksijen kusurları daha büyük ZnO taneleri oluşturmak için birleştirme işlemine elverişlidir ki Ag:ZnO örneklerinde kusurların daha fazla olduğu böylece söylenebilir. Ayrıca, K^+ iyonları Ag:ZnO yapısına eklenince kafes geriliminde ciddi bir değişim olmamıştır. Örgü parametreleri oranı c/a ’nın nispeten daha küçük olması oksijen boşluklarının ve genişletilmiş kusurların varlığını gösterebilir. Bununla birlikte, bulk ZnO ile kıyaslandığında örgü parametreleri a ve c ’nin daha küçük olduğu ve bu durumun yüzey/hacim oranını arttırmaya yönelik çalışmalara, örneğin gaz sensörleri ve Li-iyon pilleri vb., katkısı olacağı öngörülebilir (Bilgili 2019).

Çizelge 2. Ag:ZnO ve Ag-K:ZnO filmlerinin yapısal parametreleri.

Örnek	2θ (°)	Tercihli	FWHM	d (Å)	ϵ
		Yönelim			(%)
Ag: ZnO	36.75	(101)	0.1092	2.4430	5.395
Ag-K:ZnO	32.27	(100)	0.2047	2.7736	6.142
Örnek	D (nm)	Δ	Örgü parametreleri	c/a	Hacim
		(nm ²)	(a/c)		(V)

Ag:ZnO	36	77×10^{-6}	3.19/5.14	0.62	44.98
Ag-K:ZnO	32	97×10^{-6}	3.19/5.14	0.62	44.98

$\gamma_{(hkl)}$ yönlendirme parametresi olarak şu şekilde hesaplanır;

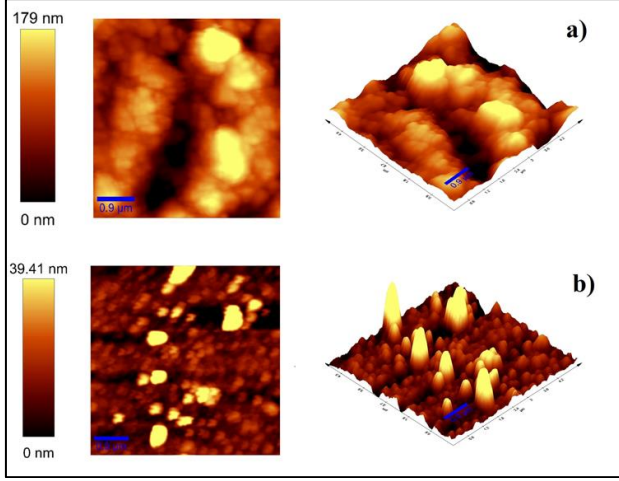
$$\gamma_{(hkl)} = \frac{I_{hkl}}{I_{TOPLAM}} \quad (6)$$

Çizelge 3. Ag:ZnO ve Ag-K:ZnO filmlerinin yönlendirme parametresi değerleri.

Örnek	$\gamma_{(hkl)}$ (yönlendirme parametresi)		
	(100)	(002)	(101)
Ag:ZnO	0.16	0.17	0.31
Ag-K:ZnO	0.52	0.26	0.20

Üç belirgin ZnO piki için hesaplanan yönlendirme parametresi değerleri 0.16 ile 0.52 değerleri arasında değişmektedir. Her iki örnek için de (002) düzleminin her ne kadar pik şiddetleri düşük olsa da toplam pik şiddetleri de bununla birlikte değişerek sonuçları etkilemektedir. Belirli bir düzlem için, $\gamma_{(hkl)}$ değeri doping miktarına göre hemen hemen aynı kalır (Parra *et al.* 2014). Ancak gerek Ag gerek ise Ag-K katkısı filmlerin farklı düzlemlerinin yönünü ciddi biçimde etkilediği görülmektedir. Uygulamaların çoğunda, yüzey pürüzlülüğü ve bu cihaz bileşenlerinin karşılık gelen dokusu, toplam performansı doğrudan etkilemektedir. Bununla birlikte, ZnO nano-yapısının morfolojisinin kontrol edilebilir sentezi, gelecekteki ZnO nano-malzeme uygulamaları için oldukça önemlidir (Kamis *et al.* 2019). Şekil 4’te örneklere ait yüzey topografileri 2- ve 3-boyutlu olarak verilmiştir. Yüzey pürüzlülükleri ise Çizelge 3’te verilmektedir. Açıkça görülmektedir ki, Ag-K:ZnO örnekleri Ag:ZnO örneklerine kıyasla parçacık büyümesine imkan tanıyan bir yüzey profili sergilemiştir. Ancak, her iki filmin yüzey morfolojisinde tutarsız yapılar göze çarpmaktadır. Katı tarafından açıklandığı üzere; yüzey morfolojisindeki bu tutarsızlığın geçiş metali olan gümüşten ve ikinci katkı potasyumdan kaynaklandığı düşünülmektedir. Gümüş iyonlarının

çekirdeklenmeyi ve ZnO tanelerinin yavaşlamasının daha fazla film büyümesini önlemesi nedeniyle, pürüzsüz yüzey elde edilemeyişi film büyüme koşullarına ve büyüme sürecine bağlıdır (Kati 2019). Parçacık boyutlarındaki azalma yapısal hesaplamalardaki değerler ile uyumlu olarak K⁺ iyonlarının Ag:ZnO yapısına girmesi ile azalmıştır.



Şekil 4. (5x5 µm²) kare alanında a) Ag:ZnO ve b) Ag-K:ZnO ince film yüzeylerinin 2-boyutlu ve 3-boyutlu grafiklerle verilen AFM görüntüleri.

Çizelge 4. Ag:ZnO ve Ag-K:ZnO ince film yüzeylerinin pürüzlülük değerleri.

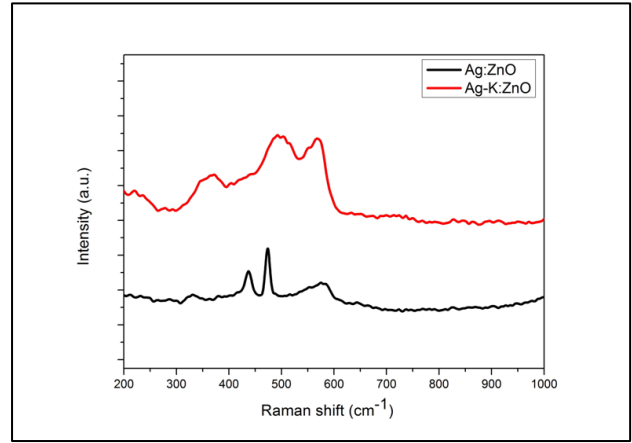
Örnek	SA (nm)	SQ (nm)
Ag:ZnO	60.145	74.131
Ag-K:ZnO	27.247	32.795

Şekil 5'te Ag:ZnO ve Ag-K:ZnO örneklerinin Raman spektrumu verilmektedir. Yoğun zirveler, mükemmel kristalize parçacıkların oluşumuna karşılık gelir. Geniş zirveler ZnO nanokristal parçacıklarının varlığını doğrulamaktadır. Würtzite ZnO, Brillouin bölgesinin (Γ noktası) merkezinde sekiz set karakteristik optik fonon moduna sahiptir;

$$\Gamma=A_1+2B_1+E_1+2E_2 \quad (7)$$

A₁, E₁ ve E₂ modları Raman ve kızılötesi spektrumlarında aktifken, B₁ modları genellikle Raman spektrumlarında aktif değildir ve bu nedenle

bu modlar genellikle sessiz modlar olarak bilinir (Gavathri *et al.* 2015). Sentezlenen örneklerin Raman spektrumu incelendiği zaman, her iki örneğin de oksijen boşlukları ve Zn ara yer durumlarıyla ilişkili A₁(LO) temel modunu 460 cm⁻¹ ve 582 cm⁻¹'de sergiledikleri görülmektedir. İlginç olan şudur ki, potasyum içeren örnekler 334 cm⁻¹'de ağır Zn sublattice ve oksijen atomlarının varlığını veren (E_{2(H-L)}) modunu ve O atomlarının Zn atomlarıyla titreşimiyle ilişkili yüksek frekans modunu (E_{2(H)}) 437 cm⁻¹'de göstermemektedir ki bu sonuç tane boyutları ile ilgili yaptığımız yorumu doğrulamaktadır [28]. Ayrıca, pik yoğunluklarının K atomlarının girişi ile azalması, X-ışını saçılım desenlerinde de gördüğümüz ZnO'nun kristalliliğindeki azalma ile ilişkilidir (Kuriakose *et al.* 2015, Chang *et al.* 2018).



Şekil 5. Ag:ZnO ve Ag-K:ZnO örneklerinin Raman spektrumu.

4.Sonuç

Bu çalışmada, Ag:ZnO ve Ag-K:ZnO ince filmleri, üzerinde kolay büyüme imkanı tanıyan ZnO gövde tabaka üzerinde büyütülerek fiziksel ve kimyasal özellikleri incelenmiştir. Filmlerin x-ışını desenlerinden, faz ayrışması olmadan polikristal hegzagonal ZnO würtzite yapısında kristalleşme ve yapısal parametre hesaplarından da Ag⁺ ve K⁺ iyonlarının yer değiştirme durumlarının değişken olmasıyla kristal yapısının değiştiği gözlenmiştir (Göktaş *et al.* 2022). K⁺ iyonlarının Ag:ZnO yapısına girmesi ile parçacık büyümesi iyileşmiş ve yüzey pürüzlülük değerleri azalmıştır. Örneklere ait Raman spektrumları genel olarak benzerlik gösterse de

safsızlık modları Ag-K:ZnO örneklerinde tespit edilmemiştir.

Bu sonuçlar ışığında; ZnO filmlerinin tekil Ag- ve ikili Ag-K katkılama süreci iki katkı atomunun birbirinden farklı ZnO film büyüme süreci göstermesiyle ortaya çıkan kusur seviyelerinin yapısal, morfolojik ve kimyasal kompozisyonu büyük ölçüde etkilediği görülmüştür. Yüzey/hacim oranını arttırmayı hedefleyen gaz sensörleri ve batarya çalışmalarında, ikili katkılamanın tane büyüklüğünü nispeten azaltma ve yüzeyde parçacık oluşumuna katkısı nedeni ile tercih edilebileceği öngörülmektedir.

Çıkar Çatışması Beyanı

Yazarlar arasında herhangi bir çıkar çatışması bulunmamaktadır.

Araştırma ve Yayın Etiği Beyanı

Yapılan çalışmada araştırma ve yayın etiğine uyulmuştur.

5. Kaynaklar

Ali M., Farooq S., Baig W., Shar M., 2016, Structural and optical properties of pure and Ag doped ZnO thin films obtained by sol gel spin coating technique. *Materials Science-Poland*, **33**, 601-605.

Ali, N., A. R., V., Khan, Z.A., 2019. Ferromagnetism from non-magnetic ions: Ag-doped ZnO. *Sci Rep.*, **9**, 20039.

Bilgili O., 2019. The Effects of Mn Doping on the Structural and Optical Properties of ZnO, *Acta Physica Polonica A*, **136**, 3.

Chavha K., Kang M., 2017. Improving the photovoltaic conversion efficiency of ZnO based dye sensitized solar cells by indium doping. *Journal of Alloys and Compounds*, **692**, 67-76.

Chen Y., Xu X. L., Zhang G. H., Xue H., Ma S.Y., 2009, A comparative study of the microstructures and optical properties of Cu- and Ag-doped ZnO thin films, *Physica B: Condensed Matter*, **404**, 3645-3649.

Cheng P., Ping W., Hua C., Yang Y., 2018. The Impact of Iron Adsorption on the Electronic and Photocatalytic Properties of the Zinc Oxide (0001) Surface: A First-Principles Study, *Materials*, **11**, 417.

Coşkun B., 2020. Investigation of dielectric properties of Ag-doped ZnO thin films. *Journal of Molecular Structure*, **1209**, 127970.

Devi K. R., Selvan G., Karunakaran M., Kasirajan K. et al., 2020. A SILAR fabrication of nanostructured ZnO thin films and their characterizations for gas sensing applications: An effect of Ag concentration. *Superlattices and Microstructures*, **143**, 106547.

Gavathri S., Ghosh N., Siyaraman O., Sathiskumar S., 2015. Investigation of physicochemical properties of Ag doped ZnO nanoparticles prepared by chemical route, *Applied Science Letters*, **1**, 8.

Göktaş A., Modanlı S., Tumbul A., Kılıç A., 2022. Facile synthesis and characterization of ZnO, ZnO:Co, and ZnO/ZnO:Co nano rod-like homojunction thin films: Role of crystallite/grain size and microstrain in photocatalytic performance. *Journal of Alloys and Compounds*, **893**, 162334.

Gruzintsev A.N., Volkov V.T., Yakimov E.E., 2003. Photoelectric properties of ZnO films doped with Cu and Ag acceptor impurities. *Semiconductors*, **37**, 259-262.

Guan, S., Wang, L., Tamamoto, Y. et al., 2021. Fabrication and characterization of potassium-doped ZnO thin films. *Journal of Mater Science: Materials in Electronics*, **32**, 669–675.

Ji K., Kim Y., Jae-Young L., Park H., Kim S., Kim J., Kim J., 2014. K-doping effects on the characteristics of ZnO thin films synthesized by using a spin-coating method. *Journal of the Korean Physical Society*, **64**, 1581–1585.

Kamış H., Karakuş N. D., Taymaz B. H., 2019, Electrochemical Production of ZnO and ZnO@Ag Core-Shell Nanorods on ITO Substrate and Their Photocatalytic and Photoelectrochemical Performance, *Bilge International Journal of Science and Technology Research*, **3**, 161-177.

Katı N., 2019. Investigation of Optical and Morphological Properties of Co Doped ZnO Nanomaterials, *Turkish Journal of Science & Technology*, **14**, 41-48.

Kuriakose S., Satpatib B., Mohapatra S., 2015. Highly efficient photocatalytic degradation of organic dyes by Cu doped ZnO nanostructures, *Physical Chemistry Chemistry Physics*, **17**, 25172- 25181.

Lee E. C., Chang K.J., 2006. p-type doping with group-I elements and hydrogenation effect in ZnO. *Physica B: Condensed Matter*, **376**, 707-710.

- Li, J. Li W., Gu J., Zhong Z., Yang C., Hou J., Tao H., Du J., Li X., Xu L., Wan S., Long H., Wan H., 2020. Carrier transport improvement in ZnO/MgZnO multiple-quantum-well ultraviolet light-emitting diodes by energy band modification on MgZnO barriers. *Optics Communications*, **459**, 124978.
- Liu, F.C., Li, J.Y., Chen, T.H., Chang, C.H., Lee, C.T., et al., 2017. Effect of Silver Dopants on the ZnO Thin Films Prepared by a Radio Frequency Magnetron Co-Sputtering System, *Materials*, **10**, 797.
- Mahardika T., Putri N. A., Putri A. E., Fauzia V., et al., 2019. Rapid and low temperature synthesis of Ag nanoparticles on the ZnO nanorods for photocatalytic activity improvement, *Results in Physics*, **13**, 102209.
- Min, J. H., Liang, X. Y., Wang, B., Zhao, Y., et al., 2011. Characterization of Ag Doped P-Type ZnO Thin Films Prepared by Electrostatic-Enhanced Ultrasonic Spray Pyrolysis. *Advanced Materials Research*, **299**, 436–439.
- Özütok, F., Demiri S., 2017. Nanoflower-Like ZnO Films Prepared By Modified Chemical Bath Deposition: Synthesis, Optical Properties and NO₂ Gas Sensing Mechanism. *Digest Journal of Nanomaterials and Biostructures*, **12**, 309-317.
- Parra M. R., Haque F. Z., 2014. Aqueous chemical route synthesis and the effect of calcination temperature on the structural and optical properties of ZnO nanoparticles, *Journal of Materials Research and Technology*, **3**, 363-369.
- Sellaiyan, S., Uedono, A., Devi, L.V. et al. 2019. Er³⁺ induced point defects in ZnO and impact of Li⁺/Na⁺/K⁺ on the vacancy defects in ZnO:Er studied by positron annihilation spectroscopy. *Applied Physics A*, **125**, 497.
- Sutanto H., Wibowo S., Nurhasanah L., Hidayanto E., Hadiyanto H., 2016. Ag Doped ZnO Thin Films Synthesized by Spray Coating Technique for Methylene Blue Photodegradation under UV Irradiation. *Hindawi Publishing Corporation International Journal of Chemical Engineering*, Article ID 6195326, 6 pages.
- Tripathi A., Misra K. P., Shukla R.K., 2014. UV enhancement in polycrystalline Ag-doped ZnO films deposited by the sol-gel method, *Journal of Luminescence*, **149**, 361-368.
- Tumbul A., Aslan F., Demirozu S., Gökteş A., Kılıç A., Durgun A., Zarbali M.Z., 2022. Solution processed boron doped ZnO thin films: influence of different boron complexes, *Materials Research Express*, **6**, 035903.
- Wang Y., Tang W., Zhang L., 2015. Crystalline Size Effects on Texture Coefficient, Electrical and Optical Properties of Sputter-deposited Ga-doped ZnO Thin Films, *Journal of Materials Science & Technology*, **31**, 175-181.
- Yang S., Liu Y., Zhang Y., and Mo D., 2010. Investigation of annealing-treatment on structural and optical properties of sol-gel-derived zinc oxide thin films. *Bull. Mater. Sci.*, **33**, 209–214.
- Xu H. Y., Chen C., Xu L., Dong J. K., 2013. Direct growth and shape control of Cu₂O film via one-step chemical bath deposition, *Thin Solid Films*, **527**, 76-80.
- Xu K., Li D., Yuan Y., Xu J., Wang H., Wang L., Lu Z., Liu L., Lin Z., Zhang X., 2020. Facilely Solution-Processed ZnO + Cs₂CO₃ for Robust Electron Injection in Ultraviolet Organic Light-Emitting Diode with Inverted Architecture. *Optics & Laser Technology*, **131**, 106419.
- Xu L., Miao J., Chen Y., Su J., Yang M., Zhang L., Lan Zhao, Shuchen Ding, 2018. Characterization of Ag-doped ZnO thin film for its potential applications in optoelectronic devices, *Optik*, **170**, 484-491.

Similarity Solutions of a non-Newtonian Fluid's Momentum and Thermal Boundary Layers: Cross Fluid Model

Hikmet SÜMER¹, Yiğit AKSOY²

^{1,2} Celal Bayar University, Faculty of Engineering, Mechanical Engineering Department, Manisa.

Corresponding author e-mail: ygtaksoy@gmail.com ORCID ID: <http://orcid.org/0000-0002-4613-4042>
sumerhikmet@gmail.com ORCID ID: <http://orcid.org/0000-0001-7830-0044>

Geliş Tarihi: 25.11.2021

Kabul Tarihi: 02.02.2022

Abstract

The steady, incompressible and laminar flow of a non-Newtonian fluid that fits the Cross-fluid model over a flat plate is investigated. Dimensionless momentum and energy equations in partial differential form are derived to examine the variation of fluid velocity and temperature. The equations are simplified by the boundary layer theory based on the assumption that the change occurs in a narrow region, then scaling symmetries are calculated. By means of symmetries, equations in a partial form are reduced to an ordinary form by computing similarity variables and functions. The sbvp2.0 package developed for the Matlab environment based on collocation methods was used for the numerical solutions of the equations. In the light of analytical approach and solutions, the heat transfer is investigated by the Nusselt number. The study reveals that increases in Weissenberg number and power-law index, as non-Newtonian properties, are in charge of the thinner boundary layers, thus causing less friction and effective convection. As a result of numerical parts of the study, sbvp2.0 package is recommended for stiff equations with high nonlinearity, especially arising from boundary layer flows.

Keywords

Non-Newtonian fluid;
Boundary layer flow;
Lie group symmetries;
Numerical solutions;
Heat transfer

Bir Newtonyen Olmayan Akışkanın Momentum ve Isıl Sınır Tabakalarının Benzerlik Çözümleri: Cross Akışkan Modeli

Öz

Bu çalışma kapsamında Newtonyen olmayan Cross akışkanının sabit bir plaka üzerinde sıkıştırılmaz laminar akışı incelenmiştir. Kısmi diferansiyel denklem formundaki boyutsuz momentum ve enerji denklemleri çözümlenerek akışkanın hızı ve sıcaklık değişimleri incelenmiştir. Bu denklemler akışkan hız ve sıcaklık değişiminin dar bir bölgede gerçekleştiği varsayımına dayanan sınır tabakası teorisi ile sadeleştirilmiştir. Sınır tabakası denklemlerinin simetrisi ölçekleme dönüşüm formleri ile tespit edilip, bu simetrisi yardımıyla benzerlik değişkenleri ve fonksiyonlar kullanılarak, kısmi diferansiyel denklemlerin eşdeğer adi diferansiyel denklemleri bulunmuştur. Denklemlerin sayısal çözümleri için, sıralama noktalarını kullanarak denklemlerin nümerik çözümlerini bulmayı sağlayan Matlab ortamı için geliştirilen sbvp2.0 paketi kullanılmıştır. Analitik yaklaşım ve çözümler ışığında akışkanın ısı transferi Nusselt sayısı ile incelenmiştir. Artan Weissenberg sayısı ve power-law indeksi ile sınır tabakalarının kalınlaştığı ve bu sayede daha az sürtünme ve etkili konveksiyona sebep olduğu çalışmadan bulunmuştur. Çalışmanın sayısal kısmının sonucu olarak sbvp2.0 paketi yüksek doğrusal olmayan davranışa sahip özellikle sınır tabakası akışlarından ortaya çıkmış denklemler için önerilmektedir.

Anahtar Kelimeler

Newtonyen olmayan;
Sınır tabakası;
Lie Grup Simetrisi;
Nümerik çözümler;
Isı transferi

© Afyon Kocatepe Üniversitesi

1. Introduction

The linear relationship between the applied shear stress and the deformation rate of the fluid indicates the constant viscosity and the fluids displaying this behaviour are called "Newtonian fluid". However,

while Newtonian fluids are always viscous fluids with a viscosity, not all viscous fluids may be Newtonian, i.e., non-Newtonian fluids. Although the definition of non-Newtonian is mostly perceived as

variable viscosity, many properties such as viscoelasticity and deformation memory, i.e., thixotropy, etc., that are separated from the Newtonian fluid are studied by Rheology. Nevertheless, in most non-Newtonian fluid problems, especially this study, which are related to science and engineering, only the acceptance of viscosity that varies with deformation rate is sufficient. Fluids in which viscosity changes with deformation rate obey the following "generalized Newtonian fluid (GNA)" (Morrison 2001), shear stress strain rate relationship.

$$\boldsymbol{\tau} = \eta(|\dot{\boldsymbol{\gamma}}|)\dot{\boldsymbol{\gamma}} \quad (1)$$

Here $\boldsymbol{\tau}$ and $\dot{\boldsymbol{\gamma}}$ are tensors containing shear stresses and strain rates in all directions, respectively. Also, by definition, the viscosity function or apparent viscosity η is the function of the norm of the deformation tensor, i.e., $|\dot{\boldsymbol{\gamma}}|$. In the expression above, it corresponds to the Newtonian fluid state of the case where $\eta = \text{constant}$. Fluids that comply with this definition we observe in nature and have increased viscosity with increasing deformation speed are called shear thickening fluids, on the contrary, those with decreasing viscosity are called shear thinning fluids. The increase or decrease in viscosity with increasing deformation rate encountered here can be predicted by the power-law formula, a generalized Newtonian fluid model (Wan Nik *et al.* 2005):

$$\eta(|\dot{\boldsymbol{\gamma}}|) = \kappa |\dot{\boldsymbol{\gamma}}|^{n-1} \quad (2)$$

where κ is the fluid parameter and n is the power-law index. For swelling fluids, i.e., $n > 1$, as the deformation rate increases, i.e., $\dot{\boldsymbol{\gamma}} \rightarrow \infty$, the apparent viscosity η of the fluid will increase and the fluid will become more viscous. In shear thinning fluids, i.e., $0 < n < 1$, apparent viscosity will decrease as the deformation rate increases. Note that while the deformation rate increases in the power-law fluid model, the apparent viscosity increases or decreases depending on whether the fluid is shear thinning or swelling. However, with few exceptions (Galindo-Rosales *et al.* 2011) in reality most fluids have a constant initial viscosity η_0 at low deformation rates, i.e., $\dot{\boldsymbol{\gamma}} \sim 0$, as can be seen

from Figure (1). After the critical deformation rate is exceeded, the fluid enters the power-law region where its viscosity changes and at high deformation rates it has a permanent η_∞ limit viscosity value. Although most thinning and swelling fluids react to increasing deformation rates in the opposite ways, these three different regions are seen in the experimental viscosity-strain rate graphs where the power-law formula cannot predict plateau regions. For example, for shear thinning fluids, in case of $\dot{\boldsymbol{\gamma}} \sim 0$, the deformation rate will be the denominator in the formula, so the power-law formula will give an unrealistic rather high apparent viscosity value. Similarly, in the case of $\dot{\boldsymbol{\gamma}} \rightarrow \infty$, it can be said that the viscosity converges to zero in thinning fluids and to infinity in swelling fluids. However, in reality the viscosity of a fluid can be neither zero nor infinite. As a result, although the power-law formula gives quite acceptable results in a wide range of deformation rates, it is not useful at very low and high deformation rates. Various models have been developed by researchers that can predict end regions where viscosity does not change where the power-law model fails, while providing the transient zone (Raju *et al.* 1993). Models of this type that try to predict a more complex behaviour are computationally more laborious and require considerably more parameters than the power-law and Newtonian models. One of the best known of these models is the Cross-fluid model below, which is highly available for most thinning fluids (Cross 1965).

$$\eta(|\dot{\boldsymbol{\gamma}}|) = \eta_\infty + \frac{\eta_0 - \eta_\infty}{1 + \lambda |\dot{\boldsymbol{\gamma}}|^m} \quad (3)$$

Here λ is the strain rate multiplier for the Cross-fluid model. If you pay attention, unlike the power-law model given in Equation (2), the initial and limit viscosity values are found in the above formula as η_0 and η_∞ , respectively. Limit viscosity η_∞ for shear thinning fluids is considerably smaller than the initial viscosity η_0 , shortly $\eta_0 \gg \eta_\infty$. In addition, to reach the limit viscosity value, i.e., $|\dot{\boldsymbol{\gamma}}| \rightarrow \eta_\infty$, high deformation rates, $\lambda |\dot{\boldsymbol{\gamma}}| \gg 1$ are required. For these results, the simplified Sisko fluid model (Sisko 1958) below is preferred instead of the Cross-fluid model, except for low deformation rates.

$$\eta(|\dot{\gamma}|) = \eta_{\infty} + \frac{\eta_0}{\lambda |\dot{\gamma}|^n} \quad (4)$$

However, unlike power-law and Sisko fluid, if a model that will provide all the regions in Figure (1) is sought, the Cross formula should be preferred. In addition, fluid models of Carreau (Bird 1976), Carreau-Yasuda (Yasuda *et al.* 1981), Williamson (Williamson 1929) and Philippoff (Na 1994), which have more than one parameter to be alternative to the Cross-fluid model, can be used for GNA analysis. Besides shear stress depending on the only shear stress, fluid might exhibit a viscoelastic property that GNA models cannot capture. Instead, many constitutive equations predict such responses to external stimuli; from literature, Burger's model (Javaid *et al.* 2022), Maxwell fluid (Riaz *et al.* 2021), second-grade fluid (Riaz 2021), Walters'-B fluid (Sunthrayuth 2021), and fractional second-grade fluid (Javed *et al.* 2021, Iftikhar 2021).

In this study, the flow of a viscous fluid on a flat plate will be discussed in the Cross formula. Fluid at uniform velocity and constant temperature has a variable velocity profile in a very narrow area close to the plate after it contacts the planar stationary plate and reaches uniform velocity again as it moves away from the plate. Also, while the plate is kept at a constant temperature, a similar change is observed in the temperature of the fluid. The fact that the variations are stuck in a narrow region makes it unnecessary to examine the entire flow region. In light of this idea, the boundary layer theory, in which some of the physical changes are hierarchically ignored, was developed to analyse only a narrow region (Schlichting and Gersten 2017). This theory is based on a systematic simplification approach for the executive equations valid in the region in question and helps to derive boundary layer equations that are easier to handle mathematically. In the case of Newtonian flows of this type, simplified forms using this theory instead of Navier-Stokes equations, i.e., Newtonian momentum boundary layer equations are generally preferred. In addition, boundary layer assumptions apply to momentum equations and, in some cases, to energy and concentration equations that need to

be solved as conjugate and other boundary layer equations related to non-momentum conservation laws can also be obtained. As the momentum equations of non-Newtonian fluids can be of higher order than the Navier-Stokes equations, they contain both more terms and more nonlinear interactions between these terms, so simplifying mathematical tools such as boundary layer and perturbation theory are frequently used in analyses. For example, Aksoy *et al.* applied the boundary layer theory to viscoelastic Oldroyd and Maxwell (Pakdemirli *et al.* 2013, Değer *et al.* 2011), second-order fluid with viscoelastic and power-law properties (Aksoy *et al.* 2007, Pakdemirli *et al.* 2008), Sisko (Sarı *et al.* 2012), Williamson (Aksoy *et al.* 2012), Powell-Eyring (Hayat *et al.* 2013) models as GNA and various flow types were investigated. In this study, momentum and thermal boundary layer equations of Cross-fluid will be shared with the literature for the first time and numerical solutions for laminar flow on the plate will be presented. The variations of dimensionless fluid velocity and temperature obtained from numerical solutions of boundary layer equations according to the Weissenberg number, Prandtl number and power-law index will be observed on the graphs. In addition to the shear stress applied by the fluid to the plate, a qualitative analysis of the heat transfers between the plate and the fluid over the Nusselt number was carried out.

2. Problem Statement and Governing Equations

2.1 Physical Construction

In Figure (2), the behaviour of the incompressible fluid at T_{∞}^* temperature coming with uniform U_{∞}^* velocity after touching the stationary planar rigid plate of length L is represented. According to the figure, let us take any point x_i^* on the plate and examine how the x^* component of the two-dimensional fluid velocity $u_i^*(x_i^*, y^*)$ changes in the vertical direction. After the velocity of the first fluid layer u_0^* contacts the plate, it is reset due to the non-slip condition, i.e., $u_0^* = 0$. However, due to the effect of only relatively low viscous forces relative to the solid surface interaction, the first fluid layer in the vertical direction adjacent to this layer will have

a relative velocity u_1^* , i.e., $u_1^* > 0$. Similarly, for a fixed point y_i^* the velocity of the fluid plates continues to increase until a certain point y_i^* in the vertical direction, the freestream velocity continues to increase up to U_∞^* , i.e., $u_i^*(x_i^*, y^* \rightarrow y_i^*) \rightarrow U_\infty^*$. Now consider the point x_{i+1}^* on the plate. At this point, the fluid velocity in the vertical direction, or the fluid velocity profile, u_{i+1}^* changes similarly, but at a higher point in the vertical direction, i.e., $y_{i+1}^* > y_i^*$, the velocity of fluid layers reaches U_∞^* . Therefore, the fluid will have different velocity profiles at the x_i^* and x_{i+1}^* point and the change in these velocity profiles will continue until a certain point x_∞^* . From this point on, the x^* component of the fluid's velocity u^* loses its change in two dimensions and is said to change only in the y^* direction, i.e., $u^*(x^* \rightarrow x_\infty^*, y^*) = u_\infty^*(y^*)$. The resulting $\delta^*(x^*)$ curve when we connect all these y_i^* points on the plate is called the boundary layer. Note that the fluid velocity is constant and U_∞^* at each point in the region above the boundary layer curve. Experimental studies using streamline visualization techniques have shown that this region between the boundary layer and the plate where the fluid velocity varies is quite narrow, i.e., $\delta^*(x^*) \ll 1$. The very small acceptance in question is the most important building block of the boundary layer theory, which we will make next. As we will see in future analysis, the theory is based on determining the ranges of the elements of the speed, temperature functions and coordinate system that constitute all the executive equations according to the nature of the problem according to the boundary layer thickness $\delta^*(x^*)$ and neglecting small terms relative to each other. Although the relationship with the conservation of momentum is the velocity boundary layer we visualized in this section, it can likewise be drawn in the thermal boundary layer. Starting from the plate temperature T_0^* , the fluid temperature inside the thermal boundary layer will catch the free stream temperature T_∞^* at a certain height.

2.2 Equation of Momentum

If Newton's second law is applied to a very small incompressible viscous fluid particle with steady and

laminar flow acceptance, the following vector momentum equation, independent of the coordinate system, is obtained.

$$\rho \mathbf{v} \cdot \nabla \mathbf{v} = -\nabla P^* - \nabla \cdot \boldsymbol{\tau} \tag{5}$$

Here ρ is the fluid density, $\mathbf{v} = u \mathbf{e}_1 + v \mathbf{e}_2$ is the velocity vector containing velocity components in all directions, ∇P^* pressure gradient and $\boldsymbol{\tau}$ is the fluid type-dependent shear stress tensor. In addition, the fluid velocity vector must satisfy the continuity equation valid for the following incompressible fluids, due to the conservation of matter.

$$\nabla \cdot \mathbf{v} = 0 \tag{6}$$

The vectorial momentum equation given by Equation (5) for two-dimensional Cartesian coordinates can be written as:

$$\begin{aligned} \rho \left(u^* \frac{\partial u^*}{\partial X^*} + v^* \frac{\partial u^*}{\partial Y^*} \right) &= \frac{\partial P^*}{\partial X^*} + \frac{\partial}{\partial X^*} \tau_{x^*x^*} + \frac{\partial}{\partial Y^*} \tau_{x^*y^*} \\ \rho \left(u^* \frac{\partial v^*}{\partial X^*} + v^* \frac{\partial v^*}{\partial Y^*} \right) &= \frac{\partial P^*}{\partial Y^*} + \frac{\partial}{\partial X^*} \tau_{x^*y^*} + \frac{\partial}{\partial Y^*} \tau_{y^*y^*} \end{aligned} \tag{7}$$

Continuity equation is as follows:

$$\frac{\partial u^*}{\partial X^*} + \frac{\partial v^*}{\partial Y^*} = 0 \tag{8}$$

Equation (7-8) is the general equation of velocity field in cartesian coordinates for incompressible, laminar and steady flows, and is independent of the fluid model. For the studied fluids, based on the generalization of $\eta_0 \gg \eta_\infty$ we mentioned earlier, ignoring the η_∞ and calculating the shear stresses in Equation (7) from Equation (3) as follows.

$$\begin{aligned} \tau_{x^*x^*} &= 2 \left[\mu_0 \left(1 + \lambda \left(2 \left(\frac{\partial u^*}{\partial X^*} \right)^2 + 2 \left(\frac{\partial v^*}{\partial Y^*} \right)^2 + \left(\frac{\partial u^*}{\partial Y^*} + \frac{\partial v^*}{\partial X^*} \right)^2 \right)^{\frac{n}{2}} \right]^{-1} \frac{\partial u^*}{\partial X^*} \\ \tau_{x^*y^*} &= \left[\mu_0 \left(1 + \lambda \left(2 \left(\frac{\partial u^*}{\partial X^*} \right)^2 + 2 \left(\frac{\partial v^*}{\partial Y^*} \right)^2 + \left(\frac{\partial u^*}{\partial Y^*} + \frac{\partial v^*}{\partial X^*} \right)^2 \right)^{\frac{n}{2}} \right]^{-1} \left(\frac{\partial v^*}{\partial X^*} + \frac{\partial u^*}{\partial Y^*} \right) \\ \tau_{y^*y^*} &= 2 \left[\mu_0 \left(1 + \lambda \left(2 \left(\frac{\partial u^*}{\partial X^*} \right)^2 + 2 \left(\frac{\partial v^*}{\partial Y^*} \right)^2 + \left(\frac{\partial u^*}{\partial Y^*} + \frac{\partial v^*}{\partial X^*} \right)^2 \right)^{\frac{n}{2}} \right]^{-1} \frac{\partial v^*}{\partial Y^*} \end{aligned} \tag{9}$$

It should be said here that $\tau_{X^*Y^*} = \tau_{Y^*X^*}$ since the shear stress tensor is symmetrical. If the above shear stresses are placed in Equation (7), momentum equations in Cartesian coordinates are obtained for the Cross fluid. Simplifying

assumptions can be applied to momentum equations that we will not derive in this study, and momentum boundary layer equations can be obtained. However, instead of this, we will obtain the boundary layer equation from Equations (7) and (9), which we think are easier, with the assumptions applied.

2.3 Equation of Energy

The two-dimensional steady state energy equation with neglected viscous heating effects for any fluid mass in Cartesian coordinates can be written as:

$$u^* \frac{\partial T^*}{\partial X^*} + v^* \frac{\partial T^*}{\partial Y^*} = \frac{k}{\rho c_p} \left(\frac{\partial^2 T^*}{\partial X^{*2}} + \frac{\partial^2 T^*}{\partial Y^{*2}} \right) \quad (10)$$

Here k is the thermal conductivity, ρ is the density and c_p is the specific heat of the fluid. In the next section, the boundary layer assumptions will be applied directly to the energy equation as it contains much less terms than the momentum equation. Although we have made a physical definition of our problem so far, we have not defined our boundary conditions since we have not yet presented the momentum and thermal boundary layer equations that we will solve numerically. This topic will be discussed in the section of boundary layer equations.

3. Boundary Layer Assumptions

Based on experimental observations in previous sections, it was stated that the boundary layer thickness is a very small size, i.e., $\delta^* \ll 1$. Considering that the forces of the terms smaller than one are listed as $\delta^{*3} \ll \delta^{*2} \ll \delta^* \ll 1 \ll 1/\delta^{*2} \ll 1/\delta^{*3}$, let us determine the orders of velocity, coordinate components and temperature in the problem, in other words, what $O(\delta^*)$ their magnitudes are around. First of all, compared to the L plate length δ^* is quite small. Therefore, we can say that it is on the order of 1 for L , i.e., $L \sim O(1)$. If the horizontal component of the coordinate system is x^* , it must be of the same magnitude, i.e., order of 1, since it can represent every point on L , i.e., $x^* \sim O(1)$. A similar relation should be between vertical coordinate y^* and

boundary layer thickness δ^* as in the relation of order of horizontal axis x^* and plate length L . Since we will only examine the inside of the boundary layer, the maximum value that the values of the vertical y^* coordinate can take will be δ^* , i.e., $y^* \sim O(\delta^*)$. If the vertical velocity is u^* , the order of 1 can be accepted as it is the velocity across the plate, i.e., $u^* \sim O(1)$. When we look at our continuity equation given by Equation (8), we should say that the terms $\partial u^*/\partial x^*$ and $\partial v^*/\partial y^*$ must be of the same order. This is because, due to the conservation of mass, the change in one term with a reverse sign must be observed in the other term, i.e., from Equation (8) $\partial u^*/\partial x^* = -\partial v^*/\partial y^*$. Since the order of u^* and x^* in the first term is 1, it is obvious that $\partial u^*/\partial x^*$ must also have order 1, i.e., $\partial u^*/\partial x^* \sim O(1)$. Therefore, since $\partial v^*/\partial y^* \sim O(1)$ and $y^* \sim O(\delta^*)$, vertical velocity will be a term of order v^* , δ^* , i.e., $v^* \sim O(\delta^*)$. Since the temperature must take a value outside of the boundary layer, there is no reason for us not to accept that it is on the order of 1, i.e., $T^* \sim O(1)$. In summary, the orders of the fundamental magnitudes are given in the form:

$$\begin{aligned} u^*, x^* \text{ ve } T^* &\sim O(1), \\ v^* \text{ ve } y^* &\sim O(\delta^*). \end{aligned} \quad (11)$$

The application of boundary layer assumptions to equations consists in systematically deciding on small terms according to their order and neglecting them compared to large terms. For example, let us state the order of each term in the first $\tau_{x^*y^*}$ from the shear stress given by Equation (9) as follows.

$$\tau_{x^*y^*} = \left[\mu_0 \left(1 + \lambda \left[2 \left(\frac{\partial u^*}{\partial X^*} \right)^2 + 2 \left(\frac{\partial v^*}{\partial Y^*} \right)^2 + \left(\frac{\partial u^*}{\partial Y^*} + \frac{\partial v^*}{\partial X^*} \right)^2 \right]^{\frac{n}{2}} \right)^{-1} \right] \left(\frac{\partial v^*}{\partial X^*} + \frac{\partial u^*}{\partial Y^*} \right) \quad (12)$$

First of all, let's say that the terms should be in the same parenthesis, that is, they should not be in multiplication with each other in order to be compared with each other. Therefore, the highest order term $(\partial u^*/\partial y^*)^2 \sim O(1/\delta^{*2})$ is kept in the inner parentheses and other terms are ignored. Similarly, if the term $\partial u^*/\partial y^* \sim O(1/\delta^*)$ in the

outermost parenthesis is kept and the equation is edited, with

$$\tau_{x^*y^*} = \eta_0 \left(1 + \lambda \left(\frac{\partial u^*}{\partial y^*} \right)^n \right)^{-1} \frac{\partial u^*}{\partial y^*} \quad (13)$$

the shear stress $\tau_{x^*y^*}$ valid within the boundary layer is reached. After applying the same assumptions, the remaining statements from Equation (9) are as follows.

$$\tau_{x^*x^*} = 2\eta_0 \left(1 + \lambda \left(\frac{\partial u^*}{\partial y^*} \right)^n \right)^{-1} \frac{\partial u^*}{\partial x^*} \quad (14)$$

$$\tau_{y^*y^*} = 2\eta_0 \left(1 + \lambda \left(\frac{\partial u^*}{\partial y^*} \right)^n \right)^{-1} \frac{\partial v^*}{\partial y^*}$$

Since we do not have any information about the orders of η_0 and λ in the above statement, the simplest expressions of shear stresses are like these. Likewise, our momentum equation in the x^* direction simplifies to the following figure with the assumption that the shear stresses are of the same order.

$$\rho \left(u^* \frac{\partial u^*}{\partial x^*} + v^* \frac{\partial u^*}{\partial y^*} \right) = \frac{\partial P^*}{\partial x^*} + \frac{\partial}{\partial y^*} \tau_{x^*y^*} \quad (15)$$

The $\tau_{x^*y^*}$ given in Equation (14) is placed in the above expression and after some arrangements it is written with the degrees of each term as:

$$\rho \left(\underbrace{u^* \frac{\partial u^*}{\partial x^*} + v^* \frac{\partial u^*}{\partial y^*}}_{o(1)} \right) = \underbrace{\frac{\partial P^*}{\partial x^*}}_{o(1)} + \underbrace{\eta_0 \frac{\partial^2 u^*}{\partial y^{*2}}}_{o\left(\frac{1}{\delta^2}\right)} \left(\frac{1 - n \lambda \left| \frac{\partial u^*}{\partial y^*} \right|^n \left(1 + \lambda \left| \frac{\partial u^*}{\partial y^*} \right|^n \right)^{-1}}{1 + \lambda \left| \frac{\partial u^*}{\partial y^*} \right|^n} \right)_{o\left(\frac{1}{\delta}\right)} \quad (16)$$

In the above statement, the terms on the left are on the order of 1, but are expressions of the acceleration of the fluid particle coming from Newton's second law. In order for these expressions to be balanced with the expressions related to pressure and viscous forces on the right side, $\eta_0 \sim O(\delta^2)$ and $\lambda \sim O(\delta)$ must be respectively when $P^* \sim O(1)$. By calculating the orders of all boundary layer magnitudes up to here, y^* momentum equation is reduced to the following simple form.

$$\frac{\partial P^*}{\partial y^*} = 0 \quad (17)$$

From here it can be seen that $P^* = P^*(x)$. In addition, since the fluid outside the boundary layer has a uniform velocity, the following expression is calculated from the Bernoulli equation with the potential flow assumption.

$$P^* = -\frac{1}{2} U_\infty^{*2} + \text{constant} \quad (18)$$

When we take the derivative of the above expression once, the pressure gradient in Equation (16) is found as follows.

$$\frac{dP^*}{dx^*} = -U_\infty^* \frac{dU_\infty^*}{dx^*} \quad (19)$$

In addition, the boundary conditions suitable for the physical configuration of the problem are as follows:

$$u^*(x^*, 0) = v^*(x^*, 0) = 0, \quad u^*(x^*, \infty) = U_\infty^* \quad \text{and} \quad \frac{\partial u^*}{\partial y^*}(x^*, \infty) = 0. \quad (20)$$

Similarly, the energy equation given by Equation (10) is reduced to the following thermal boundary layer equation.

$$u^* \frac{\partial T^*}{\partial x^*} + v^* \frac{\partial T^*}{\partial y^*} = \frac{k}{\rho c_p} \frac{\partial^2 T^*}{\partial y^{*2}} \quad (21)$$

The appropriate boundary conditions are as follows.

$$T^*(x^*, 0) = T_w^* \quad \text{and} \quad T^*(x^*, \infty) = T_\infty^*. \quad (22)$$

Let us propose the following new dimensionless variables for the boundary layer equations and boundary conditions that we have derived.

$$u = \frac{u^*}{V}, v = \sqrt{Re} \frac{v^*}{V}, x = \frac{x^*}{L}, y = \sqrt{Re} \frac{y^*}{L}, P = \frac{P^*}{\rho V^2}, U_\infty = \frac{U_\infty^*}{V} \quad \text{and} \quad T = \frac{T^* - T_w^*}{T_\infty^* - T_w^*} \quad (23)$$

Here $Re = \rho V L / \eta_0$ is the Reynolds number and V is the reference speed. In order to emphasize the power-law effect in the equations, the dimensionless momentum boundary layer equation and related boundary conditions are obtained as follows after the $\bar{\lambda}^m = \lambda$ transformation;

$$\left(u \frac{\partial u}{\partial x} + v \frac{\partial u}{\partial y} \right) = U_\infty \frac{dU_\infty}{dx} + \frac{\partial^2 u}{\partial y^2} \left(\frac{1 - n \left| Wi \frac{\partial u}{\partial y} \right|^n \left(1 + \left| Wi \frac{\partial u}{\partial y} \right|^n \right)^{-1}}{1 + \left| Wi \frac{\partial u}{\partial y} \right|^n} \right), \quad (24)$$

$$u(x, 0) = v(x, 0) = 0, \quad u(x, \infty) = U_\infty \quad \text{and} \quad \frac{\partial u}{\partial y}(x, \infty) = 0$$

where $Wi = \sqrt{\rho V L / \eta_0} \bar{\lambda} V / L$ is the Weissenberg number representing the ratio of elastic forces to viscous forces. Also note that the resulting Weissenberg number is equal to the product of the Deborah number $De = \bar{\lambda} V / L$ and \sqrt{Re} , i.e., $Wi = \sqrt{Re} De$. For non-Newtonian fluids, the ratio of the time taken for the applied shear stress to be completely damped in the fluid and any characteristic time in the system gives the well-known dimensionless time Deborah number. Accordingly, it can be said that the behaviour of a non-Newtonian fluid with a high Deborah number will be closer to a solid matter, or vice versa, for low Deborah numbers the matter will be more fluid. Our dimensionless continuity equation that needs to be solved with the momentum equation to obtain velocity profiles becomes

$$\frac{\partial u}{\partial x} + \frac{\partial v}{\partial y} = 0 \quad (25)$$

The energy equation and boundary conditions are as follows.

$$u \frac{\partial T}{\partial x} + v \frac{\partial T}{\partial y} = Pr^{-1} \frac{\partial^2 T}{\partial Y^2}, \quad (26)$$

$$T(x, 0) = 1 \quad \text{and} \quad T(x, \infty) = 0$$

Here $Pr = \rho c_p / k$ is the Prandtl number and is the ratio of momentum diffusivity to thermal diffusivity in the fluid, or, as we are concerned, the ratio of momentum boundary layer thickness to thermal boundary layer thickness. In order to eliminate the continuity equation, let us write the fluid velocities in terms of stream functions $u = \partial \Psi / \partial y$ and $v = \partial \Psi / \partial x$. Our momentum boundary layer equation and conditions in terms of stream functions using subscript notation for derivatives reduced to:

$$\left(\Psi_y \Psi_{yy} - \Psi_x \Psi_{xy} \right) = U_\infty \frac{dU_\infty}{dx} + \Psi_{yyy} \left(\frac{1 - n \left| Wi \Psi_{yy} \right|^n \left(1 + \left| Wi \Psi_{yy} \right|^n \right)^{-1}}{1 + \left| Wi \Psi_{yy} \right|^n} \right), \quad (27)$$

$$\Psi_y(x, 0) = 0, \quad \Psi_y(x, \infty) = U_\infty, \quad \Psi_x(x, 0) = 0, \quad \text{and} \quad \Psi_{xy}(x, \infty) = 0$$

Our thermal boundary layer equation and conditions reduced to

$$\Psi_y T_x - \Psi_x T_y = Pr^{-1} T_{yy}, \quad (28)$$

$$T(x, 0) = 1 \quad \text{and} \quad T(x, \infty) = 0$$

Equations (27) and (28) are boundary layer equations in partial differential form, which we will try to reduce to ordinary form with similarity transformations for numerical solutions in the following sections. Although ready-made transformations are frequently used in the literature for similarity transformations, in this study we will refer to special transformations obtained by using the symmetries of the equations.

4. Symmetry Analysis

If the equation does not change when some special transformations are applied to the variables of an equation, these transformations are called the symmetries of the equation. Lie group theory (Bluman and Kumei 2013) deals with all the symmetries that a differential equation has. With the systematic approach of Lie group theory, all symmetries of a differential equation can be found. If the equation dealt with by the symmetries found is ordinary differential equation, it is reduced to the canonical form and the solution is found, if it is a partial differential equation, it can also be reduced to ordinary form. In studies investigating all the symmetries accepted by the equations using Lie algebra, it has been observed that the boundary layer equations generally remain invariant under scaling transformations. Therefore, instead of a general analysis, we will calculate the scaling transformation that our boundary layer equations accept. First, let us define our new variables scaled with the following uncertain parameters as follows

$$\Psi = e^{\epsilon \alpha_1} \bar{\Psi}, \quad x = e^{\epsilon \alpha_2} \bar{x}, \quad y = e^{\epsilon \alpha_3} \bar{y}, \quad U_\infty = e^{\epsilon \alpha_4} \bar{U}_\infty, \quad T = e^{\epsilon \alpha_5} \bar{T} \quad (29)$$

in which ϵ is a small parameter. By ignoring the accents, in terms of these variables Equation (19) takes this form:

$$\left(\Psi_y \Psi_{yy} - \Psi_x \Psi_{xy} \right) = e^{2\alpha_1 - 2\alpha_2 + 2\alpha_3} U_\infty \frac{dU_\infty}{dx} + e^{-\alpha_1 - \alpha_2 + \alpha_3} \Psi_{yyy} \left(\frac{1 - n \left| e^{\alpha_3 - 2\alpha_2} Wi \Psi_{yy} \right|^n \left(1 + \left| e^{\alpha_3 - 2\alpha_2} Wi \Psi_{yy} \right|^n \right)^{-1}}{1 + \left| e^{\alpha_3 - 2\alpha_2} Wi \Psi_{yy} \right|^n} \right) \quad (30)$$

where Equation (26) takes this form:

$$\Psi_y T_x - \Psi_x T_y = \text{Pr}^{-1} e^{-\alpha_1 + \alpha_2 - \alpha_3} T_{yy}, \quad (31)$$

Under these transformations, for Equations (30) and (31) to be the same as (27) and (28), exponential functions must be equal to 1, so these algebraic equations are written:

$$\begin{aligned} -2\alpha_1 + 2\alpha_3 + 2\alpha_5 &= 0 \\ -\alpha_1 + \alpha_2 - \alpha_3 &= 0 \\ \alpha_1 - 2\alpha_3 &= 0 \end{aligned} \quad (32)$$

The solution of the equation system α_4 is arbitrary, the value is taken as c and all other unknowns are found in terms of α_3 as follows:

$$\begin{bmatrix} \alpha_1 \\ \alpha_2 \\ \alpha_3 \\ \alpha_4 \\ \alpha_5 \end{bmatrix} = \alpha_3 \begin{bmatrix} 2 \\ 3 \\ 1 \\ 0 \\ 1 \end{bmatrix} + c \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \\ 1 \\ 0 \end{bmatrix} \quad (33)$$

If Equation (21) opens to a Taylor series around $\varepsilon = 0$, the equation

$$\Psi = (1 - \varepsilon\alpha_1)\bar{\Psi}, x = (1 - \varepsilon\alpha_2)\bar{x}, y = (1 - \varepsilon\alpha_3)\bar{y}, U_\infty = (1 - \varepsilon\alpha_4)\bar{U}_\infty, T = (1 - \varepsilon\alpha_5)\bar{T} \quad (34)$$

has been found. Assuming that. $d\Psi = \bar{\Psi} - \Psi, dx = \bar{x} - x, dy = \bar{y} - y, dU_\infty = \bar{U}_\infty - U_\infty$, after drawing ε from the above equation, if all expressions are equalized, the following infinitesimal equations are written.

$$\frac{d\Psi}{2\Psi} = \frac{dx}{3x} = \frac{dy}{y} = \frac{dT}{cT} = \frac{dU_\infty}{U_\infty} \quad (35)$$

By integrating the terms in the above equation in groups of two, first the similarity variable then the streamline, temperature and uniform velocity of the fluid from the integral constants are found in order as follows.

$$\xi = x^{-1/3}y, f(\xi) = x^{-2/3}\Psi, \theta(\xi) = x^{-k/3}T, h(\xi) = x^{-1/3}U_\infty \quad (36)$$

Notice here that $\xi = \xi(x, y)$ and $U_\infty(x) = x^{1/3}h(\xi)$. However, $h(\xi)$ should not have a dependency on y since it should be $U_\infty = U_\infty(x)$. Hence $h(\xi)$ can be taken as constant or without loss of generality as $h = 1$. From here it becomes $U_\infty = x^{1/3}$. It also turns out that the reference velocity we defined in Equation (23) is $= x^{-1/3}U_\infty^*$. Now, using the computed similarity variable and functions, we can arrive at the momentum boundary layer

equation reduced to the following ordinary differential form.

$$f''' \left(\frac{1-n|Wi f''|^n (1+|Wi f''|^n)^{-1}}{1+|Wi f''|^n} \right) + \frac{1}{3} (2f f'' - f'^2) + 1 = 0 \quad (37)$$

The conditions given in Equation (27) should also be transformed in terms of similarity function.

$$\begin{aligned} \Psi_y(x, 0) = 0 &\rightarrow f'(0) = 0, \\ \Psi_y(x, \infty) = U_\infty &\rightarrow f'(\infty) = 1, \\ \Psi_x(x, 0) = 0 &\rightarrow f'(0) = 0, \\ \Psi_{yy}(x, \infty) = 0 &\rightarrow f''(\infty) = 0. \end{aligned} \quad (38)$$

A shear stress and hence drag force will arise on the plate as a result of momentum transfer from the viscous fluid. Therefore, although the calculation of the shear stress on the plate surface is important, the below can be expressed by using the similarity transformations we have derived so far and the dimensionless version of Equation (13).

$$\sqrt{\text{Re}} C_f = (1 + |Wi f''(0)|^n)^{-1} f''(0) \quad (39)$$

Here $C_f = \tau_{x^*y^*} / \rho V^2$ is the dimensionless surface friction coefficient. The thermal boundary layer equation is reduced to the following ordinary differential equation, similar to that related to momentum.

$$\theta'' + \frac{\text{Pr}}{3} (2f\theta' - c f'\theta) = 0 \quad (40)$$

The following

$$\theta(0) = x^{-c/3} \quad (41)$$

is obtained from the transformation of the temperature condition on the plate. The value of the constant c , which we left arbitrarily before, must be taken zero for the above transformation to occur, so

$$\theta(0) = 1 \quad (42)$$

is found. The temperature condition at infinity is easily found in terms of the similarity function as follows:

$$\theta(\infty) = 0 \tag{43}$$

Thermal boundary layer equation given in Equation (40) turns into the following form with $c = 0$.

$$\theta'' + \frac{2Pr}{3} f \theta' = 0 \tag{44}$$

When the fluid and the plate are at different temperatures, a continuous heat transfer will occur between each other. It is determined by the dimensionless Nusselt number which convection and conduction mechanisms will be more prominent in the heat transfer process. Therefore, the Nusselt number is briefly defined as the ratio of the amount of heat transferred by convection to that of the conduction. As the Nusselt number increases, the effect of convection mechanism becomes dominant in total heat transfer. In analytical terms, it is the expression related to the temperature gradient at the surface given below.

$$Nu = -\sqrt{Re} \left. \frac{\partial T}{\partial y} \right|_{y=0} \tag{45}$$

It is reduced to the form of the local Nusselt number as

$$Nu_x = -\sqrt{Re} \theta'(0) \tag{46}$$

in terms of similarity functions. It should be noted that the Nusselt number given by Equation (45) is defined as $Nu_x = hx^{1/3}/k$ in the similarity transformation procedure.

5. Numerical Study

In this section, numerical solution of Equations (37) and (44) will be obtained under the boundary conditions of Equation (38), (42) and (43). As a numerical solution approach, bvpsuite2.0 (Wurm 2016) package developed for Matlab environment was used. Developed for nonlinear and implicit boundary value problems, the bvpsuite2.0 package can also generate valid numerical solutions for problems with singularities in integral boundaries (Fallahpour *et al.* 2018). The algorithm uses a collocation method (Weinmuller 1986) based on the principle of providing the differential equation of piecewise polynomial functions at collocation points

such as Gauss-Legendre and Lobatto. Integral interval is divided into equal solution intervals and 2-point Gaussian collocation is applied to each interval. A predictive solution and dense mesh structure were needed because the problem under consideration was nonlinear and rapidly changing. "Fast frozen Newton method" was used for the solution of nonlinear algebraic equation system resulting from polynomial collocation. For a successful convergence, the Newtonian solution, i.e., $Wi = 0$, was given to the algorithm as the estimated initial values and by increasing the Cross-fluid parameters gradually, each solution was used as the predictive solution of the next. A factor affecting the convergence of collocation methods is the density of the solution points, or in other words, the mesh structure. Another feature of the program used is that the number of mesh points can be increased by dividing the gaps into two if needed, thanks to a special mesh adaptation algorithm. In all numerical procedures, the initial mesh structure consists of 31 points equidistant from each other, for example, there are 526 points in the mesh structure where error tolerances are provided for $Wi = 1$, $m = 0.5$ and $Pr = 1$ values. In this way, in cases where the user initially suggests insufficient mesh points, termination of the program and the repeated intervention of the user is prevented. Incidentally, it should be noted that in both nonlinear solver and mesh adaptation, absolute and relative error tolerances are taken as $E_a = 10^{-9}$ and $E_r = 10^{-9}$, respectively.

In order to see the variations of all boundary layer variables with their derivatives, the system of equations should be reduced to the first order ordinary differential equation system. For this, the following new variables are defined.

$$f = f_1, f' = f_2, f'' = f_3, \theta = f_4, \theta' = f_5 \tag{47}$$

In terms of these variables, Equations (37) and (44) are reduced to the following system.

$$\begin{aligned}
 f_1' &= f_2, \\
 f_2' &= f_3 \\
 f_3' &= -\left(1 + \frac{2f_1f_3 - f_2^2}{3}\right) \left(\frac{1 - n|Wi f_3|^n (1 + |Wi f_3|^n)^{-1}}{1 + |Wi f_3|^n}\right)^{-1} \quad (48)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 f_4' &= f_5, \\
 f_5' &= -\frac{2}{3}Pr f_1 f_5
 \end{aligned}$$

The conditions that these equations are subject to are given below.

$$f_2(0) = 0, f_2(\infty) = 1, f_3(\infty) = 0, f_4(0) = 1, f_4(\infty) = 0. \quad (49)$$

In addition to the above conditions, the condition of the streamline function can be zero on the plate, i.e., $f_1(0) = 0$. Although the number of boundary conditions more than necessary causes the system to be overdetermined, $f_3(\infty) = 0$ condition was not used in numerical solutions, but it was checked that this condition was also fulfilled. Finally, the shear stress and Nusselt number in terms of new variables defined by Equation (47) turn into the following states.

$$\sqrt{Re} C_f = \left(1 + |Wi f_3(0)|^n\right)^{-1} f_3(0) \text{ and } Nu_x = -\sqrt{Re} f_5(0) \quad (50)$$

6. Results and Discussion

In this section, the data of the numerical results will be plotted and the boundary layer behaviour will be observed with the change of dimensionless fluid parameters. Before proceeding to the interpretation of the graphs, it should be stated that, by definition, the fluid velocities in the boundary layer are related to the derivatives of the stream function with respect to the space and the equivalent of this in the solved equation system is $f'(\zeta)$.

In Figure 3, the change of $f'(\zeta)$ function associated with the momentum velocity boundary layer for different n values according to the similarity variable ζ is given. When the Cross-fluid formula given in Equation (3) is examined, the apparent viscosity of the fluid decreases with increasing deformation rates, while the increase in fluid parameters will show a multiplier effect on this decrease. This observation is consistent with the increase in fluid

velocity and the formation of a thinner boundary layer against increasing n values when Figure 3 is examined. A similar situation occurs in Figure 4 with the increase in the Weissenberg number directly related to the other non-Newtonian fluid parameter λ . From Figure 4, it can be seen that the fluid catches the free flow rate faster in increasing Wi numbers after touching the plate. As this behaviour indicates less friction, it should be said that at sufficiently large Wi numbers the flow will completely turn into ideal flow and the boundary layer will disappear.

In Figure 5, the shear stress applied by the fluid resulting from the momentum transfer to the plate is examined in terms of similarity functions, see Equation 39, for increasing values of Wi and n . When examining the momentum boundary layer, it was stated that the increase in both non-Newtonian fluid properties would bring the flow closer to the ideal state. Consistent with this, since the shear stress on the plate is zeroed in the ideal case, it is obvious that the shear stress will decrease for these increasing values. However, exceptional cases occur with $Wi < 1$ curves. This phenomenon can be explained by the coefficients Wi^n in our equations as a result of the nondimensionalization procedure we apply. Note that when $Wi < 1$, Wi^n will decrease for increasing n values. The effect of the Weissenberg number on shear stress will dominate as an increase up to a certain value of n . After this threshold is passed, the effect of deformation rate will become prominent and will reduce shear stress.

In Figure 6, against the increasing n values, the change of the similarity function θ related to the temperature of the fluid was observed through the similarity variable ζ . It should first be reminded that 1 in the y coordinate of the graph corresponds to the plate temperature without dimension and 0 to the free flow temperature. For this reason, as it moves on the plate in the vertical direction, i.e., $\zeta > 0$, the dimensionless fluid temperature changes faster between these limit temperatures in response to increasing n values. This behaviour can be interpreted as the fluid will reach the free flow temperature T_∞^* more quickly along the vertical coordinate after it contacts the plate. Therefore, a narrower thermal boundary layer will be

encountered for increasing n values. In Figure 7, the similarity function θ along the ζ coordinate is expressed in response to increasing Weissenberg numbers. In the same conditions, a fluid with a larger Wi reaches a dimensionless uniform temperature T_∞ or $\theta(\infty) = 1$ much faster in the vertical direction and thickening of the thermal boundary layer is prevented. Note that the effect of the increase in Wi and n values on the thermal boundary layer for the part up to here is parallel with the momentum boundary layer. The change of the similarity function θ according to the Prandtl number, which is the ratio of momentum diffusion to thermal dissipation, is given in Figure 8. For increasing Prandtl numbers, the effect of momentum transfer becomes prominent in the change of temperature of the fluid and the temperature gradient in the vertical direction increases. Thus, this increases in the rate of change of fluid temperature leads to a narrower thermal boundary layer. In addition, the Prandtl number and the thickness of the momentum and thermal boundary layers can be interpreted. Therefore, for a constant momentum boundary layer thickness, increasing Prandtl numbers cause thinning in the thermal boundary layer, as seen in Figure 8. For example, molten metal streams have low Prandtl numbers, i.e., $Pr \ll 1$, and accordingly, have a much thicker thermal boundary layer than the momentum boundary layer. When looking at such a situation from the heat transfer level, it can be said that the conduction mechanism is more dominant than the convection, although there is fluid motion.

High Nusselt numbers indicate that the convection mechanism is much more effective than conduction in net heat transfer between media. The effects that cause the unit mass of the fluid to displace faster on the plate will increase the convection and heat transfer. Therefore, fluid thinning facilitates transport and increases the Nusselt number. In the light of this information, Nusselt numbers versus n curves are plotted for different Weissenberg numbers in Figure 9. In the analyses regarding the momentum boundary layer, it was stated that the increase in Wi and n values thin the fluid. Therefore, it can be seen from Figure 9 that the increase in both

values increases the transport and increases the Nusselt number. It is observed that the effect of the increase in the n parameter becomes more prominent with the increase in the number of Wi and increases the Nusselt number more rapidly. Finally, for this graph, it should be said for values of $Wi < 1$, that the exception encountered in shear stress, i.e., the Wi^n effect, leads to decreasing Nusselt numbers for increasing n values.

Reminding that the collocation points are taken between two adjacent mesh points, the approximate error of $f'(\zeta)$ solution for $m = 0.5$ and $Wi = 1$ in Figure 10 is given in total 2194 mesh and collocation points. Initially, it consisted of 51 points equidistant from each other for the mesh structure, while the desired error tolerance was achieved at 732 points thanks to the mesh adaptation. In addition, when two Gaussian collocation points are added to each interval, the solution is calculated at 2194 points in total. Accordingly, if attention is paid, in the figure the error is high in the starting regions where the function changes rapidly, while it decreases in the following points. Detailed theoretical information for the approximate error estimation used here can be found in (Kitzhofer *et al.* 2007).

7. Conclusions

Within the scope of this study, a shear thinning fluid was expressed mathematically with the Cross fluid formula and its boundary layer flow over the stationary plate was investigated. The fluid was considered to have a uniform velocity and temperature before contacting the constant temperature plate. Since fluid and plate are considered as environments with different temperatures, parts related to heat exchange were added to the analysis. Considering the boundary layer assumptions, the equations governing the physical process are extracted with boundary conditions in partial differential form without dimensions. It has been shown that the direct dimensionless Weissenberg number and n the power-law constant specific to the Cross-fluid model are responsible for the momentum boundary layer equation. For the thermal boundary layer

equation, it was expressed analytically that the effect of these parameters came indirectly depending on the fluid velocities and that the main dimensionless parameter was the Prandtl number. Then, the symmetries of the differential equations were calculated in order to reduce them to ordinary differential form, which is more suitable for numerical solutions. By using these symmetries, it has been shown that partial differential form equations and their conditions are successfully transformed into ordinary differential equations in terms of similarity functions. In addition, the shear stress and Nusselt numbers on the plate, which are important for applied sciences and engineering, are expressed in terms of similarity functions. The sbvp2.0 package based on polynomial collocation methods developed for Matlab environment was used to solve the final equations in ordinary form. The changes of momentum and thermal boundary layer thicknesses were analysed under the influence of parameters specific to the Cross-fluid formula by means of graphs drawn using the data obtained from the numeric scheme. The effects of the same parameters on the changes in shear stress and Nusselt number were interpreted again through graphs. When the critical analytical expressions of the study are examined, it is mentioned in the related graphics that the numerical results are logically appropriate.

The critical results specific to the Cross-fluid model from the framework of non-Newtonian fluid mechanics are summarized below.

- The increase in dimensionless Weissenberg number and n power-law coefficient, which are inversely proportional to the apparent viscosity of the cross fluid, thin the fluid as well as narrow the boundary layer and bring the flow closer to the ideal frictionless flow.
- Similarly, as the Weissenberg number and n values increase, the temperature gradient on the plate becomes very large, so the thermal boundary layer becomes thinner and the change in fluid temperature occurs very quickly. This increase brings the system closer to the ideal state where the fluid has a continuous uniform temperature, as in the momentum boundary layer.
- The shear stress applied by the fluid to the plate decreases with increasing Weissenberg number and n value and the flow becomes less viscous.
- The Nusselt number increases as a result of the heat transfer efficiency with increased convection according to the conduction in the fluid versus the increasing Weissenberg number and n value.

Finally, for stiff equations such as boundary layer equations, where change occurs very quickly in a narrow region, the sbvp2.0 package, where we can control more variables than Matlab's bvp4c command, but requires less user intervention after running, may be preferred. Especially despite the use of not very good predictive initial conditions and infrequent mesh structure, when two Gaussian collocation points and the algorithm's mesh adaptation is used, numerical procedures are completed quickly and successfully.

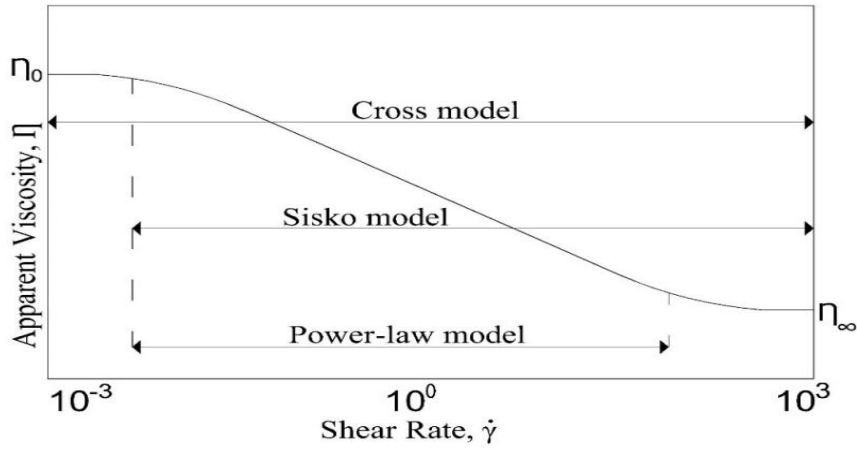


Figure 1. Representative schematic view of an apparent viscosity varying with increasing shear rate and confirming zones by non-Newtonian models

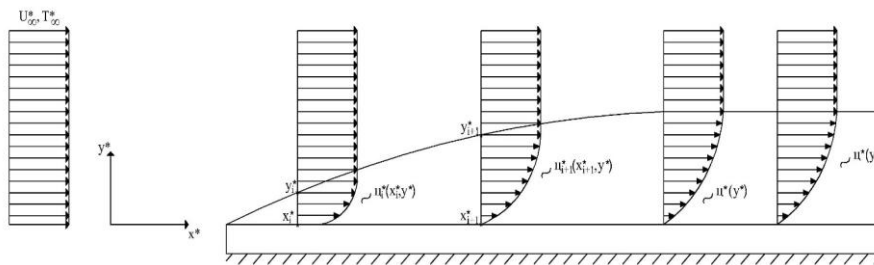


Figure 2. Physical description of a boundary layer flow over a flat plate

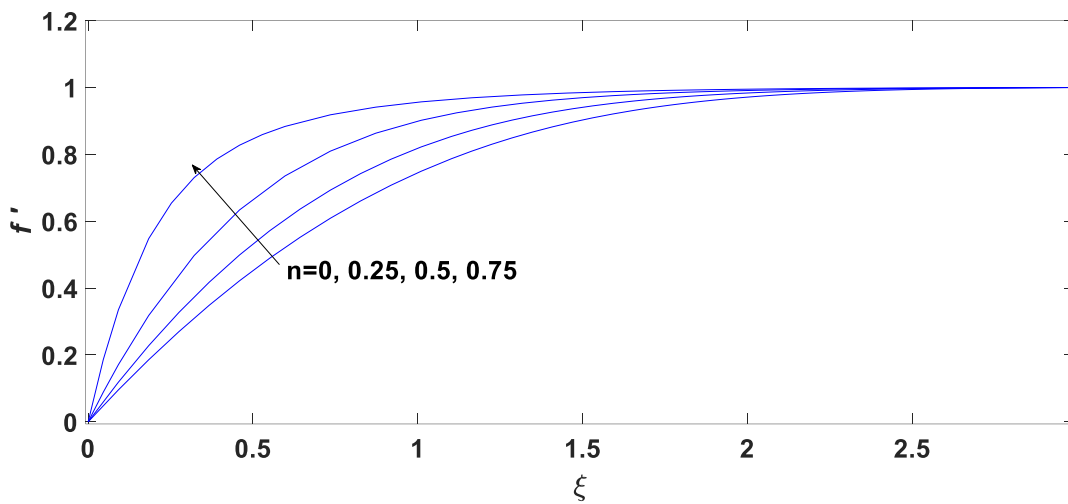


Figure 3. Variations of the first derivative of the similarity function f with the similarity variable ξ for Various power-law index n ($Wi = 1$)

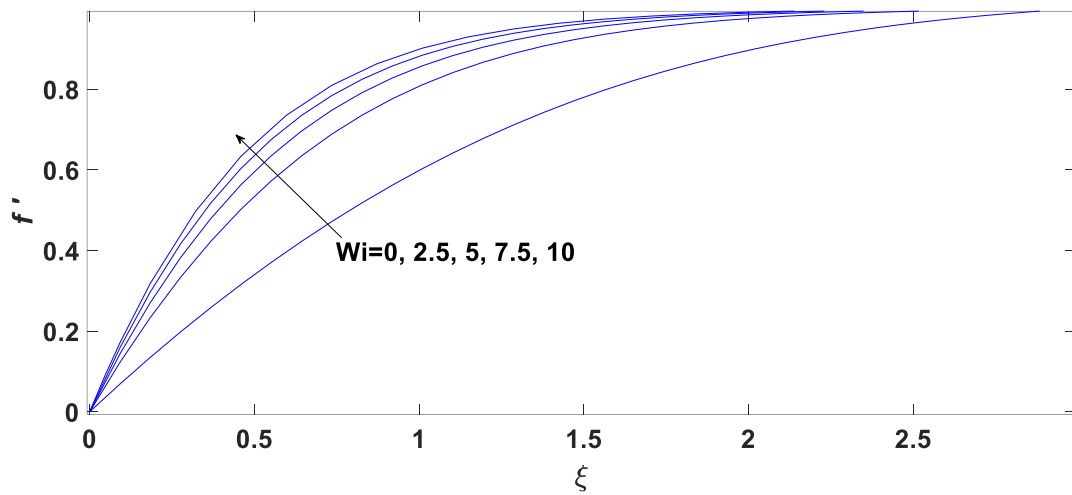


Figure 4. Variations of the first derivative of the similarity function f with the similarity variable ξ for various Weissenberg numbers ($n = 0.5$)

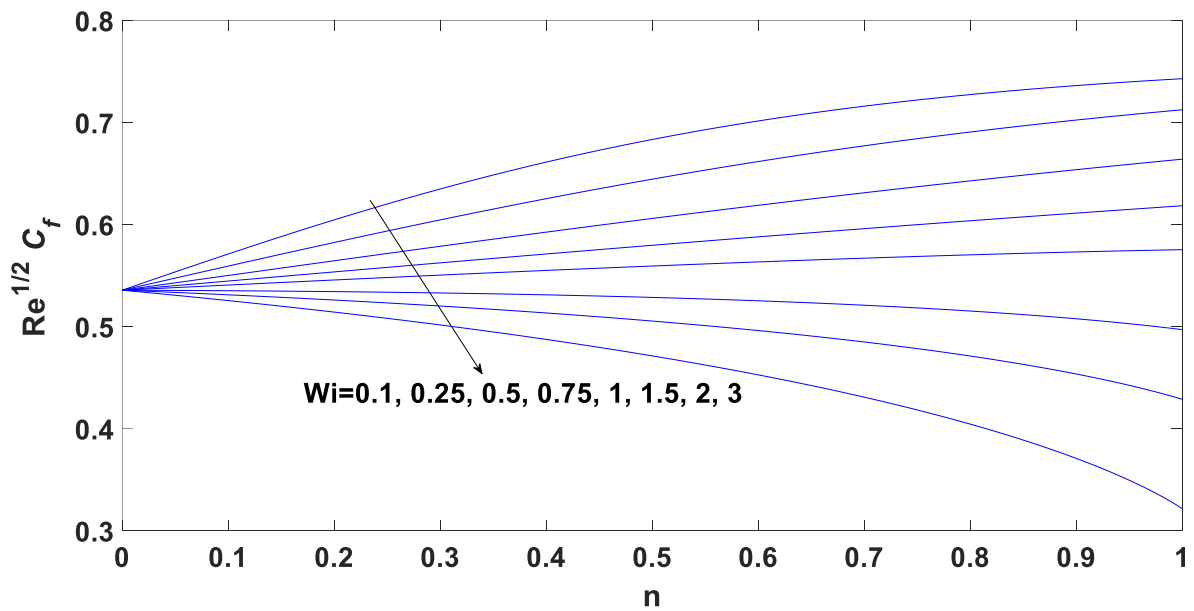


Figure 5. Variations of the dimensionless shear Stress with the power-law index n for various Weissenberg numbers

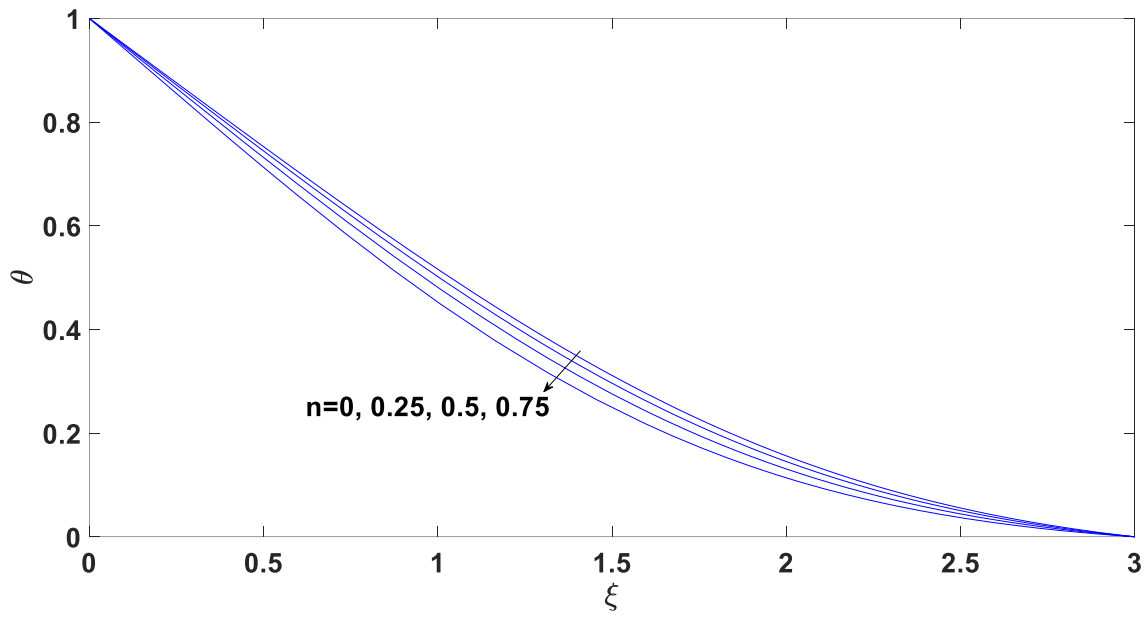


Figure 6. Variations of the dimensionless fluid temperature with the similarity variable ξ for various power-law index n ($Wi = 1, Pr = 1$)

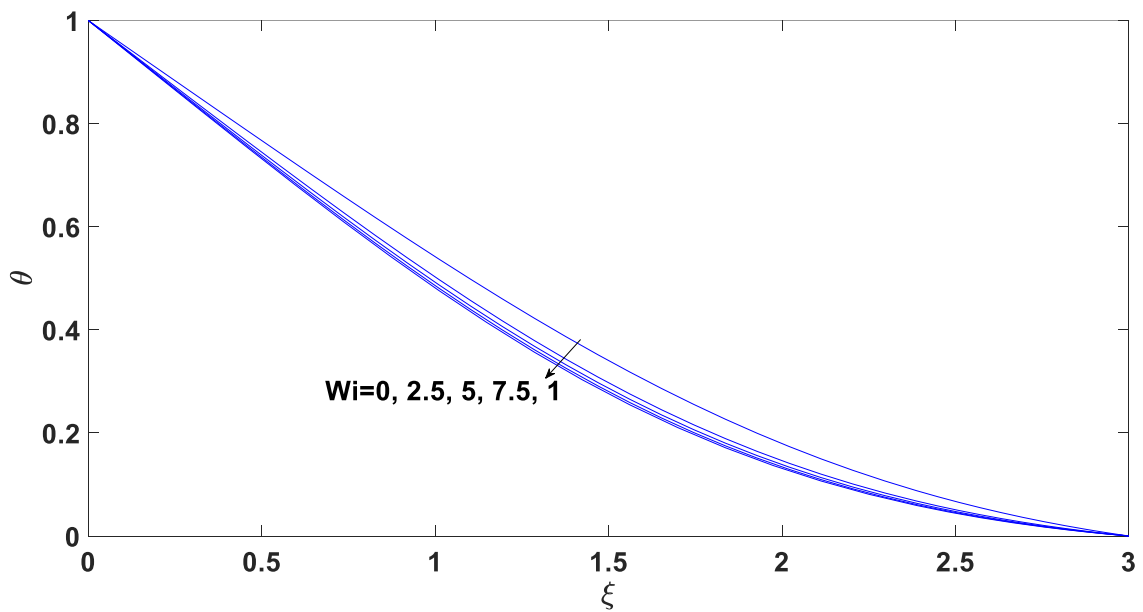


Figure 7. Variations of the dimensionless fluid temperature with the similarity variable ξ for various Weissenberg numbers ($n = 0.5, Pr = 1$)

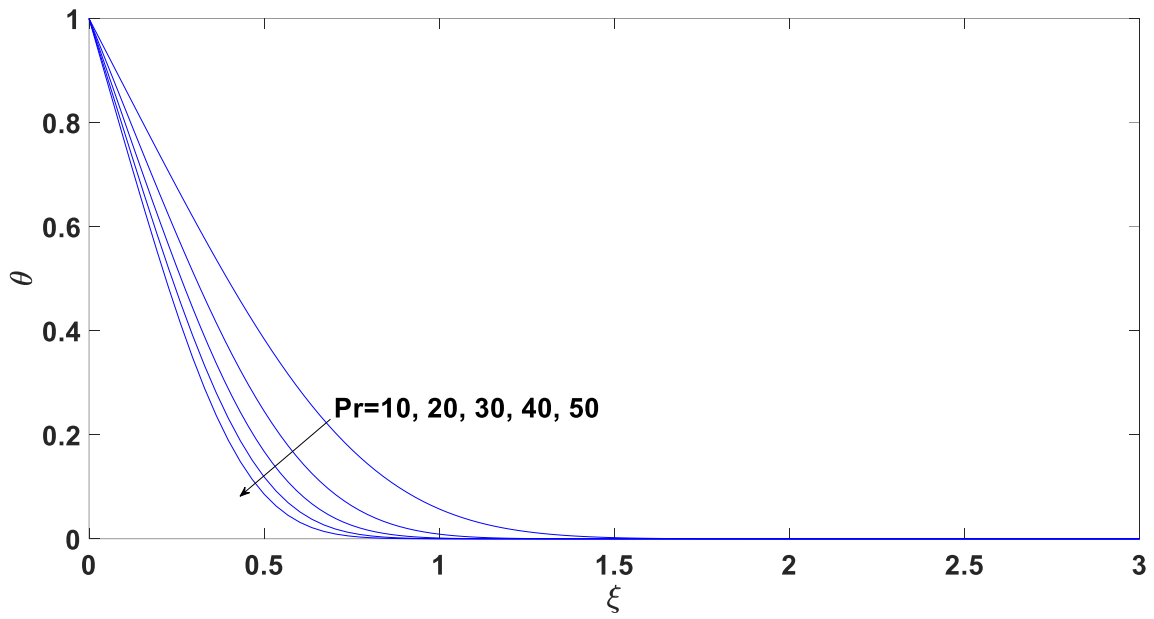


Figure 8. Variations of the dimensionless fluid temperature with the similarity variable ξ for various Prandtl numbers ($Wi = 1, n = 0.5$)

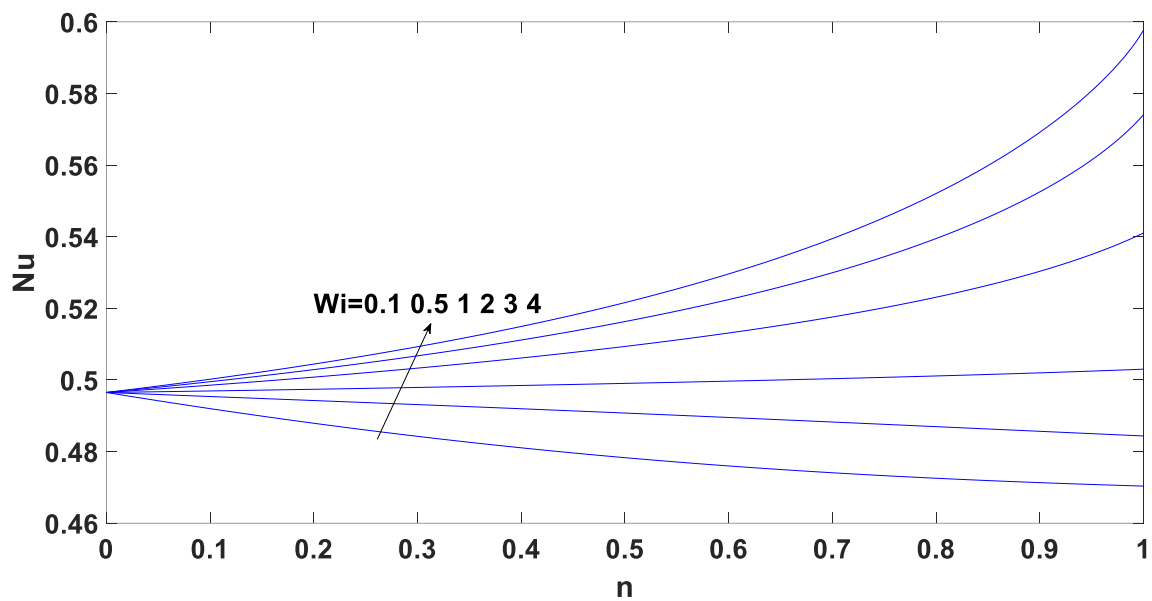


Figure 9. Variations of the Nusselt number with the power-law index n for various Weissenberg numbers ($Pr = 1$)

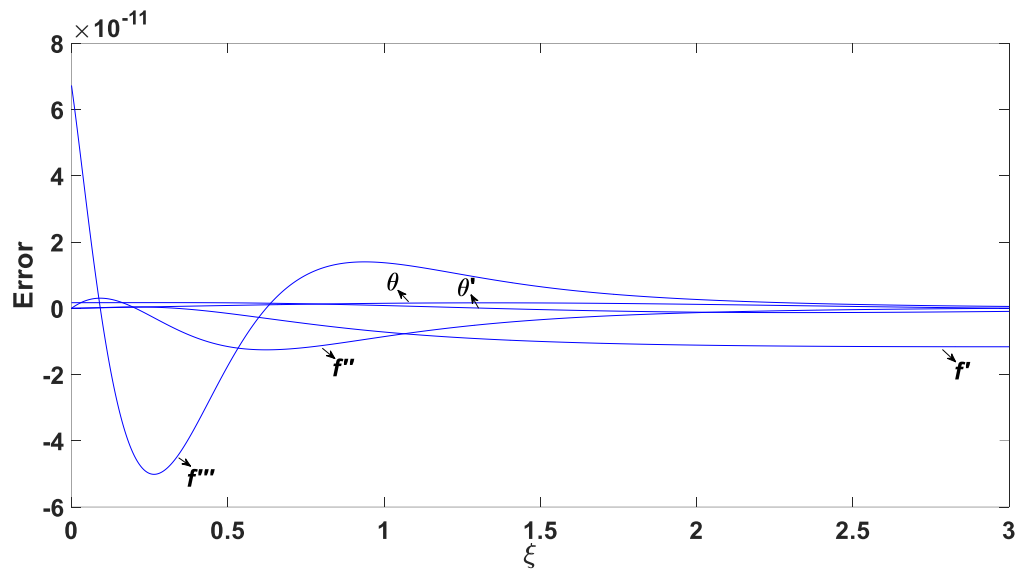


Figure 10. Approximate errors of a numerical solution with respect to similarity functions and their derivatives

8. References

- Aksoy, Y., Hayat, T., Pakdemirli, M., 2012, Boundary layer theory and symmetry analysis of a Williamson fluid, *Zeitschrift für Naturforschung A*, **67a(6-7)**, 363-368.
- Aksoy, Y., Pakdemirli M., Khaliq, C. M., 2007, Boundary layer equations and stretching sheet solutions for the modified second grade fluid, *International Journal of Engineering Science*, **45(10)**, 829-841.
- Bird, R. B., 1976, Useful Non-Newtonian models, *Annual Review of Fluid Mechanics*, **8**, 13-34.
- Bluman, G. W., Kumei, S., 2013, *Symmetries and differential equations*. Springer Science & Business Media, NY, 413.
- Cross, M. M., 1965, Rheology of Non-Newtonian Fluids: A new Flow Equation For Pseudoplastic Systems, *Journal of Colloid Science*, **20(5)**, 417-437.
- Değer, G., Pakdemirli, M., Aksoy, Y., 2011, Symmetry Analysis of Boundary Layer Equations of an Upper Convected Maxwell Fluid with Magnetohydrodynamic Flow, *Zeitschrift für Naturforschung A-Journal of Physical Sciences*, **66(5)**, 321-328.
- Fallahpour, M., Mckee, S., Weinmüller, E. B., 2018, Numerical simulation of flow in smectic liquid crystals, *Applied Numerical Mathematics*, **132**, 154-162.
- Galindo-Rosales, F. J., Rubio-Hernandez, F. J., Sevilla, A., 2011, An apparent viscosity function for shear thickening fluids, *Journal of non-Newtonian Mechanics*, **166(5-6)**, 321-325.
- Hayat, T., Pakdemirli, M., Aksoy, Y., 2013, Similarity solutions for boundary layer equations of a Powell-Eyring fluid, *Mathematical and Computational Applications*, **18(1)**, 62-70.
- Iftikhar, N., Riaz, M. B., Awrejcewicz, J., Akgül, A., 2021, Effect of magnetic field with parabolic motion on fractional second grade fluid, *Fractal and Fractional*, **5(4)**, 163.
- Javaid, M., Tahir, M., Imran, M., Baleanu, D., Akgül, A., Imran, M. A., 2022, Unsteady flow of fractional Burger's fluid in a rotating annulus region with power-law kernel, *Alexandria Engineering Journal*, **61(1)**, 1727.
- Javed, F., Riaz, M. B., Iftikhar, N., Awrejcewicz, J., Akgül, A., 2021, Heat and mass transfer impact on differential type nanofluid with carbon nanotubes: a study of fractional order system, *Fractal and Fractional*, **5(4)**, 231.
- Kitzhofer, G., Koch, O., Lima, P., Weinmüller, E., 2007, Efficient numerical solution of the density profile equation in hydrodynamics, *Journal of Scientific Computing*, **32(3)**, 411-424.
- Morrison, F. A., 2001, *Understanding Rheology*. Oxford University Press, New York ABD, 446.

- NA, T. Y., 1994, Boundary layer flow of Reiner-Philippoff fluids, *International Journal of Non-Linear Mechanics*, **29(6)**, 871-877.
- Pakdemirli, M., Aksoy Y., Yürüsoy, M., Khaliq M., 2008, Symmetries of boundary layer equations of power-law fluids of second grade, *Acta Mechanica Sinica*, **24(6)**, 661-670.
- Pakdemirli, M., HAYAT, T., Aksoy Y., 2013, Group-theoretic approach to boundary layer equations of an oldroyd-B fluid, *Zeitschrift für Naturforschung A*, **68(12)**, 785-790.
- Raju, K. V. S. N., Krishna, D., Rama Devi, G., Reddy, P. J., Yaseen, M., 1993, Assessment of applicability of Carreau, Ellis, and Cross models to the viscosity data of resin solutions, *Journal of Applied Polymer Science*, **(48)**, 2101-2112.
- Riaz, M. B., Rehman, A., Awrejcewicz, J., Akgül, A., 2021, Power-law kernel analysis of mhd Maxwell fluid with ramped boundary conditions: transport phenomena solutions based on special functions, *Fractal and Fractionals*, **5(4)**, 248.
- Riaz, M. B., Abro, K. A., Abualnaja, K. M., Akgül, A., Rehman, A., Abbas, M., Hamed, Y. S., 2021, Exact solutions involving special functions for steady convective flow of magnetohydrodynamic second grade fluid with ramped conditions, *Advances in Difference Equations*, **2021(1)**, 1-14.
- Sari, G., Pakdemirli, M., Hayat, T., Aksoy, Y., 2012, Boundary layer equations and Lie group analysis of a Sisko fluid, *Journal of Applied Mathematics*, doi: 10.1155/2012/259608.
- Schlichting, H., Gersten K., 2017, *Boundary-Layer Theory*. Berlin, Springer, Heidelberg, Berlin, 805.
- Sisko, A. W., 1958, The flow of lubricating greases, *Industrial & Engineering Chemistry*, **50(12)**, 1789-1792.
- Sunthrayuth, P., Alderremy, A., Aly, S., Shah, R., Akgül, A., 2021, Exact analysis of electro-osmotic flow of Walters'-B fluid with non-singular kernel, *Pramana*, **95(4)**, 1-10.
- Wan Nik, W.B., Ani, F. N., Masjuki, H. H., Eng Giap S. G., 2005, Rheology of bio-edible oils according to several rheological models and its potential as hydraulic fluid, *Industrial Crops and Products*, **22(3)**, 249-255.
- Weinmuller, E. B., 1986, Collocation for singular boundary value problems of second order, *SIAM journal on numerical analysis*, **23(5)**, 1062-1095.
- Williamson, R. V., 1929, The Flow of Pseudoplastic Materials, *Industrial & Engineering Chemistry*, **21(11)**, 1108-1111.
- Wurm, S., At 2016, BVPsuite 2.0 a new version of a collocation code for singular BVPs in ODEs EVPs and DAEs, Ph.D. dissertation, TU, Wien, 110.
- Yasuda, K., Armstrong, R. C., Cohen, R. E., 1981, Shear flow properties of concentrated solutions of linear and star branched polystyrenes, *Rheologica Acta*, **20**, 163-178.

İş Parçası Dinamiğinin Frezeleme Kararlılığına Etkisinin İncelenmesi**Kadir KIRAN^{*1,2}, Mehmet Cengiz KAYACAN³**¹Süleyman Demirel Üniversitesi, Sivil Havacılık Yüksekokulu, Uçak Gövde-Motor Bakım Bölümü, 32260, Isparta, Türkiye²Süleyman Demirel Üniversitesi, Yenilikçi Teknolojiler Uygulama ve Araştırma Merkezi (YETEM), Tasarım ve İmalat Birimi, 32260, Isparta, Türkiye³Süleyman Demirel Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Makine Mühendisliği Bölümü, 32260, Isparta, Türkiye*Sorumlu yazar e-posta: kadirkiran@sdu.edu.trORCID ID: <http://orcid.org/0000-0002-6109-435X>cengizkayacan@sdu.edu.trORCID ID: <http://orcid.org/0000-0003-0993-243X>

Geliş Tarihi: 26.09.2021

Kabul Tarihi: 15.02.2022

Öz

Frezeleme operasyonlarında tırlama titreşimleri üretkenliği olumsuz yönde etkileyen en önemli faktörlerden biridir. Kesme parametrelerine, Tezgâh/İş mili-takım tutucu-takım sistemi ve/veya iş parçası dinamiğine bağlı olarak ortaya çıkan bu titreşimler Tezgâh/İş mili ömrü, iş parçası yüzey ve boyut kalitesi, takım aşınması vb. gibi açılardan kritik bir önem taşımaktadır. Bu çalışmada frezeleme işleminde iş parçası dinamiği dikkate alınarak hem teorik hem de deneysel kararlılık analizleri yapılmıştır. İş parçası frekans tepki fonksiyonu temel faktör olarak değerlendirilip, her talaş kaldırma adımı için kararlılık diyagramları oluşturulmuştur. Tek serbestlik dereceli deney düzeneği üzerinde gerçekleştirilen frezeleme testleri ile de talaş kaldırmayla ortaya çıkan iş parçası dinamiği değişiminin kararlılık sınırlarına etkisi irdelenmiştir. Teorik ve deneysel çalışmalar neticesinde iş parçası dinamiği değişiminin kararlı ve kararsız kesme bölgelerinin değişimine yol açtığı gözlemlenmiştir. Elde edilen sonuçlar esnek iş parçalarının frezelemesinde de iş parçası dinamiğinin süreç verimliliği üzerinde kayda değer bir oranda etkisinin olduğunu ortaya çıkarmıştır.

Anahtar kelimeler

Tırlama;
İş parçası dinamiği;
Kararlılık diyagramı;
Frezeleme

Investigation of Workpiece Dynamics Influence on Milling Stability**Abstract**

Chatter vibrations are one of the most important factors that negatively affects the productivity in the milling operations. Those vibrations, which occur depending upon the cutting parameters, the Machine/Spindle-tool holder-tool assembly and/or the workpiece dynamics, have a critical importance in terms of the Machine/Spindle life, the workpiece surface and dimensional quality, tool wear etc. In this study, both theoretical and experimental stability analysis have been performed by taking into account the workpiece dynamics during the milling process. Stability lobe diagrams have been created for each material removal step by considering the workpiece frequency response function as a fundamental factor. Effect of the workpiece dynamics alteration arising due to the material removal on the stability limits has been examined with the milling tests performed on a single degree of freedom experimental setup. As a result of the theoretical and experimental work, it has been observed that the variation of the workpiece dynamics leads to change in the stable and unstable regions. The obtained results have revealed that the workpiece dynamics has remarkable influence on the process efficiency in the milling of the flexible workpieces.

Keywords

Chatter;
Workpiece dynamics;
Stability lobe diagram;
Milling

© Afyon Kocatepe Üniversitesi

1. Giriş

Frezeleme operasyonlarında Tezgâh/İş mili-takım tutucu-takım sistemi ve/veya iş parçası frekans tepki fonksiyonu (FTF) zorlanmış ve kendinden kaynaklı ya da tırlama titreşimlerinin oluşmasındaki temel faktördür. Kararlı bir yapıya sahip olan zorlanmış

titreşimler iş parçasında boyutlarında hataya yol açarken kararsız bir davranış sergileyen tırlama titreşimleri iş parçası yüzeyinin bozulmasına, takım aşınmasının hızlanmasına, tezgâh/İş milinin zarar görmesine neden olma potansiyeline sahiptir. Rijit yapıya sahip iş parçalarının frezelemesinde Tezgâh/İş mili-takım tutucu-takım sistemi dinamiği

baskın olarak ortaya çıkan titreşimlerin büyüklüklerini belirlemektir. Fakat esnek iş parçalarının (ince cidarlı parçalar) imalatı sırasında yapılan frezeleme operasyonlarında ise iş parçası dinamik esnekliği büyük rol oynayarak sürecin verimliliğini etkilemektedir. Ayrıca talaş kaldırma ile iş parçası dinamik davranışı takım yolu boyunca sürekli olarak değişkenlik sergilemektedir. Bu da süreç modelleri ile elde edilen kararlılık sınırlarının değişmesine neden olmaktadır. Literatürde yapılan çalışmalarda bu durumun altı çizilerek çeşitli matematiksel modelleme (analitik ve nümerik yaklaşımlar ile) ve deneysel çalışmalar ile problemin çözümüne katkılar sağlanmıştır. Örneğin, Bravo vd. (2005) tarafından yapılan çalışmada Tezgâh/İş mili-takım tutucu-takım sistemi ve iş parçası dinamiği dikkate alınarak üç boyutlu bir kararlılık diyagramı oluşturulmuştur. Kararlılık diyagramının oluşturulmasında Fourier serisi yaklaşımı (Altintas ve Budak 1995) kullanılırken, Tezgâh/İş mili-takım tutucu-takım sistemi ve iş parçası FTF'leri çekiç testi ile ölçülmüştür. Talaş kaldırma adımlarının dahil edildiği üç boyutlu kararlılık diyagramı deneysel çalışmalar ile test edilmiştir. Thévenot vd. (2006) ise benzer bir yaklaşım ile takım yolu boyunca talaş kaldırma ile ortaya çıkan iş parçası dinamiği değişimini dikkate alarak üç boyutlu bir kararlılık diyagramı ortaya çıkarmışlardır. Sonlu elemanlar analizi (SEA) ve deneysel çalışmalar ile iş parçası FTF'leri elde edilmiştir. Deneysel olarak doğrulama sonuçlarını da içeren çalışmada yazarlar, esnek iş parçalarının frezeleme operasyonlarında iş parçası dinamiğinin her talaş kaldırma adımında farklılık göstermesinden dolayı değişken iş mili devir sayısının kullanılmasının gerektiğini vurgulamışlardır. Campa vd. (2007)'nin sunduğu çalışmada ise ince cidarlı tabana sahip iş parçalarının frezeleme operasyonlarında kararlılık analizleri yapılmıştır. Köşe yuvarlamalı kesici takımın kullanıldığı çalışmada, kesici takım eksenini boyunca takım dış açısının ve kesici takım helis açısına göre kesme kuvveti sabitlerinin değişkenlik sergilediği belirtilmiştir. Bu durumda kararlılık modelinin analitik çözümünü gerçekleştirebilmek için her iki parametrenin ortalaması alınmıştır. Campa vd. (2011) tarafından sunulan çalışmada iş parçası dinamiğinin takım yolu boyunca talaş kaldırma ile

ortaya çıkan değişimi dikkate alınarak yukarıdaki yaklaşımın bir miktar daha gelişmesi sağlanmıştır. Çalışmada yazarlar iş parçası FTF'lerini hem SEA hem de ölçüm ile elde ederek üç boyutlu kararlılık diyagramı ortaya çıkarmışlardır. Kararlılık limitlerinin çeşitli frezeleme deneyleri ile test edilmesi sonucunda deneysel sonuçlar ile matematiksel tahminlerin %87 oranında uyumlu olduğu rapor edilmiştir. Öte yandan, ince duvarlı parçaların köşe yuvarlamalı kesici takım ile frezeleme operasyonlarında kararlılık analizleri Adetoro vd. (2010) tarafından gerçekleştirilmiştir. Çalışmada kesme kuvveti sabitlerinin kesme derinliği boyunca gösterdiği doğrusal olmayan davranış ve kesici takım dış açısı analizlerinde dikkate alınarak, üç boyutlu dinamik frezeleme sisteminin karakteristik denklemi (Altintas 2001) nümerik olarak çözülmüştür. Talaş kaldırma ile takım yolu boyunca değişiklik gösteren iş parçası dinamiği ise SEA ile hesaplanmıştır. Çeşitli kesme parametrelerinde yapılan frezeleme testleri ile kararlılık tahminleri doğrulanmıştır. Eksioğlu vd. (2012) ise frezeleme sürecinde iş parçası ve takım dinamiği, süreç sönümü, kesici takımdaki radyal ve aksel salgı, kesici takım helis açısı, değişken kesici takım dış aralığı vb. gibi durumların dikkate alındığı genelleştirilmiş bir ayrık-zaman modeli sunmuşlardır. Model vasıtasıyla yapılan simülasyonlar ile frezelemede tırlama titreşimleri, iş parçası boyut hatası ve kesme kuvvetleri tahmin edilebilmektedir. Deneysel çalışmalar ile doğrulanan simülasyon sonuçları neticesinde, sunulan yöntemin hesap süresi uzun ve karmaşık yapıya sahip olan nümerik yaklaşımlara alternatif olarak kullanılabilmesi vurgulanmıştır. Farklı bir yaklaşım ile Smith ve Tlusty (1993) frezelemede kesme kuvvetlerinin tepe noktalarını kullanarak bir kararlılık diyagramı oluşturmuşlardır. Kesme kuvvetleri yenilemeli kuvvet, dinamik sehim modeli (Smith ve Tlusty 1991) temelli zaman ortamı simülasyonları ile hesaplanmıştır. Tepeden-tepeye diyagramı olarak anılan bu diyagram, bir dizi iş mili devir sayısı-aksel kesme derinliği kombinasyonunda gerçekleştirilen zaman ortamı simülasyonları ile meydana getirilmektedir. Bu sayede kararlı ve kararsız kesmenin yapılabileceği alanlar tespit edilebilmektedir. Aynı yaklaşım Rubeo ve Schmitz (2016) tarafından esnek iş parçalarının

frezelenmesinde global olarak kararlılık limitlerinin belirlenmesinde kullanılmıştır. Üç kenarı sabit bir kenarı serbest esnek iş parçasının frezelenmesini konu alan çalışmada, iş parçası dinamiğinin yanı sıra takım dinamiği de simülasyonlarda dikkate alınmıştır. Deneysel çalışmalar neticesinde bu yaklaşımın hem lokal hem de global ölçekte hassas tahminler yapabildiği görülmüştür. Adı geçen çalışmaya ek olarak, aynı yazarlar zaman ortamı simülasyonuna bir kararlılık metriği tanımlayarak kararlılık sınırlarını net olarak elde etmeye imkân sağlayan bir çalışma (Rubeo ve Schmitz 2017) gerçekleştirmişlerdir. Çalışmada zaman ortamı simülasyonları vasıtasıyla hesaplanan takım-iş parçası bağlı titreşimi frekans ortamına aktarılmıştır ve kararlılık metriği, titreşimlerin tırlama frekansındaki genliğinin takım dış geçiş frekansındaki genliğine oranı olarak tanımlanmıştır. Öte yandan, Dang vd. (2022) ince cidarlı tabana sahip iş parçalarının frezelenmesinde literatürde var olan çalışmalarda genel olarak sadece takım ve iş parçasının dinamik sehimleri dikkate alınarak çalışmalar gerçekleştirildiğini vurgulamıştır. Oysaki takım statik sehiminin de frezeleme kararlılığına ciddi oranda etkisi olduğunu belirtilmiştir. Bu kapsamda yazarların geliştirdiği modelde hem statik hem de dinamik sehim değerleri dikkate alınmıştır ve kurulan modelin tahmin etme kabiliyeti statik takım sehimini dikkate almayan modellere göre %22.22 geliştirildiği rapor edilmiştir. Wang vd. (2022) ince cidarlı parçaların 5 eksen frezelemesinde hem iş parçası mod şekil değişimini hem de takım oryantasyonunu dikkate alarak bir kararlılık analiz gerçekleştirmişlerdir. Dikkate alınan bu iki faktör ile kararlılık limitlerinin hassas bir şekilde tahmin edilebildiği ve sunulan kararlılık modelinin ince cidarlı parçaların frezelenmesinde ortaya çıkan tırlamanın azaltılması için takım oryantasyonunun optimize edilmesinde kullanılabileceği belirtilmiştir. Esnek bir kesici takım-iş parçası sisteminin 4 serbestlik dereceli frezeleme modeli Zhang vd. (2022) tarafından literatüre kazandırılmıştır. Yazarlar 4. serbestlik derecesini takım ve iş parçası ilerleme yönlerinin kombinasyonunu olarak tanımlamıştır. Deneysel çalışmalar ile geliştirilen model test edilmiş ve esnek kesici takım-iş parçası sisteminin frezeleme kararlılığının ilerleme yönüne

kayda değer oranda bağlı olduğu gösterilmiştir. Tüm bu modelleme çalışmalarına ek olarak, literatürde ince cidarlı iş parçalarının frezelenmesinde tırlamayı en aza indirebilmek amacıyla bir dizi işleme mekanizmaları geliştirilmiştir. Örneğin, Yuan vd. (2021) esnek iş parçasına çift taraflı bir destek yapısı tasarımı gerçekleştirerek, yapının etkinliği hem teorik hem de deneysel olarak incelenmiştir. Teorik ve deneysel sonuçlar neticesinde, geliştirilen destek yapının kullanılması ile tırlama titreşimlerinin önemli oranda azaldığı görülmüştür. Li vd. (2022) esnek iş mili-takım-iş parçası sisteminde frezeleme esnasında tırlamayı kontrol altında tutmak için iki adet strateji sunmuştur. Birinci stratejide sadece takım şaftının deplasmanı geri besleme olarak kullanılırken, ikinci stratejide takım ucu ve iş parçası deplasmanlarının farkı geri besleme olarak kullanılmıştır. Sunulan aktif tırlama kontrol stratejileri ile talaş kaldırma oranının büyük ölçüde artırıldığı rapor edilmiştir. Öte yandan, Wan vd. (2022) esnek iş parçalarının frezelenmesinde ortaya çıkan titreşimleri sönmölemek amacıyla iş parçası için hareketli bir destek yapısı tasarlamıştır. Pratik olarak uygulanabilen bu mekanik destek yapısı takım yolu boyunca iş parçasına temas ederek iş parçasının rijitliğini ve sönmö kabiliyetini artırmaktadır. Böylece tırlama olmadan daha yüksek talaş kaldırma oranlarına ulaşmak mümkün kılınmaktadır. Bu çalışmalara ilave olarak, Ma vd. (2022) ve Jiang vd. (2022) çeşitli mekanizmalar ile esnek iş parçalarının frezelenmesi sürecini geliştirmeyi hedefleyerek yüksek talaş kaldırma oranlarında kaliteli iş parçası yüzeyleri elde etmişlerdir. Ayrıca esnek iş parçalarının frezelenmesini konu alan birçok çalışma Fei vd. (2020) tarafından derleme olarak sunulmuştur.

Bu çalışmada frezeleme işleminde talaş kaldırma ile ortaya çıkan iş parçası dinamiği değişiminin kararlılık sınırlarına etkisi hem teorik hem de deneysel olarak incelenmiştir. Literatür çalışmalarından da görüleceği üzere esnek iş parçalarının frezelenmesinde talaş kaldırma oranına bağlı olarak iş parçası dinamiği takım yolu boyunca değişkenlik sergilemektedir. Bu durum dikkate alınarak kararlılık sınırlarını daha sağlıklı test edebilmek adına deneysel çalışmalarda gerçek esnek iş parçası

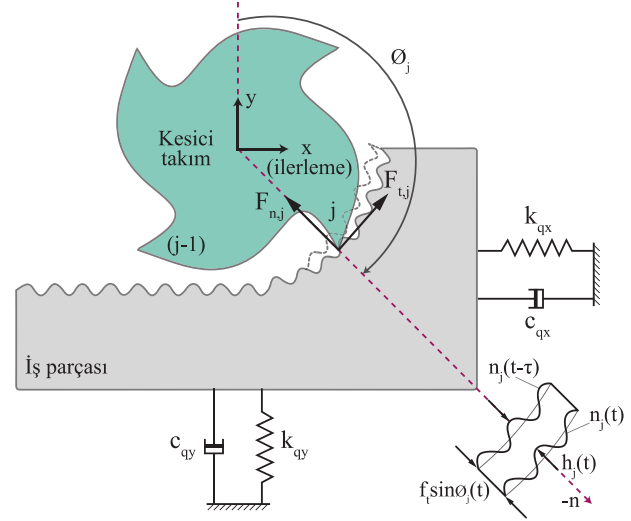
kullanmak yerine esnek iş parçası dinamiğini temsil edecek tek serbestlik dereceli esnek bir düzenek tasarlanıp imal edilmiştir. Düzenek esnekliği yaprak yaylar tarafından sağlanmaktadır ve tüm deneylerde bu yayların geometrisi sabit tutulmuştur. Böylece esnek iş parçasının direngenlik katsayısı tüm deneylerde sabit kalmıştır. Sadece talaş kaldırmadan dolayı ortaya çıkan iş parçası doğal frekans değişimi dikkate alınmıştır. Bu da kararlılık sınırlarının hassas bir şekilde test edilmesine imkân sağlamıştır. Ayrıca her bir deneysel çalışma için esnek bir iş parçası imal edilmesi hem zaman kaybına hem de malzeme sarfiyatına yol açacaktır. Tasarlanan ve imal edilen deney düzeneği ile bu durumda önüne geçilmiştir. Ek olarak, deney düzeneğinde yer alan yaprak yayların geometrisi (kalınlık, boy ve genişlik) değiştirilerek farklı iş parçası dinamiği de elde edilebilmektedir. Böylece imal edilen düzenek ilerleyen çalışmalarda da kolaylıkla kullanılabilir.

Çalışmanın ilk kısmında, frezeleme operasyonları için tırlama titreşimlerinin matematiksel altyapısı sunulmuştur. Ardından, deneysel çalışmaların gerçekleştirildiği deney düzeneği hakkında bilgilere yer verilmiştir. Son olarak da deneysel çalışmalar neticesinde elde edilen bulgulara ve bu sonuçlar ışığında iş parçası dinamiğinin frezeleme sürecinin verimliliği üzerine olan etkisine değinilmiştir.

2. Frezeleme Sürecinde Tırlama Titreşimleri

Frezeleme operasyonları sırasında meydana gelen Tezgâh/İş mili-takım tutucu-takım sistemi ve/veya iş parçası titreşimleri iş parçasında dalgalı bir yüzey oluşmasına sebep olmaktadır. Birbirini takip eden kesici takım dişlerinin iş parçası üzerinde bıraktığı dalgalı yüzeyler arasında faz kayması olması durumunda dinamik talaş kalınlığı değişkenlik sergileyerek tırlama titreşimleri ortaya çıkmaktadır. Bu durum şematik olarak Şekil 1'de gösterilmiştir. Böylece, talaş kesitinin bir fonksiyonu olan kesme kuvvetleri de frezeleme sırasında değişken olmaktadır. Meydana gelen değişken kesme kuvvetleri Tezgâh/İş mili-takım tutucu-takım sistemi ve/veya iş parçası titreşimlerini büyütme ve iş parçası yüzeyinin tekrar dalgalanmasına yol

açmaktadır. Bu durum adeta geri beslemeli bir sistem olarak çalışmaktadır. Kararsız bir yapıya sahip olan tırlama titreşimleri tırlama frekansında üstel olarak büyümektedir. Tırlama frekansı ise Tezgâh/İş mili-takım tutucu-takım sistemi ve/veya iş parçasının baskın modunun doğal frekansına yakın bir değere sahiptir (Altıntaş 2012).



Şekil 1. Esnek iş parçalarının frezelenmesinde tırlama

Bu çalışmada esnek iş parçası iki serbestlik dereceli olarak Şekil 1'de görüldüğü gibi değerlendirilmiştir. Tezgâh/İş mili-takım tutucu-takım sistemi ise rijit olarak kabul edilmiştir. Bu durumda esnek iş parçasının frezelenmesinde takım dişi j için dinamik talaş kalınlığı:

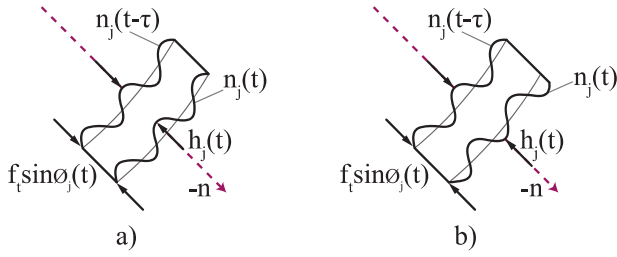
$$h_j(t) = f_t \sin \phi_j(t) - n_j(t) + n_j(t - \tau) \quad (1)$$

şeklinde ifade edilebilmektedir (Altıntaş 2012). Eşitlikte yer alan f_t ilerleme, $\phi_j(t) = \frac{2\pi\Omega}{60} t$ zamana bağlı diş açısı, Ω (dev/dak) iş mili devir sayısı, $f_t \sin \phi_j$ statik talaş kalınlığı, $n_j(t)$ ve $n_j(t - \tau)$ ise iş parçasının sırasıyla şu anki ve bir önceki diş periyodunda ($\tau = \frac{60}{\Omega N_t}$ (s)) yüzey normali yönündeki "n" titreşimleridir. Bu titreşimler, iş parçasının şu anki ve bir önceki diş periyodundaki x ve y -yönü titreşimlerinin " $x_i(t)$, $y_i(t)$, $x_i(t - \tau)$, $y_i(t - \tau)$ " yüzey normaline koordinat transformasyonu ile:

$$n_j(t) = -x_i(t) \sin \phi_j(t) - y_i(t) \cos \phi_j(t) \quad (2)$$

$$n_j(t - \tau) = -x_i(t - \tau) \sin \phi_j(t) - y_i(t - \tau) \cos \phi_j(t) \quad (3)$$

şeklinde elde edilmektedir. Şu anki ve bir önceki diş periyodunda kesim yapan dişlerin iş parçası yüzeyinde oluşturduğu dalgaların aynı fazda (Şekil 2(a)) ve faz kaymasının (Şekil 2(b)) olduğu durumlar Şekil 2'de gösterilmektedir.



Şekil 2. Şu anki (j .) ve bir önceki ($(j - 1)$.) kesici takım dişinin iş parçası yüzeyinde oluşturduğu dalgalı yüzeyler: a) Yüzeyler aynı fazda b) Yüzeylerde faz kayması mevcut

Dalgaların aynı fazda olması durumunda dinamik talaş kalınlığındaki değişkenlik ihmal edilebilmektedir. Kesme kuvvetleri de dinamik talaş kalınlığına bağlı olduğundan, kuvvetlerde de kayda değer bir değişkenlik oluşmamaktadır. Bu durumda iş parçasında kararlı bir yapıya sahip olan zorlanmış titreşimler meydana gelmektedir (Kıran vd. 2017). Öte yandan, birbirini takip eden kesici takım dişlerinin iş parçası yüzeyinde bıraktığı dalgalar arasında faz farkı olması sonucunda dinamik talaş kalınlığında kayda değer oranda değişkenlik meydana gelmektedir (Şekil 2b). Dolayısıyla kesme kuvvetlerinde de değişkenlik ortaya çıkmaktadır. Bu durumda tırlama titreşimleri ortaya çıkarak kararsız bir frezeleme yapılmasına neden olmaktadır. Frezeleme operasyonlarında kararlı ve kararsız kesme parametreleri analitik veya nümerik yöntemler ile oluşturulan kararlılık diyagramları ile tespit edilebilmektedir. Bu çalışmada esnek iş parçasının frezeleme için kararlılık diyagramları Altintas ve Budak (1995) tarafından geliştirilen Fourier serisi yaklaşımı kullanılarak oluşturulmuştur. Adı geçen yaklaşımda frezeleme operasyonları için limit eksenel kesme derinliği:

$$b_{lim} = -\frac{2\pi\Lambda_G}{N_t K_t} (1 + \kappa^2) \quad (4)$$

şeklinde tanımlanmaktadır. Burada, K_t, N_t ve Λ_G sırasıyla teğetsel kesme kuvveti sabiti, kesici takımdaki toplam diş sayısı ve dinamik frezeleme sisteminin karakteristik denkleminin öz değerinin

gerçek kısmıdır. $\kappa = \frac{\Lambda_s}{\Lambda_G}$ ise öz değerinin sanal kısmının gerçek kısmına oranıdır. Dinamik frezeleme sisteminin karakteristik denkleminin karmaşık öz değerleri ise Eşitlik (5) ile hesaplanabilmektedir.

$$\Lambda_{1,2} = -\frac{1}{2b_0} \left(b_1 \pm \sqrt{b_1^2 - 4b_0} \right) \quad (5)$$

Eşitlikte yer alan $\Lambda = \Lambda_G + i\Lambda_s$, $b_0 = FTF_{xx-i}FTF_{yy-i}(\alpha_{xx}\alpha_{yy} - \alpha_{xy}\alpha_{yx})$ ve $b_1 = \alpha_{xx}FTF_{xx-i} + \alpha_{yy}FTF_{yy-i}$ olarak tanımlanmaktadır. FTF_{xx-i} ve FTF_{yy-i} Tezgâh/İş mili-takım tutucu-takım sistemi ve/veya iş parçasının sırasıyla x ve y -yönü deplasman-kuvvet direkt FTF'leri olabilmektedir. Bu çalışmada, Tezgâh/İş mili-takım tutucu-takım sistemi rijit kabul edilip, iş parçası dinamiği dikkate alındığından adı geçen FTF'ler iş parçasına aittir. Yönel oryantasyon faktörleri $\alpha_{xx}, \alpha_{xy}, \alpha_{yx}$ ve α_{yy} ise:

$$\alpha_{xx} = \frac{1}{2} [\cos(2\phi) - 2K_r\phi + K_r \sin(2\phi)]_{\phi_s}^{\phi_e} \quad (6)$$

$$\alpha_{xy} = \frac{1}{2} [-\sin(2\phi) - 2\phi + K_r \cos(2\phi)]_{\phi_s}^{\phi_e} \quad (7)$$

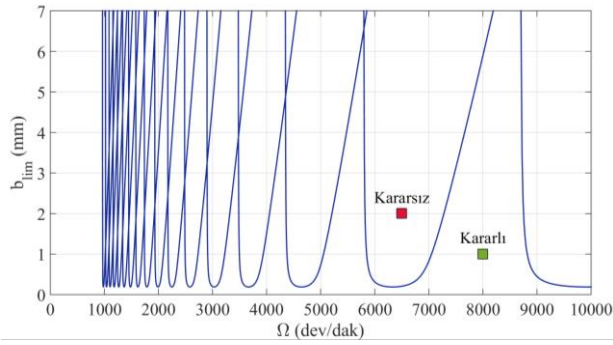
$$\alpha_{yx} = \frac{1}{2} [-\sin(2\phi) + 2\phi + K_r \cos(2\phi)]_{\phi_s}^{\phi_e} \quad (8)$$

$$\alpha_{yy} = \frac{1}{2} [-\cos(2\phi) - 2K_r\phi - K_r \sin(2\phi)]_{\phi_s}^{\phi_e} \quad (9)$$

şeklinde hesaplanmaktadır. Eşitliklerde görülen ϕ_s kesici takım diş giriş açısını, ϕ_e kesici takım diş çıkış açısını, K_t ve K_r ise kesme sabitlerini temsil etmektedir. Bahsi geçen sabitler arasındaki ilişki: $K_t = \frac{K_s}{\sqrt{1+K_r^2}}$, $K_r = \frac{1}{\tan(\beta)}$ olarak yazılmaktadır. Burada, K_s özgül kesme kuvveti değeri, β ise kuvvet açısıdır. Frezeleme için limit eksenel kesme derinliğinin hesaplanmasının ardından, frekansa bağlı iş mili devir sayısı ise Eşitlik (10) ile elde edilebilmektedir.

$$\Omega = \frac{60}{N_t \tau} \quad (10)$$

Bu eşitlikte görülen kesici takım diş periyodu: $\tau = \frac{1}{\omega_c} (\varepsilon + k \cdot 2\pi)$ (s) olarak yazılmaktadır. Ayrıca, ω_c (rad/s) tırlama frekansını, $\varepsilon = \pi - 2\psi$ (rad) birbirini izleyen kesici takım dişlerinin iş parçasına bıraktığı dalgalı yüzeyler arasındaki faz kaymasını, $k = 0,1,2...$ (loblar) ise dişler arasındaki dalgalı yüzeylerin sayısını temsil etmektedir. Ayrıca $\psi = \tan^{-1}(\kappa)$ (rad) olarak hesaplanmaktadır. Şekil 3'te yukarıda özetlenen kararlılık modeli vasıtasıyla oluşturulan kararlılık diyagramı görülmektedir. Frezeleme operasyonlarında kararlı ve kararsız kesme bölgelerinin tayinine imkân sağlayan bu diyagram ile tırlama titreşimlerinden kaçınarak yüksek talaş kaldırma oranlarına ulaşmak mümkün olmaktadır (Altintas 2012).



Şekil 3. Frezeleme operasyonu için örnek bir kararlılık diyagramı

3. Deney düzeneği

İş parçası dinamiği dikkate alınarak oluşturulan kararlılık diyagramlarının deneysel olarak testini gerçekleştirebilmek amacıyla Şekil 4(a)'da görülen tek serbestlik dereceli (TSD) deney düzeneği (Kıran ve Kayacan 2019) tasarlanmıştır. Bu düzenek temel olarak esnek iş parçası dinamiğini temsil etmektedir. Üst ve alt plaka, baskı pabuçları, iş parçası ve dört adet yaprak yaydan meydana gelen deney düzeneği y-yönünde bir esnekliğe sahiptir. Bu esneklik düzenekte kullanılan 4 adet yaprak yay tarafından sağlanmaktadır. Düzenekteki alt plaka, üst plaka ve baskı pabuçları imalatında AISI 1040 çelik kullanılmıştır. Yaprak yaylar ise AISI 1075 yay çeliğinden imal edilmiştir. $40 \times 96 \times 11$ mm boyutlarına sahip 6013-T6 alüminyum malzemeli iş parçası şekilde görüldüğü gibi deney düzeneğinin

üst plakasına tutturulmuştur. Deney düzeneğinin y-yönü direngenlik katsayısı " k_{yy} (N/m)" yaprak yayların geometrisine ve elastisite modülüne bağlı olarak Eşitlik (11) ile hesaplanabilmektedir (Smith 2000). Bu bağıntıda, E , w_y , t_y ve l_y sırasıyla yaprak yayların elastisite modülü, genişliği, kalınlığı ve uzunluğudur (Çizelge 1).

$$k_{yy} = 4Ew_y \left(\frac{t_y}{l_y} \right)^3 \quad (11)$$

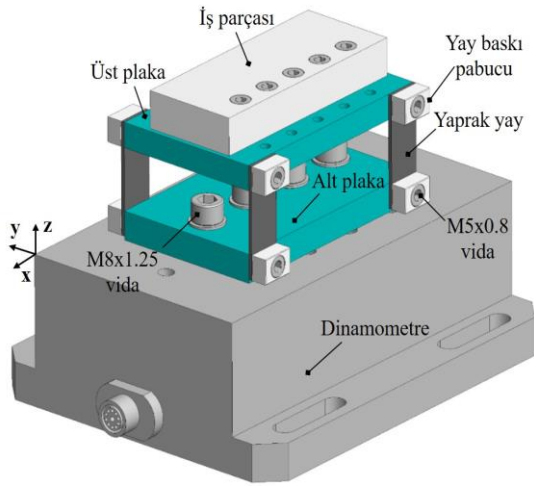
Çizelge 1. Yaprak yay boyutları ve Elastisite modülü

w_y	t_y	l_y	E
(mm)	(mm)	(mm)	(GPa)
15	1.5	45	200

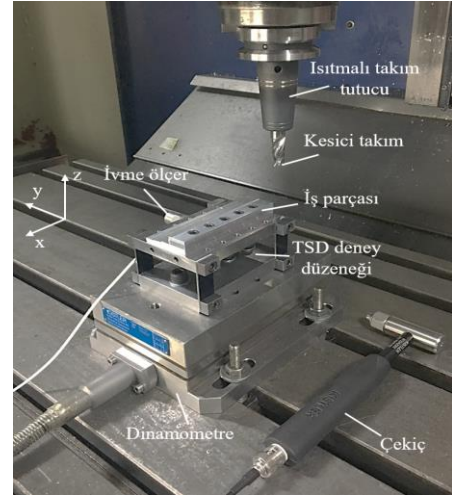
Deney düzeneğinin sönümsüz doğal frekansı " ω_n (rad/s)" ise:

$$\omega_n = \sqrt{\frac{k_{yy}}{m_e}} \quad (12)$$

şeklinde elde edilebilmektedir (Smith 2000). Eşitlikte yer alan $m_e = m_p + \frac{26}{35}m_l$ eşdeğer kütle olarak tanımlanmaktadır. m_p hareketli parçaların (üst plaka, baskı pabuçları, bağlantı vidaları ve iş parçası) kütlelerinin toplamı, m_l ise yaprak yayların toplam kütleleridir. Tasarım ve hesaplamaların ardından TSD deney düzeneğinin imalatı gerçekleştirilerek Şekil 4(b)'de görülen deneysel sistem kurulmuştur. Kararlılık diyagramlarını oluşturmak amacıyla her talaş kaldırma adımından önce ve sonra TSD deney düzeneğinin deplasman-kuvvet FTF'sinin ölçümü şekilde görülen ekipmanlar vasıtasıyla gerçekleştirilmiştir. Burada, çekiç (Kistler 9722A2000, Duyarlılık = 2.39 mV/N, çelik uç) ile bir kuvvet uygulanarak TSD deney düzeneği uyarılmıştır. Düzeneğin bu kuvvete olan tepkisi ise ivme ölçer (Kistler 8702B500, Duyarlılık = 10.13 mV/g) vasıtasıyla ölçülmüştür. Bahsi geçen ölçümlerde CUTPRO® yazılımının MALTF modülü kullanılmıştır. Her bir ölçüme tepe alma yöntemi ile modal eğri uydurma (Schmitz 2011) yapılmıştır ve bu FTF'ler kullanılarak kararlılık diyagramları oluşturulmuştur.



(a)



(b)

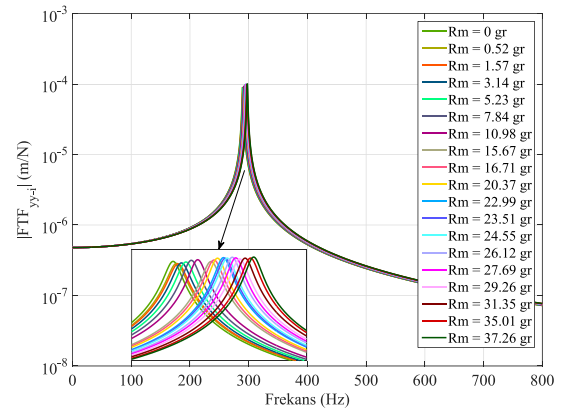
Şekil 4. TSD deney düzeneği: (a) Tasarım (b) İmalat

İş parçası dinamiğini dikkate alarak oluşturulan kararlılık diyagramları çeşitli kesme parametrelerinde yapılan aynı yönlü frezeleme ile test edilmiştir. Bu frezeleme işlemlerinde tek diş kaplamasız 12 mm çapa ve 25° helis açısına sahip karbür parmak freze takımı kullanılmıştır. Kesici takım yaklaşık 45 mm boyda ısıtmalı takım tutucuya (SECO E3414 5603 1290) bağlanmıştır. Ayrıca, tüm frezeleme deneylerinde kesme işleminin kararlı ya da kararsız olduğunun tayinini yapabilmek amacıyla TSD deney düzeneğinin y -yönündeki ivmesi ölçülmüştür.

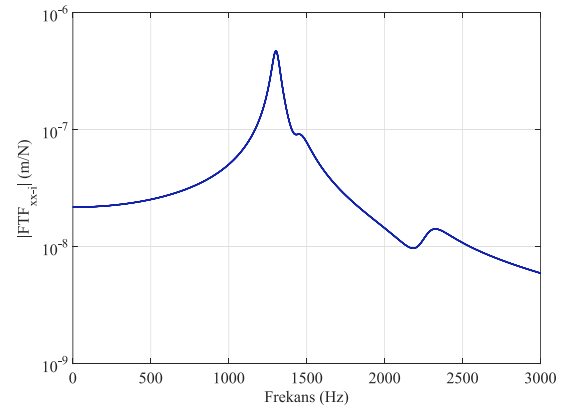
4. Araştırma Bulguları ve Tartışma

Bir dizi aynı yönlü frezeleme operasyonu ile iş parçası dinamiği dikkate alınarak oluşturulan kararlılık diyagramlarının sağladığı kararlılık limitleri test edilmiştir. Daha öncede bahsedildiği üzere kararlılık diyagramlarını oluşturmadaki temel parametre Tezgâh/iş mili-takım tutucu-takım ve/veya iş parçası FTF'leridir. Dolayısıyla, her talaş kaldırma işleminden sonra TSD deney düzeneğinin y -yönünün deplasman-kuvvet FTF'si ölçülmüştür. Ölçülen her bir FTF'ye modal eğri uydurma yapılarak kararlılık diyagramlarının oluşturulmasında kullanılmıştır. Frezeleme işlemi sonucunda kaldırılan talaş kütlesine bağlı olarak TSD deney düzeneği y -yönü FTF'leri Şekil 5'te verilmiştir. Deney düzeneğinin tasarımında kullanılan yaprak yaylardan dolayı modal direnç katsayısı tüm deneyler boyunca sabittir. Fakat talaş kaldırma ile modal kütlesi azalmaktadır. Bunu sonucu olarak da Şekil 5'te görüldüğü üzere talaş kaldırılması ile deney düzeneğinin doğal frekans değeri artış sergilemektedir. Kısım 2'de belirtildiği gibi kararlılık

diyagramlarının oluşturulmasında TSD deney düzeneğinin x -yönüne ait FTF'ye de ihtiyaç duyulmaktadır. TSD deney düzeneğinin x -yönü deplasman-kuvvet FTF'sinin genliği Şekil 6'da gösterilmiştir. Bu FTF deneylere başlamadan önce bir kez ölçülmüş olup, düzeneğin y -yönüne kıyasla daha rijit olmasından dolayı talaş kaldırmaya bağlı olarak değişimi ihmal edilmiştir.

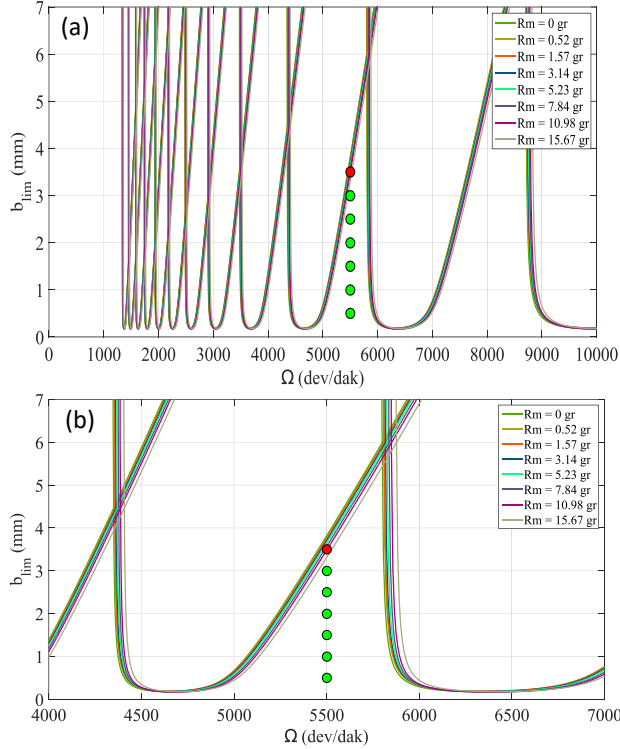


Şekil 5. TSD deney düzeneğinin y -yönü ölçülen deplasman-kuvvet FTF'leri



Şekil 6. TSD deney düzeneğinin x -yönü ölçülen deplasman-kuvvet FTF'si

Kararlılık limitlerini daha sağlıklı test edebilmek adına kararlılık diyagramları belirli talaş kaldırma aralıkları için oluşturulmuştur. İlk olarak $R_m = 0-15.67$ gr talaş kaldırma adımlarında ölçülen FTF'ler kullanılarak kararlılık diyagramları elde edilmiştir. Bu diyagramların genel ve detay görünümü sırasıyla Şekil 7(a) ve 7(b)'de verilmiştir.



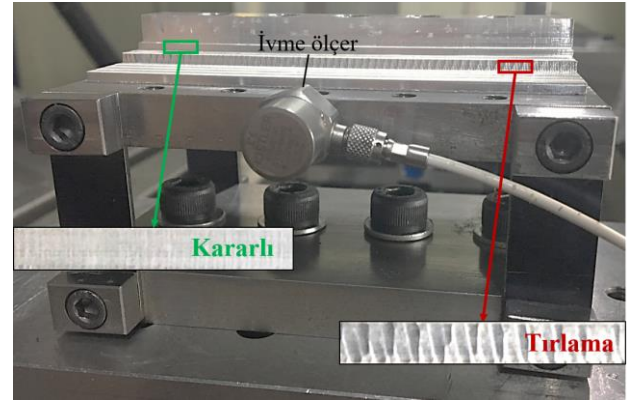
Şekil 7. İş parçası dinamiğine göre kararlılık diyagramları: $R_m = 0-15.67$ gr: (a) Genel görünümü (b) Detay görünümü

Şekillerde görüldüğü üzere TSD deney düzeneğinde talaş kaldırılması ile ortaya çıkan doğal frekans değişimi kararlılık sınırlarının sağa doğru kaymasına yol açmaktadır. Başka bir deyişle, kararlı ve kararsız kesme bölgeleri değişikliğe uğramaktadır. Bu değişimi test etmek amacıyla şekillerde gösterilen noktalarda frezeleme operasyonları yapılarak kesme işleminin kararlı ya da kararsız olduğunun tespiti yapılmıştır. Test noktalarında kesme derinliği 0.5 mm'lik adımlarla artırılırken diğer tüm kesme parametreleri sabit tutulmuştur. Frezeleme testlerinde kullanılan kesme parametreleri Çizelge 2'de verilmiştir. Bu kesme parametrelerinde frezeleme işlemleri aynı yönlü olarak ve soğutma sıvısı kullanılmadan yapılmıştır. Takım-iş parçası çiftine ait kesme sabitleri ise $K_t = 677.48 \text{ N/mm}^2$, $K_r = 0.1844$ olarak hesaplanıp kararlılık diyagramlarının oluşturulmasında kullanılmıştır. Şekil 7'de görülen yeşil noktalar kararlı frezelenmeyi, kırmızı nokta ise kesme esnasında tırlamanın meydana geldiğini belirtmektedir.

Çizelge 2. Frezeleme testlerinde kullanılan kesme parametreleri ($R_m = 0-15.67$ gr)

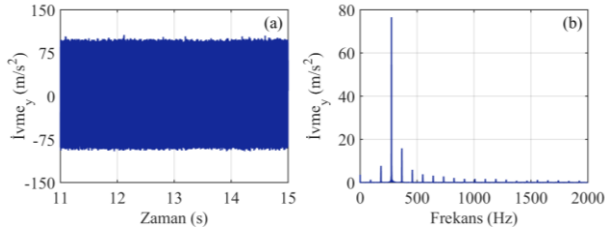
Ω (dev/dak)	5500	-	-	-	-	-	-
f_t (mm/diş)	0.1	-	-	-	-	-	-
b_{lim} (mm)	0.5	1	1.5	2	2.5	3	3.5
a (mm)	4	-	-	-	-	-	-

Frezeleme işleminde tırlama olup olmadığının tespiti hem iş parçasının yüzeyine bakılarak hem de kesme esnasında ölçülen TSD deney düzeneği y -yönü ivme sinyali analiz edilerek yapılmıştır. Örnek olması adına, kararlı ve kararsız kesme sonucu ortaya çıkan iş parçası yüzeyler Şekil 8'de gösterilmiştir.



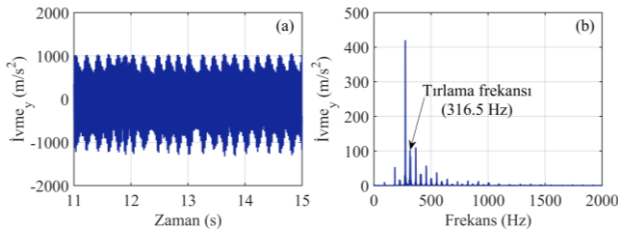
Şekil 8. Tırlama ve tırlama olmadan yapılan frezeleme sonucu elde edilen iş parçası yüzeyleri

$\Omega = 5500$ dev/dak, $f_t = 0.1$ mm/diş, $a = 4$ mm, $b_{lim} = 0.5$ mm kesme parametrelerinde (kararlı kesme bölgesinde) gerçekleştirilen aynı yönlü frezeleme operasyonunda tırlamaya rastlanmamıştır. Bu tespit frezeleme esnasında ölçülen TSD deney düzeneği ivme sinyali (Şekil 9) analiz edilerek yapılmıştır. Şekil 9(b) yakından incelendiğinde, sadece takım diş geçiş frekansında ($f_{tdg} = 91.66$ Hz) ve harmoniklerinde frekans içerikleri görülmektedir. TSD deney düzeneğinin doğal frekansı yakınlarında herhangi bir tırlama frekansı mevcut değildir. Düzenek kesme esnasında yalnızca zorlanmış titreşim yapmaktadır. Bu titreşim genlikleri ise düzeneğin doğal frekansına yakın olan takım diş geçiş frekansında veya harmoniklerinde daha yüksek olmaktadır. Bu durumu Şekil 9(b)'de gözlemlemek mümkündür. TSD deney düzeneğinin doğal frekansına (289.5 Hz) yakın olan takım diş geçiş frekansının 3. Harmoniğinde (yani 274.98 Hz yer alan harmoniği) önemli oranda zorlanmış titreşim meydana gelmektedir.



Şekil 9. Frezeleme testi sırasında ölçülen TSD deney düzeneği y-yönü ivmesi: (a) Zaman ortamında (b) Frekans ortamında

Diğer kesme parametreleri sabit tutulurken eksenel kesme derinliği adım adım artırılarak Şekil 7'de gösterilen yeşil noktalarda yapılan frezeleme operasyonlarında tırlama ile karşılaşmamıştır ve kesme esnasında benzer ivme sinyalleri elde edilmiştir. Fakat, $\Omega = 5500$ dev/dak, $f_t = 0.1$ mm/diş, $a = 4$ mm, $b_{lim} = 3.5$ mm kesme parametrelerinde yapılan aynı yönlü frezelemede tırlama ortaya çıkmıştır. Bu deney sırasında ölçülen TSD deney düzeneği y -yönü ivmesi zaman ve frekans ortamında Şekil 10'da gösterilmiştir.



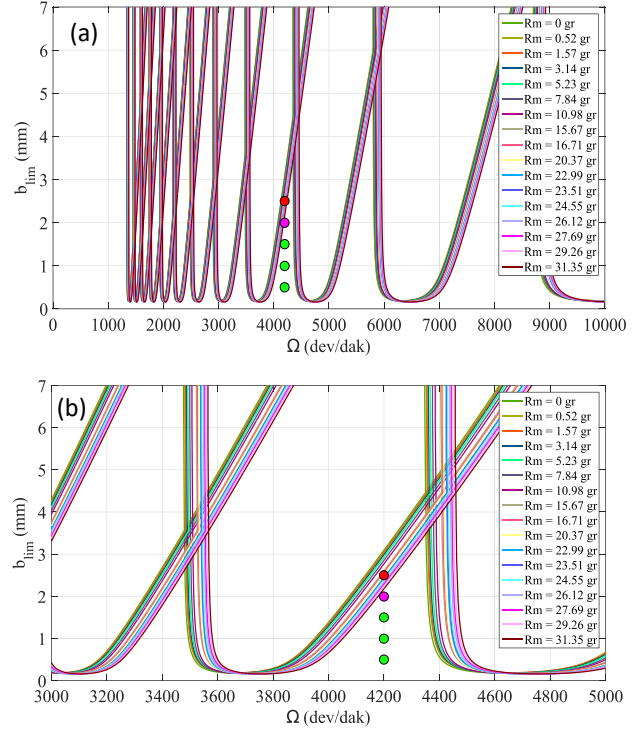
Şekil 10. Frezeleme testi sırasında ölçülen TSD deney düzeneği y-yönü ivmesi: (a) Zaman ortamında (b) Frekans ortamında

Şekil 10(a)'da görülen zaman ortamındaki ivme sinyali incelendiğinde, sinyalin tırlama sonucunda değişkenlik sergilediği görülmektedir. Aynı sinyale frekans ortamında bakıldığında (Şekil 10(b)) ise takım diş geçiş frekansı ve harmoniklerine ek olarak, TSD deney düzeneği doğal frekansı (293.3 Hz) yakınında, yani 316.5 Hz'de bir tırlama frekansı görülmektedir. Bu da kesme işleminin kararsız olduğunu belirtmektedir. Öte yandan, kararlılık limitlerini farklı iş mili devir sayısında test edebilmek amacıyla bir sonraki aynı yönlü frezeleme testleri Çizelge 3'de verilen kesme parametrelerinde gerçekleştirilmiştir.

Çizelge 3. Frezeleme testlerinde kullanılan kesme parametreleri (Rm = 0-31.35 gr)

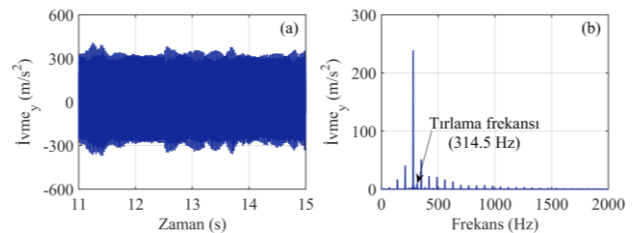
Ω (dev/dak)	4200	-	-	-	-
f_t (mm/diş)	0.1	-	-	-	-
b_{lim} (mm)	0.5	1	1.5	2	2.5
a (mm)	4	-	-	-	-

Bir önceki sunulan deneysel çalışmalarda olduğu gibi talaş kaldırma ile iş parçası dinamiği değişimi dikkate alınarak kararlılık diyagramları oluşturulmuştur. Bu diyagramların kararlı ve kararsız frezelemenin yapıldığı test noktaları ile birlikte genel görünümü Şekil 11(a)'da, detay görünüşü ise Şekil 11(b)'de gösterilmiştir.



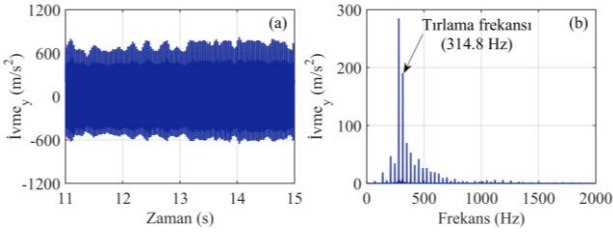
Şekil 11. İş parçası dinamiğine göre kararlılık diyagramları: Rm = 0-31.35 gr: (a) Genel görünümü (b) Detay görünümü

Şekillerde görülen yeşil test noktalarında gerçekleştirilen aynı yönlü frezeleme operasyonlarında herhangi bir tırlamaya rastlanmamıştır. Ayrıca şekillerde verilen pembe test noktası ($b_{lim} = 2$ mm) kararlı kesme bölgesinden kararsız kesme bölgesine geçiş noktası olarak belirlenmiştir. Bu tespit, adı geçen test noktasında gerçekleştirilen frezeleme operasyonu sırasında ölçülen TSD deney düzeneği y-yönü ivme sinyaline (Şekil 12) dayanarak yapılmıştır.



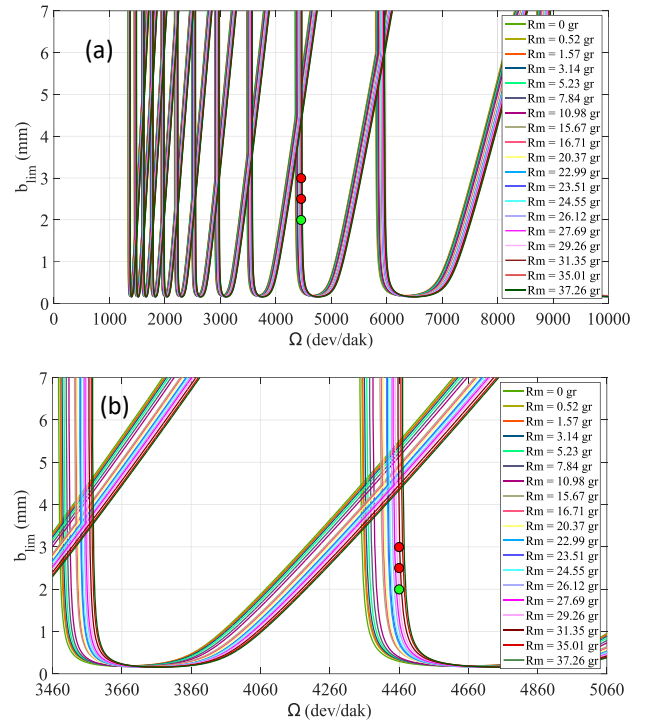
Şekil 12. Frezeleme testi sırasında ölçülen TSD deney düzeneği y -yönü ivmesi: (a) Zaman ortamında (b) Frekans ortamında

Şekil 12(b) vasıtasıyla ölçülen ivme sinyali frekans ortamında incelendiğinde, takım diş geçiş frekansı ve harmoniklerine ek olarak bir de 314.4 Hz'de tırlama frekansı mevcuttur. Bu frekanstaki titreşim seviyesi oldukça düşüktür ve çok hassas olmayan frezeleme operasyonları için ihmal edilebileceği kanaatine varılmıştır. Dolayısıyla bu test noktası kararsız kesme bölgesine geçiş noktası olarak belirlenmiştir. Geçiş noktasından sonra eksenel kesme derinliği artırılarak $\Omega = 4200$ dev/dak, $f_t = 0.1$ mm/diş, $a = 4$ mm, $b_{lim} = 2.5$ mm kesme parametreleri ile yapılan aynı yönlü frezeleme operasyonunda tırlama meydana gelmiştir. Bu deney sırasında ölçülen TSD deney düzeneği y-yönü ivmesi zaman ve frekans ortamında Şekil 13'de sunulmuştur. İvme sinyali frekans ortamında incelendiğinde (Şekil 13(b)), takım diş geçiş ve frekansı ($f_{tdg} = 70$ Hz) harmoniklerinin yanı sıra tırlama frekans içerikleri de gözlemlenmektedir. Özellikle 314.8 Hz'de kayda değer oranda tırlama titreşimi ortaya çıkmıştır.



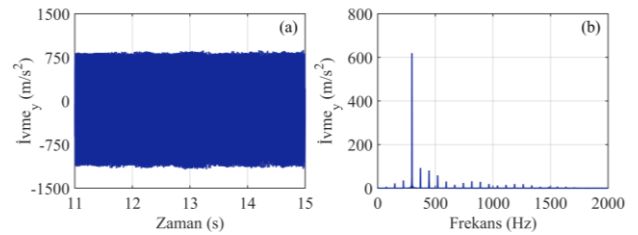
Şekil 13. Frezeleme testi sırasında ölçülen TSD deney düzeneği y -yönü ivmesi: (a) Zaman ortamında (b) Frekans ortamında

Yapılan deneysel analizleri bir adım daha öteye taşımak ve kararlılık sınırlarının talaş kaldırma ile ortaya çıkan iş parçası FTF değişimine olan hassasiyetini detaylı incelemek adına, $\Omega = 4460$ dev/dak, $f_t = 0.1$ mm/diş, $a = 4$ mm, $b_{lim} = 2, 2.5, 3$ mm kesme parametrelerinde 3 adet daha deney yapılmıştır. Bahsi geçen test noktaları kararlılık diyagramları ile birlikte Şekil 14(a)'da gösterilmiştir. İş parçası dinamiği değişime göre farklılık sergileyen kararlılık sınırlarını daha net görebilmek amacıyla diyagramların detay görünüşü ise Şekil14(b)'de verilmiştir. Bu şekilden gözlemlenebileceği üzere, talaş kaldırma ile iş parçası doğal frekansının artması neticesinde kararlılık sınırları sağ tarafa doğru kaymaktadır. Dolayısıyla da kararlı ve kararsız kesme bölgeleri değişime maruz kalmaktadır. Şekilde yer alan test noktaları vasıtasıyla bu durumu teyit etmek mümkündür.



Şekil 14. İş parçası dinamiğine göre kararlılık diyagramları: Rm = 0-37.26 gr: (a) Genel görünümü (b) Detay görünümü

Başka bir deyişle, iş parçası dinamiğinin değişimi dikkate alınmadan sadece hiç talaş kaldırılmadan ölçülen FTF (Rm=0 gr) ile oluşturulan kararlılık sınırlarına göre 2 mm kesme derinliğinde (Şekil 14(b) yeşil nokta) yapılan frezeleme sırasında tırlama meydana gelmesi beklenirdi. Çünkü adı geçen test noktası Rm=0 gr'de ölçülen FTF ile elde edilen kararlılık diyagramının kararsız kesme bölgesinde yer almaktadır. Fakat bu durumun aksine, Şekil 14 'de yer alan yeşil noktada kararlı bir frezeleme operasyonu yapılabilmektedir. Adı geçen deney sırasında ölçülen ivme sinyali (Şekil 15) bu gözlemi teyit etmektedir. Ayrıca elde edilen bu deneysel sonuç talaş kaldırma ile ortaya çıkan iş parçası dinamiği değişiminin kararlılık sınırları üzerindeki etkisini daha açık ve net bir şekilde ortaya çıkarır niteliktedir.



Şekil 15. Frezeleme testi sırasında ölçülen TSD deney düzeneği y -yönü ivmesi: (a) Zaman ortamında (b) Frekans ortamında

Her ne kadar bu çalışmada kullanılan deney düzeneği farklı olsa da buraya kadar sunulan bulgular genel olarak değerlendirildiğinde literatürde yer verilen bulgular ile örtüşmektedir. Örneğin, Bravo vd. (2005), Thévenot vd. (2006), Fei vd. (2020) ve Dang vd. (2022)'nin sunduğu çalışmalarda da iş parçası dinamiğinin talaş kaldırma oranına bağlı olarak değişimi ile kararlılık sınırlarında önemli oranda değişkenlik meydana geldiği vurgulanmıştır.

5. Sonuçlar

Buraya kadar sunulan kararlılık analizi sonuçlarına genel olarak bakıldığında, kullanılan kararlılık modelinin hassas bir şekilde kararlı kararsız kesme bölgelerini tayin edebildiği görülmektedir. TSD deney düzeneği üzerinde gerçekleştirilen bu analizler ile, iş parçası dinamiği değişimin kararlılık sınırlarını kayda değer oranda etkilediği gözlemlenmiştir. Önceki bölümlerde detaylı olarak ele alındığı üzere, kullanılan deney düzeneğinin direngenlik katsayısı sabittir ve talaş kaldırma ile sadece doğal frekans değerinde artış meydana gelmektedir. Beklenildiği gibi, bahsi geçen artış kararlı ve kararsız kesme bölgelerinde değişime yol açmıştır. Öte yandan, gerçek esnek iş parçalarının (ince duvarlı iş parçaları) frezelemesi esnasında talaş kaldırma oranına bağlı olarak iş parçasının hem direngenlik katsayısında hem de doğal frekansında değişim meydana gelmektedir (Kiran ve Kayacan, 2019). Bu durum, TSD deney düzeneğine kıyasla, kararlılık sınırlarının daha fazla değişmesine sebebiyet verecektir. Dolayısıyla, kararlı ve kararsız kesme bölgelerini daha sağlıklı analiz edebilmek için kararlılık diyagramlarının üç boyutlu olarak ifade edilmesi yerinde bir yaklaşım olacaktır. Başka bir deyişle, kararlılık diyagramına üçüncü bir boyut olarak talaş kaldırma ile iş parçası dinamiğinin dahil edilmesi, bu tarz parçaların frezelenmesinde global ölçekte tırlama olan ve olmayan bölgelerin tespiti için fayda sağlayacaktır. Böylece, frezeleme süreci öncesinde bir işlem planlaması ve optimizasyonu (kesme parametreleri ve takım yolu optimizasyonu) yapılarak tırlama olmadan yüksek talaş kaldırma oranlarına ulaşmak mümkün olabilecektir.

Teşekkür

Bu çalışmayı, 4254-D2-15 numaralı doktora projesi kapsamında maddi olarak destekleyen Süleyman Demirel Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi'ne teşekkür ederiz. Ayrıca

deneysel çalışmaların gerçekleştirildiği Süleyman Demirel Üniversitesi Yenilikçi Teknolojiler Uygulama ve Araştırma Merkezi (YETEM) Tasarım ve İmalat Birimi'ne de teşekkürlerimizi sunarız.

6. Kaynaklar

- Adetoro, O., Sim, W., Wen, P. 2010. An Improved Prediction of Stability Lobes using Nonlinear Thin Wall Dynamics. *Journal of Materials Processing Technology*, **210(6)**, 969–979.
- Altintas, Y., Budak, E. 1995. Analytical Prediction of Stability Lobes in Milling. *CIRP Annals Manufacturing Technology*, **44(1)**, 357–362.
- Altintas, Y. 2001. Analytical Prediction of Three Dimensional Chatter Stability in Milling. *JSME International Journal Series C Mechanical Systems, Machine Elements and Manufacturing*, **44(3)**, 717–723.
- Altintas, Y., 2012. *Manufacturing Automation: Metal Cutting Mechanics, Machine Tool Vibrations, and CNC Design*. Cambridge University Press, Cambridge, 363.
- Bravo, U., Altuzarra, O., De Lacalle, L.L., Sánchez, J., Campa, F. 2005. Stability Limits of Milling Considering the Flexibility of the Workpiece and the Machine. *International Journal of Machine Tools and Manufacture*, **45(15)**, 1669–1680.
- Campa, F., de Lacalle, L.L., Lamikiz, A., Sanchez, J. 2007. Selection of Cutting Conditions for a Stable Milling of Flexible Parts with Bull-Nose End Mills. *Journal of Materials Processing Technology*, **191(1)**, 279–282.
- Campa, F., De Lacalle, L.L., Celaya, A. 2011. Chatter Avoidance in the Milling of Thin Floors with BullNose End Mills: Model and Stability Diagrams. *International Journal of Machine Tools and Manufacture*, **51(1)**, 43–53.
- Dang, X.B., Wan, M., Zhang, W.H. and Yang, Y., 2022. Stability Analysis of The Milling Process of the Thin Floor Structures. *Mechanical Systems and Signal Processing*, **165**, 108311.
- Eksioglu, C., Kilic, Z., Altintas, Y. 2012. Discrete Time Prediction of Chatter Stability, Cutting Forces, and Surface Location Errors in Flexible Milling systems. *Journal of Manufacturing Science and Engineering*, **134(6)**, 061006.
- Fei, J., Xu, F., Lin, B. and Huang, T., 2020. State of the Art in Milling Process of the Flexible Workpiece. *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology*, **109(5)**, 1695-1725.

- Jiang, X., Wu, K., Zhang, Y. and He, S., 2022. Improved Vibration Suppression Modeling for Reinforcement Clamping by Eco-friendly Magnetorheological Fluid During Milling of Annular Thin-Walled Workpiece. *International Journal of Precision Engineering and Manufacturing-Green Technology*, 1-16.
- Kıran, K., Rubeo, M., Kayacan, M.C., Schmitz, T., 2017. Two Degree of Freedom Frequency Domain Surface Location Error Prediction. *Precision Engineering*, **48**, 234–242.
- Kıran, K., Kayacan, M.C., 2019. Cutting Force Modeling and Accurate Measurement in Milling of Flexible Workpieces. *Mechanical Systems and Signal Processing*, **133**, 106284.
- Kıran, K., Kayacan, M.C., 2019. Effect of Material Removal on Workpiece Dynamics in Milling: Modeling and Measurement. *Precision Engineering*, **60**, 506–519.
- Li, D., Cao, H. and Chen, X., 2022. Active Control of Milling Chatter Considering the Coupling Effect of Spindle-Tool and Workpiece Systems. *Mechanical Systems and Signal Processing*, **169**, 108769.
- Ma, J., Li, Y., Zhang, D., Zhao, B., Wang, G. and Pang, X., 2022. Dynamic Response Prediction Model of Thin-Wall Workpiece-Fixture System with Magnetorheological Damping in Milling. *Journal of Manufacturing Processes*, **74**, 500-510.
- Rubeo, M.A., Schmitz, T.L. 2016. Global Stability Predictions for Flexible Workpiece Milling using Time Domain Simulation. *Journal of Manufacturing Systems*, **40**, 8–14.
- Rubeo, M.A., Schmitz, T.L. 2017. Amplitude Ratio: A New Metric for Milling Stability Identification. *Procedia Manufacturing*, **10**, 351–362.
- Smith, S., Tlustý, J. 1993. Efficient Simulation Programs for Chatter in Milling. *CIRP Annals Manufacturing Technology*, **42(1)**, 463–466.
- Smith, S., Tlustý, J. 1991. An Overview of Modeling and Simulation of The Milling Process. *Journal of Engineering for Industry*, **113(2)**, 169–175.
- Smith, S.T., 2000. *Flexures: Elements of Elastic Mechanisms*. CRC Press, London, 423.
- Schmitz, T.L., Smith, K.S., 2011. *Mechanical Vibrations: Modeling and Measurement*. Springer, New York, 373.
- Thévenot, V., Arnaud, L., Dessein, G., CazenaveLarroche, G. 2006. Influence of Material Removal on the Dynamic Behavior of Thin-Walled Structures in Peripheral Milling. *Machining Science and Technology*, **10(3)**, 275-287.
- Wan, M., Dang, X.B., Zhang, W.H. and Yang, Y., 2022. Chatter Suppression In The Milling Process of the Weakly-Rigid Workpiece through a Moving Fixture. *Journal of Materials Processing Technology*, **299**, 117293.
- Wang, D., Ren, J. and Tian, W., 2022. Influences of Modal Shape and Tool Orientation on Evolution of Dynamic Responses in 5-Axis Milling of Thin-Walled Parts. *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology*, 1-24.
- Yuan, H., Wan, M., Yang, Y. and Zhang, W.H., 2021. Mitigation of Chatter in Thin-Wall Milling by Using Double-Side Support Device. *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology*, **115(1)**, 213-232.
- Zhang, X., Zhao, Z., Chen, K. and Zhao, W., 2022. Generalized Modeling of Milling Dynamics for the 4DOF Machining System with Asymmetric Flexibility. *Mechanical Systems and Signal Processing*, **169**, 108750.

Mechanical and Tribological Analysis of Polyacrylamide/Alginate Hybrid Hydrogels for Potential Cartilage Treatment

Yusuf KANCA^{1*}, Emir AVCIOĞLU², Lynne HOPKINS³, Ercan BİLGE⁴

^{1,2,4}Hitit Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Makina Mühendisliği Bölümü, Çorum.

³APREM Danışmanlık ve Makine İmalat, Çorum.

*Sorumlu yazar e-posta: yusufkanca@hitit.edu.tr ORCID ID: <http://orcid.org/0000-0002-8769-0774>

e-posta: emiravcioglu@hitit.edu.tr ORCID ID: <http://orcid.org/0000-0002-6560-2921>

e-posta: lynnehopkins@gmail.com ORCID ID: <http://orcid.org/0000-0003-4244-4796>

e-posta: ercanbilge55@gmail.com ORCID ID: <http://orcid.org/0000-0003-20263839>

Geliş Tarihi: 27.10.2021

Kabul Tarihi: 16.02.2022

Abstract

In this study, polyacrylamide/alginate (PAAm/Alg) based hydrogels have been synthesized and investigated. The four different hydrogels produced contained different concentrations of single- or double- network polymer: 15 wt.% single-network (SN-15), 30 wt.% single-network (SN-30), 15 wt.% double-network (DN-15), and 30 wt.% double-network (DN-30). The tribological performance of these synthesized hydrogels was investigated by using a custom pin-on-disc tribometer in phosphate buffered saline (PBS), where samples were reciprocated against a CoCrMo femoral head under an applied load of 5 or 10 N, at an average sliding speed of 20 mms⁻¹, and body temperature (37±1 °C). The compressive tangent modulus was also determined by compressing samples at a strain rate of 1 min⁻¹, while submerged in PBS, at both ambient and body temperatures. The results showed that a higher polymer concentration or a double-network type of structure led to improved friction (lower friction co-efficient) and wear (lower wear track area) properties. Samples also performed better when a lower applied load used. Sample DN-30 exhibited the highest compressive modulus. These outcomes have contributed to the understanding of the mechanical and tribological performance of PAAm/Alg blend hydrogels when performing under certain physiological conditions.

Keywords

Polyacrylamide;
Alginate;
Cartilage treatment;
Tribology;
Compressive behaviour

Potansiyel Kıkırdak Tedavisi için Poliakrilamid/Aljinat Hibrit Hidrojellerin Mekanik ve Tribolojik Analizi

Öz

Bu çalışmada sentezlenen poliakrilamid/aljinat (PAAm/Alg) bazlı hidrojellerin mekanik ve tribolojik özellikleri incelenmiştir. Üretilen dört farklı hidrojel farklı konsantrasyonlarda tek veya çift ağ yapılı polimerlerden oluşmaktadır: ağırlıkça %15 tek ağ yapılı (SN-15), %30 tek ağ yapılı (SN-30), %15 çift ağ yapılı (DN-15) ve %30 çift ağ yapılı (DN-30). Sentezlenmiş hidrojellerin tribolojik performansı, özel olarak tasarlanmış pin-on-disk tribometre ile, 37±1 °C sıcaklıkta fosfat tamponlu salin (PBS) içerisinde, ortalama kayma hızı 20 mms⁻¹ olan CoCrMo femur kafasının altında 5 veya 10 N'luk yükler uygulanıp lineer git-gel hareketi ile incelenmiştir. Hidrojellerin sıkıştırma tanjant modülü, PBS'ye daldırılmış numunelerin hem ortam hem de vücut sıcaklarında 1 dak⁻¹ gerinim hızında sıkıştırılmasıyla belirlenmiştir. Test sonuçları daha yüksek polimer konsantrasyonu veya çift ağ tipi bir yapıya sahip olmanın hidrojellerin gelişmiş sürtünme (düşük sürtünme katsayısı) ve aşınma (düşük aşınma izi alanı) özelliklerine sahip olmasına yol açtığını göstermiştir. Hidrojellerin daha düşük yük altında daha iyi performans gösterdiği gözlemlenmiştir. DN-30 olarak kodlanan numune en yüksek sıkıştırma modülü davranışını sergilemiştir. Bu sonuçlar, fizyolojik koşullar altında PAAm/Alg karışımı hidrojellerin mekanik ve tribolojik performansının anlaşılmasına katkıda bulunmuştur.

Anahtar kelimeler

Poliakrilamid;
Aljinat;
Kıkırdak tedavisi;
Triboloji;
Basma davranışı

1. Introduction

Researchers are developing biomaterials for cartilage treatment that can mimic the structure of the cartilage biologically, biochemically and mechanically. These biomaterials are generally categorized into three main groups: natural, synthetic or a combination of natural/synthetic materials. The natural materials are alginate, collagen chitosan, agarose, hyaluronan and fibrin, while the synthetic ones are poly (vinyl alcohol) (PVA), polylactide acid (PLA), poly (ethylene glycol) (PEG), polyurethane (PU), polyacrylamide (PAM) and their derivatives. These natural and synthetic materials can be used together in order to improve the properties of the replacement material and obtain a similar structure to the real cartilage (Duarte Campos *et al.* 2012). Such biomaterials are called hydrogels and that can be defined as three-dimensional networks of hydrophilic polymers that are ionically or covalently cross-linked. Due to the chemical structure of hydrogels, they can absorb large amounts of biological fluids and water without losing their shapes. However, since hydrogels are not water soluble materials, they are subjected to swelling during absorption (Dragan 2014, Hoffman 2002, Peppas *et al.* 2000). Hydrogels can be used as a biomaterial due to their unique features, most notably; similarity to living tissue, biocompatibility, biodegradability, flexibility, softness, versatility, and stimuli-responsivity. Moreover, despite their relative softness, they possess good mechanical and tribological properties (Aswathy *et al.* 2020, Hoffman 2002). These prominent features allow hydrogels to not only be used for cartilage treatment but also contact lenses (Carnt *et al.* 2010), wound dressing (Basu *et al.* 2017), drug delivery (Craciun *et al.* 2018), cosmetic applications (Parente *et al.* 2015), and tissue engineering (Al-sabah *et al.* 2019).

There are 2 common diseases, called osteoarthritis (OA) and rheumatoid arthritis (RA), which require cartilage treatment. OA is caused by aging, obesity and traumatic injury that cause the cartilage to thin, which in turn causes the contact surfaces of the joint to become rougher and increasingly worn out, leading to cartilage loss. On the other hand, RA is

brought about by a disorder of the autoimmune system, where healthy cells are attacked by the immune system which causes inflammation of the joint and thickening of the synovial fluid, resulting in cartilage loss (Tamer 2013).

In cartilage treatment applications within tissue engineering area, hydrogels are expected to regenerate damaged tissues (Li *et al.* 2019, Li *et al.* 2012, Xiao *et al.* 2013) and/or replace the damaged tissue. Hip joint is a ball-and-socket synovial joint that helps to dissipate the load and enable angular rotational motion with low friction. The joint contains articular cartilage which separates the femoral head and the acetabulum. Moreover, hip joint is encapsulated by a synovial membrane which produces synovial fluid. The fluid is stored in the cartilage while the joint is not in motion, however during motion, the viscous substance is squeezed out to lubricate the contact area, reducing the friction and circulating nutrients in the joint (Tamer 2013). The cartilage tissue is composed of abundant extracellular matrix (ECM) consisting primarily of collagen type II which provides tensile strength, and highly sulphated proteoglycans that contribute resistance to the load (Goldring & Goldring 2007). Hydrogels are promising substitute materials because their toughness and strength values are close to the corresponding values of cartilage, and they have a lubricating mechanism that transmits the biological fluid to the joint under load conditions (Beddoes *et al.* 2016). There are several hydrogels can be used for treatment and regeneration by transplant into a damaged cartilage or replacement of the whole cartilage. The polymers developed for use in cartilage tissue engineering applications can be listed as follows: polyethylene glycol (PEG) (Mehrali *et al.* 2017), polyvinyl alcohol (PVA) (Dashtdar *et al.* 2013), hyaluronic acid (HA) (Zhu *et al.* 2017), alginate (Park *et al.* 2017), acrylamide (Beddoes *et al.* 2016). Although these given hydrogels were investigated as cartilage substitution materials on their own, it was observed that they are brittle, non-stretchable and possess low mechanical properties. For this reason, research focused on reinforcement materials, crosslinks and hybrid structures additions that were introduced, and indeed found to improve the mechanical

properties of the hydrogels to be used for cartilage treatment. For instance, it was found that the PEG hydrogels' strength and compression modulus can approach those of the real cartilage structure when it is in hybrid form – i.e. when it constitutes of a mix of natural and synthetic materials (Liu *et al.* 2010, Scholz *et al.* 2010). On the other hand, PVA hydrogels require reinforcement materials to improve their tensile modulus (Grad *et al.* 2003). Similarly, Alginate also requires additional materials or crosslinking for an adequate compressive strength and stiffness (Scholten *et al.* 2011). The elastic and compressive moduli of Acrylamide hydrogels can also be improved significantly with the addition of reinforcing materials and crosslinkers (Zaragoza *et al.* 2016). Different type of reinforcement materials and methods such as nanoparticle reinforcement (Yue *et al.* 2019), nano fiber reinforcement (Jang *et al.* 2013), multi-functional crosslinking (Bialik-Was *et al.* 2021) double network applications and hybrid structures (Pourjavadi *et al.* 2020), hybrid hydrogels such as polyacrylamide/alginate (Sun *et al.* 2012) have been studied.

The aim of this study was to synthesize polymer hydrogels with mechanical and tribological properties approximating those of articular cartilage under certain physiologically relevant conditions. This was done by synthesizing single- and double-network PAAm/Alg hybrid hydrogels at concentrations of 15 wt.% and 30 wt.%. Due to articular cartilages contains fluid between %65 and %80, the given concentrations were selected (Mow *et al.* 1992). These hydrogels were subsequently assessed for wear and friction properties, under various loads and while in-vitro. The compressive and swelling behaviours were also investigated.

2. Material and Method

2.1 Acrylamide/Alginate blend hydrogel synthesis

Acrylamide (AAm), N'N-methylenebisacrylamide (NMBA) and ammonium persulfate (APS) were bought from Sigma-Aldrich (Germany), while Alginate (Alg) and CaCl₂ were purchased from Merck (Germany). Single-network (SN) and double-network (DN) PAAm/Alg blend hydrogels were prepared using the method described by Sun *et al.*

(Sun *et al.* 2012) with modifications. After dissolving Acrylamide monomer (15 and 30 w/v%) in deionized water at room temperature, alginate monomer (1.6 and 3.2 w/v%) was added to the aqueous solution. This was followed by the addition of 0.05 w/w% of NMBA solution and subsequently, 0.1 w/w% of APS solution, which acted as an acrylamide crosslinker and solution initiator, respectively. The solution was stirred continuously using a magnetic stirrer at a constant speed until all the substances were fully dissolved. After pouring the solution into petri dishes, the polymerization process was conducted by exposing the solution to a 254 nm light source in a UV cabinet for 2 h, thus allowing all chemical reactions to be fully completed. Finally, the samples were soaked in 10 w/v% CaCl₂ solution for 24 h to enable the ionic crosslinking of alginate and therefore DN hydrogels (Darnell *et al.* 2013, Guo *et al.* 2014, Sun *et al.* 2012, Yang *et al.* 2013). At the end of the process, the samples were washed with deionized water to remove any unreacted chemicals. The hydrogels synthesized at different conditions are summarized in Table 1.

2.2 Friction and wear studies

Friction and wear experiments employing linear reciprocating motion were conducted using a custom pin-on-disk tribometer (Figure 1). Prior to clamping into the testing equipment, PAAm/Alg specimens (nominal diameter 39 mm, thickness 4.5±0.3 mm) were fully hydrated in PBS for at least 48 h, and subsequently glued onto stainless steel discs (thickness 3 mm). The femoral head (∅28 mm; average surface roughness, R_a<0.050 μm), against which the samples were tested was made of CoCrMo. With a stroke length of 10 mm at 1 Hz, the average sliding speed was 20 mm s⁻¹, thus simulating that experienced by the articular cartilage during walking activities. The loads applied were 5 and 10 N, which, according to the Hertzian contact theory, yielded average contact pressures of 0.02 -0.05 MPa, respectively. Tests were run for 1 h in PBS (Sigma–Aldrich), and throughout the tests, the lubricant temperature was kept constant at 37±1 °C. The test conditions are shown in Table 2. Following the tests, the hydrogel discs were rinsed with distilled water and rehydrated in PBS for a minimum

of 48 h. The resulting wear tracks were analyzed visually for signs of surface damage, photographed alongside a ruler to enable measurement of the

damaged area and processed using ImageJ software.

Table 1. Composition of the hydrogels prepared using various concentrations and crosslinking agents.

Polymer	Aam ¹ (w/v%)	Alg ² . (w/v%)	NMBA ³ (w/w%)	APS ⁴ (w/w%)	CaCl ₂ (w/w%)
15%-SN ⁵	15	1.6	0.05	0.1	-
30%-SN	15	1.6	0.05	0.1	-
15%-DN ⁶	30	3.2	0.05	0.1	10
30%-DN	30	3.2	0.05	0.1	10

Note: The explanation of the abbreviations given in the Table 1 is shown below.

- ¹ Acrylamide
- ² Alginate
- ³ N'N-methylenebisacrylamide
- ⁴ Ammonium persulfate
- ⁵ Single Network
- ⁶ Double Network

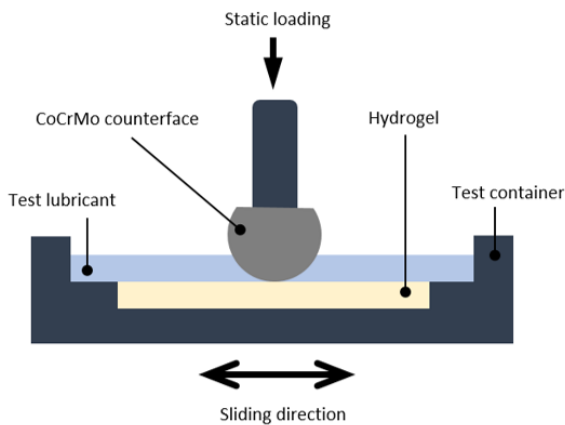


Figure 1. Schematic of tribometer.

Table 2. Test conditions for friction and wear tests

Test Parameters	
Load	5 and 10 N
Sliding speed	20 mm/s
Lubricant	PBS
Test Duration	1 h
Test Temperature	37±1 °C

2.3 Hydrogel compressive properties

The compressive properties of the PAAm/Alg blend hydrogels were tested by uniaxial unconfined compression tests, performed by a mechanical tester (AG-IS, Shimadzu Co., Japan) that was equipped with a 50 N load cell. The tests were

conducted at both ambient temperature and body temperature (37 ±1 °C), while submerged in PBS. The hydrogel discs (diameter 11.8±0.3 mm, thickness 6.6±0.8 mm) were pre-loaded as 0.1 N to ensure full contact. The samples were compressed at a strain rate of 1 min⁻¹, to 40% of their original thickness. Following the conversion of the load-displacement data into engineering stress-strain, the compressive modulus was deduced as a first derivative of stress with respect to strain at various strain levels. Stress relaxation tests that assess the time-dependent mechanical characteristics of the hydrogels were conducted by holding the 0.4 compressive strain constant for 300 s, while recording the load-time response that was subsequently converted to compressive stress versus time. The stress relaxation rate (SRR) was quantified by applying the following equation:

$$SRR = [(\sigma_p - \sigma_e) / \sigma_p] * 100 (\%) \quad (1)$$

Where σ_p is peak compressive stress and σ_e is equilibrium compressive stress. Each test was performed three times and the average values were reported.

2.4 Swelling studies

Synthesized hydrogel was weighed (W_S) and subsequently immersed in PBS (Sigma–Aldrich) at 37.0 ± 0.1 °C until equilibrium was reached. The swollen hydrogel sample was then blotted with filter paper to remove excess water and weighed again (W_S). Swelling degree (SD) was determined using the following formula;

$$SD = (W_S - W_D) / W_D \quad (2)$$

3. Results and Discussion

3.1 Coefficient of friction

Figure 2 gives the coefficient of friction (COF) with sliding time for the articulation of PAAm/Alg hydrogels against a CoCrMo femoral head. The figure also illustrates how the COF behavior alters with a change in polymer concentration (Fig 2a), polymer network (Fig 2b) and applied load (Fig 3c). The 30%-DN hydrogel that was worn at an applied load of 5N exhibited a low and stable COF behavior throughout the test. This behavior can be explained by the formation of biphasic lubrication (Sakai *et al.* 2018). In all the other experiments, which involved either at a lower polymer concentration (15 wt%), a higher applied load (10 N) or a different polymer chain structure (SN), the COF was observed to increase for the first 10 min and then settle to a steady-state condition. A lower applied load led to a shorter transition to steady-state for SN hydrogels. This increase in COF has been attributed to a loss of interstitial fluid support with time (Mostakhdemin *et al.* 2021).

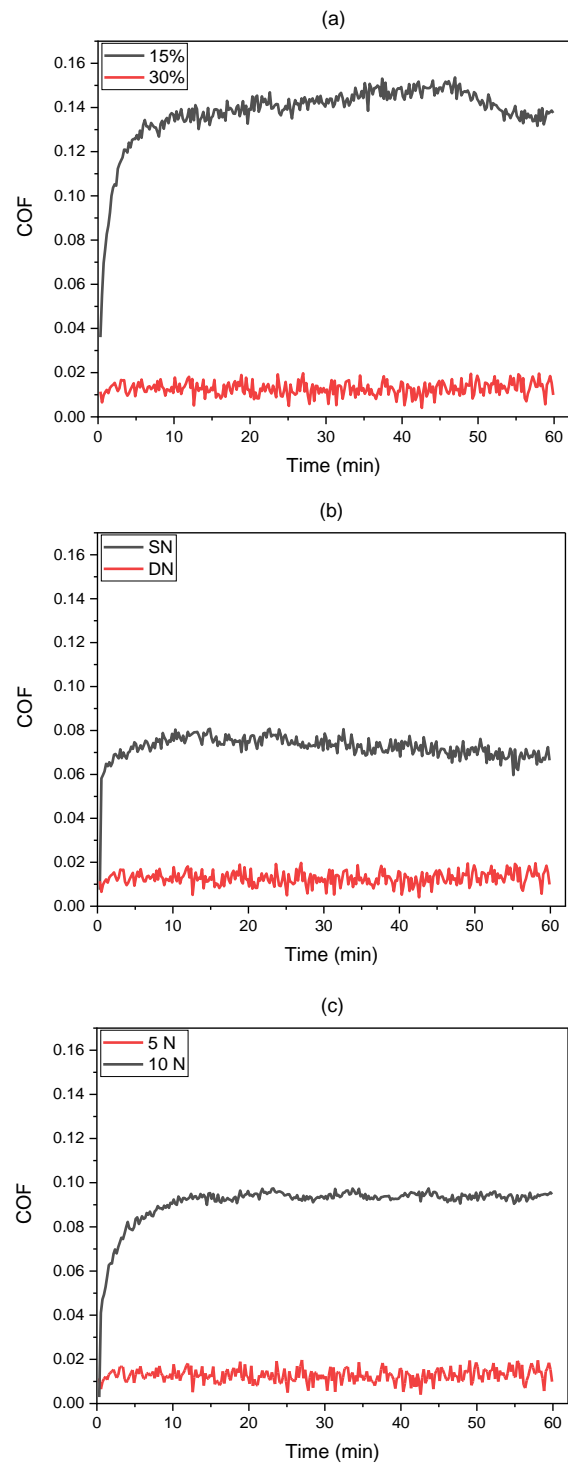


Figure 2. Coefficient of friction versus time; (a) concentration comparison for DN hydrogel tested at 5 N, (b) network comparison for 30% hydrogel tested at 5 N, and (c) test load comparison for 30%-DN hydrogel.

Table 3 depicts the mean COF values for various test conditions. Average values for the COF were found to be between 0.01 and 0.14. COF was observed to increase when either a higher load was applied, when the polymer concentration was lower or when the structure was of SN type. Figure 3 gives an illustrative plan view of a wear scar of a PAAm/Alg hydrogel, while the calculated wear track areas are reported in Table 3. The damage area of 30%-DN hydrogel worn at 5 N (16 mm²) was found to increase when either polymer network changed to SN (24.7 mm²) or test load increased to 10 N (30.1 mm²). Conversely, increasing hydrogel concentration from 15 to 30 wt% caused a lower wear track area as the hydrogels became stronger. A good correlation ($R^2=0.97$) between the COF and the wear track area was found.



Figure 3. An illustration of wear track for 30%-DN hydrogel under 5 N.

Table 3. Mean COF and wear track area for the hydrogels worn in PBS lubricant.

Hydrogel	Test load (N)	Mean COF	Wear track area (mm ²)
15%-DN	5	0.14	34.5
30%-DN	5	0.01	16.0
30%-SN	5	0.07	24.7
30%-DN	10	0.09	30.1

3.2 Hydrogel compressive behaviour

PAAm/Alg hydrogels were compressed to 0.4 strain at a rate of 1 min⁻¹, at both ambient and body temperatures. A non-linear stress-strain response (Figure 4) was observed for the hydrogels at both of the tested temperatures. The range of compressive modulus observed lied in between 0.016±0.001 and 0.179±0.014 MPa – with the variation being caused

by factors such as the hydrogel group, the strain magnitude and the test temperature (Figure 5). As the strain magnitude increased, higher compressive moduli were reported. Similarly, increasing the hydrogel concentration from 15 to 30%, resulted in an increased compressive modulus for all the hydrogel groups tested. DN hydrogels were found to exhibit higher compressive moduli than the corresponding SN group for all strain magnitudes and test temperatures. The highest compressive modulus (0.057±0.006 – 0.179±0.014 MPa) across all the test groups was observed for the %30-DN samples. This result falls within the lower range of the stiffness reported for natural articular cartilage (0.1–1 MPa) (Davis et al. 2021). The testing temperature affected the compressive modulus across all the tested hydrogel groups, with a higher testing temperature resulting in a lower compressive modulus. This result was attributed to the tendency of polymer chain damage at higher temperatures (Kabiri et al. 2008).

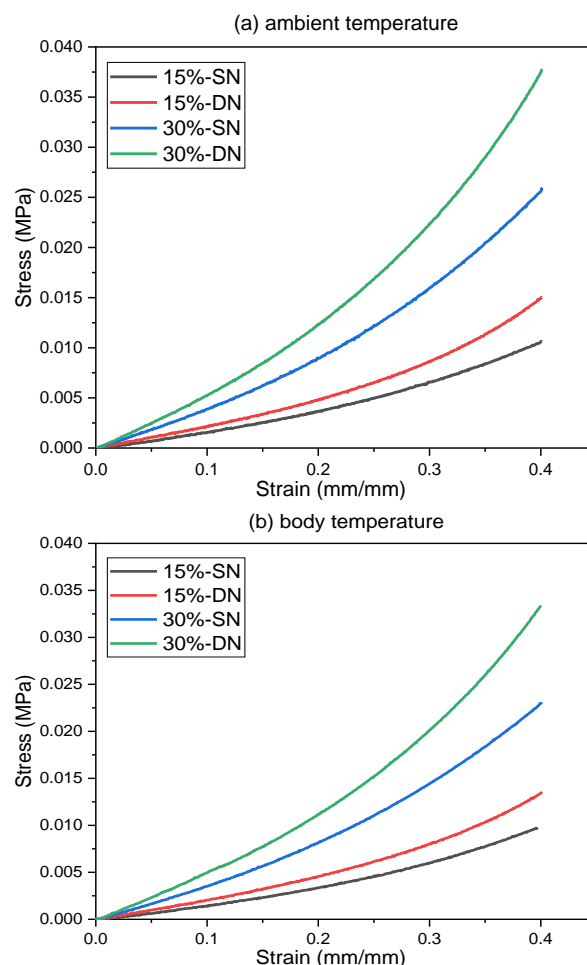


Figure 4. Compressive stress versus strain of PAAm/Alg at (a) ambient and (b) body temperatures.

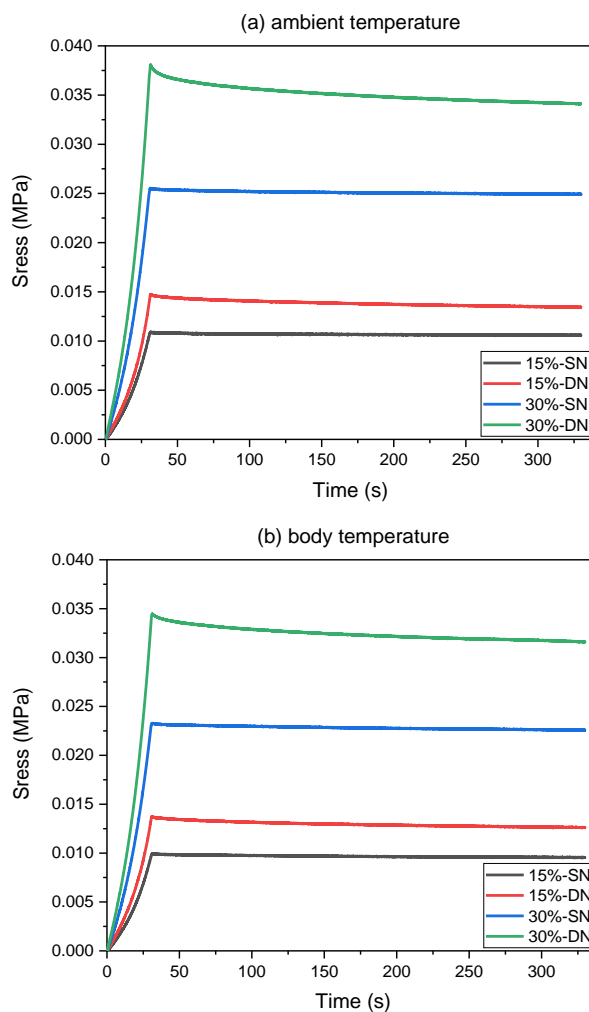
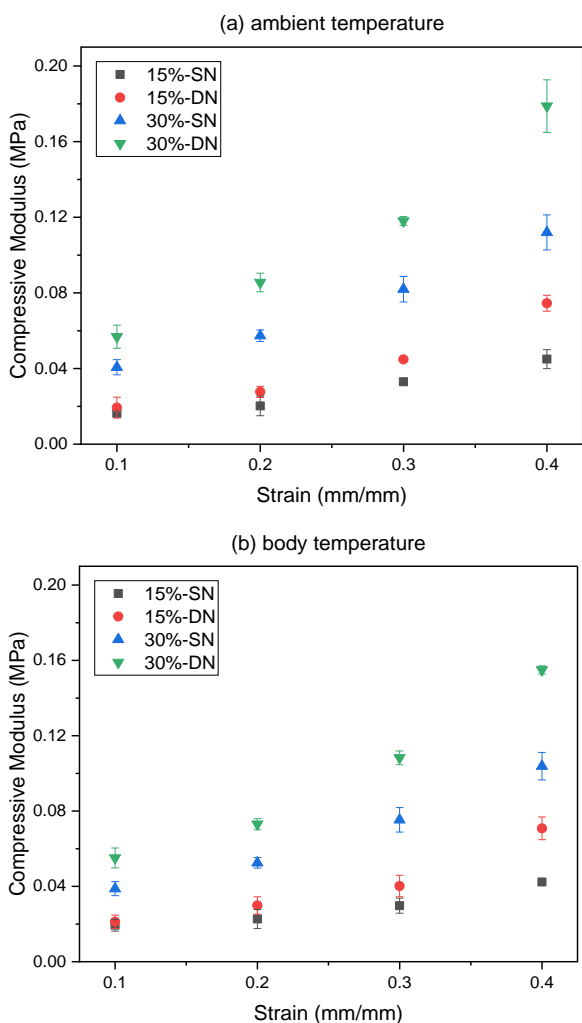


Figure 5. Compressive modulus of PAAm/Alg hydrogels at various strains at (a) ambient and (b) body temperatures.

The stress relaxation behavior of the hydrogels was investigated by holding the strain constant at 0.4 for the duration of 300 s. DN hydrogels possessed a higher stress relaxation rate (8.4 – 10.4%) compared to SN hydrogels (2.5 – 4.1%) (Table 4). This behavior has been attributed to the fluid flow and viscoelasticity of the respective matrix (Chaudhuri *et al.* 2020).

Figure 6. Stress relaxation versus time of PAAm/Alg compressed at a strain of 0.4 at (a) ambient and (b) body temperatures.

Table 4. Stress reduction rate of PAAm/Alg hydrogels.

Hydrogel	Test temp.	Peak compress. moduli (MPa)	Equil. compress. moduli (MPa)	Stress reduct. rate (%)
15%-SN	RT	0.0109	0.0106	3.0
	37°C	0.0100	0.0096	4.1
15%-DN	RT	0.0148	0.0134	9.0
	37°C	0.0137	0.0126	8.2
30%-SN	RT	0.0255	0.0249	2.5
	37°C	0.0233	0.0226	3.0
30%-DN	RT	0.0381	0.0341	10.4
	37°C	0.0345	0.0316	8.4

3.3 Hydrogel swelling

The water absorption capacity of the investigated PAAm/Alg hydrogels is revealed in Figure 7. The equilibrium swelling ratio of the hydrogels was determined over a time period of 2 days. 30% SN and 30% DN hydrogels exhibited a swelling degree of about 13 (g/g) whilst 15% SN and 15% DN hydrogels were about of 10 (g/g). This difference in swelling degree could be attributed to the greater pore size found in lower concentration hydrogels, which allows water to diffuse more easily through its structure.

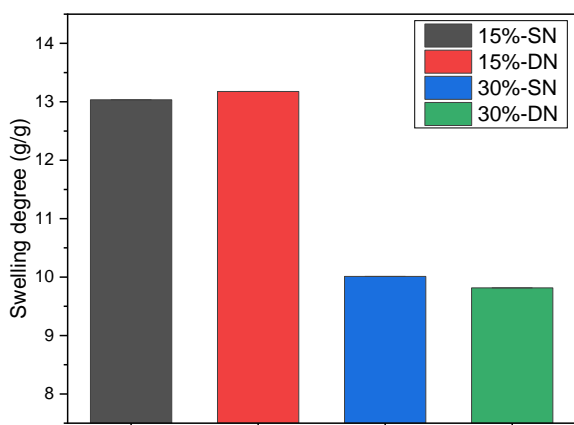


Figure 7. Swelling behavior of PAAm/Alg immersed in PBS (pH 7.4) at 37.0 ± 0.1 °C for 2 days.

4. Conclusion

In this work, various PAAm/Alg blend hydrogels were synthesized and tested for tribological and mechanical properties. The mechanical properties of the hybrid hydrogel synthesized in this study have better mechanical properties than the structure in which each hydrogel is used individually and synthesized (Yang et al. 2013). The best performing hydrogel in terms of compressive moduli as well as low friction coefficient and wear track area, was hydrogel 30%-DN –which consisted of an acrylamide concentration of 30% and a double network structure. The elastic properties of the synthesized hydrogels was found to be similar to native articular cartilage (Guo et al. 2014). The compression behaviour of the 30 %DN hydrogel was found to be similar to that of the PEG hydrogels (Nguyen et al. 2012). The COF obtained for this sample at an applied load of 5 N was 0.01 which is lower than

PAAm-Alg included hydrogel (Liao et al. 2013) and very comparable to that of the native articular cartilage (Kanca et al. 2018). Thus, amongst the synthesized and investigated hydrogels, 30%-DN has the highest potential to be applied as a substitute to articular cartilage, with the aim of restoring the functional properties that are facilitated by the articular cartilage. It is recommended that further in-vitro pre-clinical studies that implant 30%-DN in animal joints are conducted to provide further information about the mechanical and tribological suitability of this synthesized hydrogel.

5. References

- Al-sabah, A., Burnell, S. E. A., Simoes, I. N., Jessop, Z., Blain, E., & Whitaker, I. S. (2019). Structural and mechanical characterization of crosslinked and sterilised nanocellulose-based hydrogels for cartilage tissue engineering. *Carbohydrate Polymers*, **212**, 242–251.
- Aswathy, S. H., Narendrakumar, U., & Manjubala, I. (2020). Commercial hydrogels for biomedical applications. *Heliyon*, **6(4)**, e03719.
- Basu, P., Kumar, U. N., & Manjubala, I. (2017). Wound healing materials – a perspective for skin tissue engineering. *Current Science*, **112(12)**, 2392-2404.
- Beddoes, C. M., Whitehouse, M. R., Briscoe, W. H., & Su, B. (2016). Hydrogels as a replacement material for damaged articular hyaline cartilage. *Materials*, **9(6)**, 443.
- Bialik-Was, K., Królicka, E., & Malina, D. (2021). Impact of the type of crosslinking agents on the properties of modified sodium alginate/poly(vinyl alcohol) hydrogels. *Molecules*, **26(8)**, 2381.
- Carnt, N., Wu, Y., & Stapleton, F. (2010). Contact Lenses. *Encyclopedia of the Eye*, 377–382.
- Chaudhuri, O., Cooper-White, J., Janmey, P. A., Mooney, D. J., & Shenoy, V. B. (2020). Effects of extracellular matrix viscoelasticity on cellular behaviour. *Nature*, **584(7822)**, 535-546.
- Craciun, A. M., Tartau, L. M., Pinteala, M., & Marin, L. (2018). Nitrosalicyl-imine-chitosan hydrogels based drug delivery systems for long term sustained release in local therapy. *Journal of Colloid And Interface Science*, **536**, 196-207.
- Darnell, M. C., Sun, J. Y., Mehta, M., Johnson, C., Arany, P.

- R., Suo, Z., & Mooney, D. J. (2013). Performance and biocompatibility of extremely tough alginate/polyacrylamide hydrogels. *Biomaterials*, **34**(33), 8042–8048.
- Dashtdar, H., Raman, M., Azlina, M., & Abbas, A. (2013). PVA-chitosan composite hydrogel versus alginate beads as a potential mesenchymal stem cell carrier for the treatment of focal cartilage defects. *Knee Surgery, Sports Traumatology, Arthroscopy*, **23**(5), 1368–1377.
- Davis, S., Roldo, M., Blunn, G., Tozzi, G., & Roncada, T. (2021). Influence of the mechanical environment on the regeneration of osteochondral defects. *Frontiers in Bioengineering and Biotechnology*, **10**.
- Dragan, E. S. (2014). Design and applications of interpenetrating polymer network hydrogels . A review. *Chemical Engineering Journal*, **243**, 572–590.
- Duarte Campos, D. F., Drescher, W., Rath, B., Tingart, M., & Fischer, H. (2012). Supporting biomaterials for articular cartilage repair. *Cartilage*, **3**(3), 205–221.
- Goldring, M. B., & Goldring, S. R. (2007). Osteoarthritis. *Journal of Cellular Physiology*, **213**, 626–634.
- Grad, S., Kupcsik, L., Gorna, K., Gogolewski, S., & Alini, M. (2003). The use of biodegradable polyurethane scaffolds for cartilage tissue engineering: Potential and limitations. *Biomaterials*, **24**(28), 5163–5171.
- Guo, P., Yuan, Y., & Chi, F. (2014). Biomimetic alginate/polyacrylamide porous scaffold supports human mesenchymal stem cell proliferation and chondrogenesis. *Materials Science and Engineering C*, **42**, 622–628.
- Hoffman, A. S. (2012). Hydrogels for biomedical applications. *Advanced Drug Delivery Reviews*, **64**, 18–23.
- Jang, J., Lee, J., Seol, Y., Hun, Y., & Cho, D. (2013). Improving mechanical properties of alginate hydrogel by reinforcement with ethanol treated polycaprolactone nanofibers. *Composites Part B*, **45**(1), 1216–1221.
- Kabiri, K., Mirzadeh, H., & Zohuriaan-Mehr, M. J. (2008). Undesirable effects of heating on hydrogels. In *Journal of Applied Polymer Science*, **110**(6), 3420–3430).
- Kanca, Y., Milner, P., Dini, D., & Amis, A. A. (2018). Tribological evaluation of biomedical polycarbonate urethanes against articular cartilage. *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*, **82**, 394–402.
- Li, J., Chen, G., Xu, X., Abdou, P., Jiang, Q., Shi, D., & Gu, Z. (2019). Advances of injectable hydrogel-based scaffolds for cartilage regeneration. *Regenerative Biomaterials*, **6**(3), 129–140.
- Li, Y., Rodrigues, J., & Tomás, H. (2012). Injectable and biodegradable hydrogels : gelation, biodegradation and biomedical applications. *Chemical Society Reviews*, **41**(6), 2193–2221.
- Liao, I. C., Moutos, F. T., Estes, B. T., Zhao, X., & Guilak, F. (2013). Composite three-dimensional woven scaffolds with interpenetrating network hydrogels to create functional synthetic articular cartilage. *Advanced Functional Materials*, **23**(47), 5833–5839.
- Liu, S. Q., Tian, Q., Hedrick, J. L., Po Hui, J. H., Rachel Ee, P. L., & Yang, Y. Y. (2010). Biomimetic hydrogels for chondrogenic differentiation of human mesenchymal stem cells to neocartilage. *Biomaterials*, **31**(28), 7298–7307.
- Mehrali, M., Thakur, A., Pennisi, C. P., & Talebian, S. (2017). Nanoreinforced hydrogels for tissue engineering : biomaterials that are compatible with load-bearing and electroactive tissues. *Advanced Materials*, **29**(8), 1603612.
- Mostakhdemin, M., Nand, A., & Ramezani, M. (2021). Articular and artificial cartilage, characteristics, properties and testing approaches—a review. In *Polymers*, **13**(12), 2000.
- Mow, V. C., Ratcliffe, A., & Robin Poole, A. (1992). Cartilage and diarthrodial joints as paradigms for hierarchical materials and structures. *Biomaterials*, **13**(2), 67–97.
- Nguyen, Q. T., Hwang, Y., Chen, A. C., Varghese, S., & Sah, R. L. (2012). Biomaterials Cartilage-like mechanical properties of poly(ethylene glycol)-diacrylate hydrogels. *Biomaterials*, **33**(28), 6682–6690.
- Parente, M. E., Andrade, A. O., Ares, G., Russo, F., & Jimenez-Kairuz, A. (2015). Bioadhesive hydrogels for cosmetic applications. *International Journal of Cosmetic Science*, **37**(5), 511–518.
- Park, A. H., Lee, H. J., An, H., & Lee, Y. (2017). Alginate hydrogels modified with low molecular weight hyaluronate for cartilage regeneration. *Carbohydrate Polymers*, **162**, 100–107.
- Peppas, N. A., Bures, P., Leobandung, W., & Ichikawa, H. (2000). Hydrogels in pharmaceutical formulations. *European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics*, **50**(1), 27–46.

- Pourjavadi, A., Tavakolizadeh, M., Hosseini, S. H., Rabiee, N., & Mojtaba, B. (2020). Highly stretchable, self adhesive, and self-healable double network hydrogel based on alginate/polyacrylamide with tunable mechanical properties. *Journal of Polymer Science*, **58(15)**, 2062–2073.
- Sakai, N., Yarimitsu, S., Sawae, Y., Komori, M., & Murakami, T. (2018). Transitional behaviour between biphasic lubrication and soft elastohydrodynamic lubrication of poly(vinyl alcohol) hydrogel using microelectromechanical system pressure sensor. *Biosurface and Biotribology*, **4(1)**, 24–33.
- Scholten, P. M., Ng, K. W., Joh, K., Serino, L. P., Warren, R. F., Torzilli, P. A., & Maher, S. A. (2011). A semi-degradable composite scaffold for articular cartilage defects. *Journal of Biomedical Materials Research - Part A*, **97(1)**, 8–15.
- Scholz, B., Kinzelmann, C., Benz, K., Mollenhauer, J., Wurst, H., & Schlosshauer, B. (2010). Suppression of adverse angiogenesis in an albumin-based hydrogel for articular cartilage and intervertebral disc regeneration. *European Cells and Materials*, **20**, 24–37.
- Sun, J., Zhao, X., Illeperuma, W. R. K., Chaudhuri, O., Oh, K. H., Mooney, D. J., Vlassak, J. J., & Suo, Z. (2012). Highly stretchable and tough hydrogels. *Nature*, **489(7414)**, 133–136.
- Strengthening alginate/polyacrylamide hydrogels using various multivalent cations. *ACS Applied Materials and Interfaces*, **5(21)**, 10418–10422.
- Tamer, T. M. (2013). Hyaluronan and synovial joint: function, distribution and healing. *Interdisciplinary Toxicology*, **6(3)**, 111–125.
- Xiao, Y., Friis, E. A., Gehrke, S. H., & Detamore, M. S. (2013). Mechanical testing of hydrogels in cartilage tissue engineering: beyond the compressive modulus. In *Tissue Engineering - Part B: Reviews*. **19(5)**, 403–412.
- Yang, C. H., Wang, M. X., Haider, H., Yang, J. H., Sun, J. Y., Chen, Y. M., Zhou, J., & Suo, Z. (2013). Doi: 10.1021/am403966x
- Yang, C., Wang, M., Haider, H., & Yang, J. (2013). Correction to strengthening alginate/polyacrylamide hydrogels using various multivalent cations. *Applied Materials & Interfaces*, **52(4)**, 13484.
- Yue, Y., Wang, X., Wu, Q., & Han, J. (2019). Assembly of Polyacrylamide-Sodium alginate-based organic-inorganic hydrogel with mechanical and adsorption properties. *Polymers*, **11(8)**, 1239.
- Zaragoza, J., Chang, A., & Asuri, P. (2017). Effect of crosslinker length on the elastic and compression modulus of poly (acrylamide) nanocomposite hydrogels. *Journal of Physics: Conference Series*, **790**, 012037.
- Zhu, D., Wang, H., Trinh, P., Heilshorn, S. C., & Yang, F. (2017). Biomaterials Elastin-like protein-hyaluronic acid (ELP-HA) hydrogels with decoupled mechanical and biochemical cues for cartilage regeneration. *Biomaterials*, **127**, 132–140.