



JIENS

Journal of Innovative Engineering and Natural Science

Yenilikçi Mühendislik ve Doğa Bilimleri Dergisi



**JOURNAL OF INNOVATIVE ENGINEERING
AND NATURAL SCIENCE**

**YENİLİKÇİ MÜHENDİSLİK VE DOĞA BİLİMLERİ
DERGİSİ**

e-ISSN: 2791-7630

Yalova – Turkey

<i>Year / Yıl</i>	<i>Volume / Cilt</i>	<i>Issue / Sayı</i>
2021	1	1



JIENS

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

Journal Cover Design / Dergi Kapak Tasarımı: İdris Karagöz

Journal Cover Artwork / Dergi Kapak Resmi: Fatma Aleyna Ceylan



Journal of Innovative Engineering and Natural Science

(Yenilikçi Mühendislik ve Doğa Bilimleri Dergisi)

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



Product Information / Ürün Bilgisi

Publisher <i>Yayıncı</i>	İdris Karagöz
Owner <i>Sahibi</i>	İdris Karagöz
Editor-in-Chief <i>Baş Editör</i>	İdris Karagöz
Publishing Manager <i>Sorumlu Yazı İşleri Müdürü</i>	İdris Karagöz
e-ISSN Number <i>e-ISSN Numarası</i>	2791-7630
Web Page <i>Web Sayfası</i>	https://jiens.org
Date of Online Publication <i>Online Basım Tarihi</i>	30.07.2021
Language <i>Dili</i>	English / Turkish <i>İngilizce / Türkçe</i>
Frequency <i>Yayın Aralığı</i>	Published two times in a year Yılda iki kere yayınlanır
Type of Publication <i>Yayın Türü</i>	Periodical Sürelî yayın
Abstracted and indexed in <i>Tarandığı ve Özetlendiği Dizinler</i>	
Telephone <i>Telefon</i>	+90 (226) 815 55 53
Fax <i>Faks</i>	+90 (226) 815 54 00
E-mail <i>E-posta</i>	jiens@jiens.org
Correspondence Address <i>Yazışma Adresi</i>	Yalova University Faculty of Engineering, Yalova University Central Campus, On the Çınarcık Road 77200 Yalova, Turkey <i>Yalova Üniversitesi Mühendislik Fakültesi, Yalova Üniversitesi Merkez Yerleşkesi, Çınarcık Yolu Üzeri 77200 Yalova, Türkiye</i>



Journal of Innovative Engineering and Natural Science

(Yenilikçi Mühendislik ve Doğa Bilimleri Dergisi)

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



Editor-in-Chief Baş Editör

İdris Karaagöz

Associate Editors Yardımcı Editörler

Julide Hızal Yücesoy, Yalova University, Turkey
Yahya Bozkurt, Marmara University, Turkey
Ayşe Bedeloğlu, Bursa Technical University, Turkey
Khalid Zaki Elwakeel, Port Said University, Egypt
Pelin Baran, Yalova University, Turkey
Ilda Kazani, Polytechnic University of Tirana, Albania
Mesut Yılmazoğlu, Yalova University, Turkey
Mandana Adeli, Iran University of Science and Technology, Iranian
Mehmet Buğdaycı, Yalova University, Turkey
Şeyda Korkmaz, Yalova University, Turkey
Özlem Tuna, Yalova University, Turkey

Editorial Board Alan Editörleri ve Yayın Kurulu

Zakaria Boumerzoug, University of Biskra, Algeria
Gürel Çam, İskenderun Technical University, Turkey
Kulathuier Seshan, University of Twente, Netherlands
Edin Dolićanin, State University of Novi Pazar, Serbia
Levan Chkhartishvili, Georgian Technical University, Georgia
Emel Taban, Kocaeli University, Turkey
Sinan Şen, Yalova University, Turkey
Uğur Öz Saraç, Sakarya University of Applied Sciences, Turkey
Mehmet Özgür Seydibeyoğlu, İzmir Katip Çelebi University, Turkey
İsmail Gökhan Temel, Yalova University, Turkey
Erol Erçağ, Tekirdağ Namık Kemal University, Turkey
Salih Yazıcıoğlu, Gazi University, Turkey
Melda Altıkatoğlu Yapaöz, Yıldız Technical University, Turkey
Kadriye Tuzlakoğlu, Yalova University, Turkey
Ayşe Erçağ, İstanbul University-Cerrahpaşa, Turkey
Figen Beyhan, Gazi University, Turkey
Naci Genç, Yalova University, Turkey
Eyüp Debik, Yıldız Technical University, Turkey
Barbaros Nalbantoğlu, Yıldız Technical University, Turkey
Mustafa Yavuz, Süleyman Demirel University, Turkey
Ilda Kazani, Polytechnic University of Tirana, Albania

Editorial Board
*Alan Editörleri ve
Yayın Kurulu*

Oğuzhan Gündüz, Marmara University, Turkey
Stanislav Roshchupkin, Sevastopol State University, Sevastopol
Müge Balkaya, İstanbul Technical University, Turkey
Mustafa Çakır, Marmara University, Turkey
Halil İbrahim Kurt, Gaziantep University, Turkey
İsrafil Küçük, Gebze Technical University, Turkey
Mehmet Büyükyıldız, Bursa Technical University, Turkey
Yeşim Müge Şahin, Arel University, Turkey
İlyas Kartal, Marmara University, Turkey
Mahmut Yıldız, Gebze Technical University, Turkey
Turgut Ak, National Defence University, Turkey
Mustafa Gürbüz, Ağrı İbrahim Çeçen University, Turkey
Gökhan Açıık, Piri Reis University, Turkey
Mehmet Berat Taşkın, University of Würzburg, Germany
Mandana Adeli, Iran University of Science and Technology, Iranian
Mehmet Arif Kaya, Yalova University, Turkey
Asst. Prof. Dr. Mithat Çelebi, Yalova University, Turkey
Ayça Bal, İstinye University, Turkey
Fuat Kosanoğlu, Yalova University, Turkey
Mehmet Ertem, American University of Sharjah, United Arab Emirates
Tai-Cheng Chen, Institute of Nuclear Energy Research, Taiwan
Ozan Toprakçı, Yalova University, Turkey
Levent Öncel, Sinop University, Turkey
Murat Alkan, Dokuz Eylül University, Turkey
Ömer Yunus Gümüş, Bursa Technical University, Turkey
Abdussamet Subaşı, İstanbul Technical University, Turkey
Alperen Bal, Yalova University, Turkey
Raheem Al-Sabur, University of Basrah, Iraq

Advisory Board
Danışma Kurulu

Serdar Salman, National Defence University, Turkey
Fehim Fındık, Sakarya University of Applied Sciences, Turkey
Nizamettin Kahraman, Karabük University, Turkey

From the Editors

Journal of Innovative Engineering and Natural Science (JIENS) intends to provide an academic meeting platform for researchers who conduct research in the field of engineering and natural sciences, present possible solutions in line with scientific approach for existing problems in these disciplines and have the request to share their scientific studies in the fastest way possible with academia and industry.

Regarding our vision driven by “academic discipline” and “ethical values”, we are greatly pleased to announce you that the **first issue** of Journal of Innovative Engineering and Natural Sciences (JIENS) has been published. We acknowledge our respect and appreciation to people who encourage and support us. Following are some of those whom we shall always thank to their various contributions: our editorial board members, referees and authors who willing to publish their valuable researches in our journal.

By publishing our first issue gained enthusiasm we would like to be one of exclusive journals in national and international areas. We would like you to share your precious studies in the fields of engineering and natural sciences with us for following issues.

Editörden

Yenilikçi Mühendislik ve Doğa Bilimleri Dergisi, kuruluşu itibariyle, mühendislik ve doğa bilimleri alanında araştırmalar yapan, bu disiplinlerde mevcut sorunlara bilimsel yaklaşımlarla çözümler öneren ve bilimsel çalışmalarını akademi ve sektörle hızlı bir şekilde paylaşma ihtiyacı duyan araştırmacılar için akademik bir buluşma alanı sağlamayı amaçlamaktadır.

Bu vizyonla, “akademik disiplin” ve “etik değerler” ilkeleri temelinde, dergimiz Yenilikçi Mühendislik ve Doğa Bilimleri Dergisi'nin (JIENS) **ilk sayısını** sizlere sunmaktan kıvanç ve mutluluk duyuyoruz. Dergimizin ilk sayısında katkıda bulunan, yayın kurulu üyelerimiz, hakemlerimiz ve kıymetli çalışmalarını dergimizde yayınlama tevaccühü gösteren yazarlar başta olmak üzere tüm paydaşlarımıza teşekkür ediyoruz.

Bu disiplin ve hevesle, ulusal ve uluslararası ölçekte seçkin dergiler arasında yer alma hedefimizi yineliyor, mühendislik ve doğa bilimleri alanında hazırladığınız değerli çalışmalarınızı gelecek sayılarımızda da bizlerle paylaşmanızı arzu ediyoruz.

CONTENTS / İÇİNDEKİLER

Original Paper Araştırma Makalesi	Mehmet Buğdaycı Şevket Tahir Çınar Ali Karaca Şeyma Güleç Levent Öncel	1-14	Comparison of magnesiothermic and aluminothermic methods in metallothermic FeMn production and thermodynamic modeling of reduction systems
Original Paper Araştırma Makalesi	Selçuk Yeşiltepe Mustafa Kelami Şeşen	15-24	Hot shortness mechanism and heat treatment of Cu containing carbon steel
Review Paper Derleme Makale	Serkan Başlayıcı	25-32	Hydroxyapatite Coatings on Magnesium Based Biomaterials
Original Paper Araştırma Makalesi	Reyhan Özdoğan Mithat Çelebi	33-40	Preparation of poly(lactic acid) based biocomposites with poly(ethylene glycol) and montmorillonite clay by solvent casting method
Review Paper Derleme Makale	Seda Ataş Bakdemir Yahya Bozkurt Serdar Salman	41-60	Metal dust explosion risk in additive manufacturing and prevention methods
Original Paper Araştırma Makalesi	Jülide Hızal Yücesoy Ferdî Ozan Nergiz Kanmaz Osman Koçal	60-84	Modeling water quality parameters in the surface waters of Samankı and Safran Rivers, Turkey



Metalotermik FeMn üretiminde magnezotermik ve aluminotermik yöntemlerin karşılaştırılması ve redüksiyon sistemlerinin termodinamik modellenmesi

Mehmet Bugdaycı^{a*}, Şevket Tahir Çınar^a, Ali Karaca^a, Şeyma Güleç^a ve Levent Oncel^b

^aYalova Üniversitesi, Kimya Mühendisliği, Yalova Üniversitesi Merkez Kampüs Mühendislik Fakültesi, Yalova/77200, Türkiye.

^bSinop Üniversitesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği, Mimarlık Mühendislik Fakültesi, Sinop/57000, Türkiye.

MAKELE BİLGİSİ

Makale Geçmişi:

Geliş: 1 Mayıs 2021

Düzeltilme: 10 Mayıs 2021

Kabul: 16 Mayıs 2021

Çevrimiçi mevcut

Anahtar Kelimeler:

FeMn

Metalotermik Redüksiyon

Termodinamik Modelleme

Tufal

Geri Dönüşüm

ÖZET

Çelik malzemelerin dökümünde karşılaşılan zorlukların üstesinden gelmek ve mekanik özelliklerini geliştirmek için, ferroalaşım yaygın bir biçimde kullanılan malzemelerdir. Bu malzemeler genel olarak yüksek maliyet ve enerji gereksinimi olan yöntemler ile üretilmektedir. Bu çalışmada bu alaşımlardan biri olan FeMn alternatif bir metot olan metalotermik redüksiyon ile üretilmiştir. Redüksiyon sistemleri FactSage 7.1 programı ile modellenmiştir. Çalışmada demir kaynağı olarak Tufal ve Hematit, Mangan kaynağı olarak da MnO kullanılmıştır. Redüksiyon sistemlerinde indirgeyici olarak Mg ve Al kullanılmıştır. Deneysel çalışmalarda kullanılan Tufal üretilmiş çelik yüzeylerde soğuma esnasında oluşan demir oksitçe zengin yapıdır. Bu malzemenin geri dönüşümü önem arz etmektedir. Bu çalışmada malzeme hammadde olarak değerlendirilerek redüksiyon koşulları incelenmiştir.

2021 JIENS Tüm hakları saklıdır.

Comparison of magnesiothermic and aluminothermic methods in metallothermic FeMn production and thermodynamic modeling of reduction systems

ARTICLE INFO

Article history:

Received 1 May 2021

Received in revised form 10 May 2021

Accepted 16 May 2021

Available online

Keywords:

FeMn

Metallothermic Reduction

Thermodynamic Simulation

Millscale

Recycling

ABSTRACT

Ferrous alloys are widely used materials to overcome the difficulties encountered in casting steel materials and to improve their mechanical properties. These materials are generally produced with methods that require high cost and energy. In this study, FeMn, one of these alloys, was produced by metallothermic reduction, which is an alternative method. The reduction systems are modeled with the FactSage 7.1 program. In the study, Millscale and Hematite were used as a source of iron, and MnO was used as a source of Manganese. Mg and Al are used as reductants in reduction systems. Millscale used in experimental studies is an iron oxide-rich structure formed during cooling on steel surfaces produced. Recycling of this material is important. In this study, the reduction conditions have been investigated by evaluating the material as a raw material.

2021 JIENS All rights reserved.

I. GİRİŞ

Metalurji endüstrisinde, ferroalaşım, refrakterler ve antioksidanlar gibi oksijensiz bileşik içeren birçok malzeme kullanılmaktadır. Ferromanganez bu alaşımlardan biri olup; %78 oranında mangan içerir ve demir-çelik sanayinde kullanılır. Mangan elementi; demir bazlı alaşımlarda sertlik, tokluk, aşınma direnci ve

*Sorumlu yazar. Tel.: +90-535-695-72-68; e-mail: mehmet.bugdayci@yalova.edu.tr

mukavemet gibi özellikleri attırdığı için ve antioksidan özelliklerinden dolayı çelik üretimi için oldukça önemlidir. Ayrıca; alüminyumla alaşımlandırılmış formunun, korozyon direnci oldukça yüksektir. Dünyada demir-çelik sanayinde; üretilen manganezin %90-95'i ferromanganez ve ferrosilikomanganez olarak kullanılmaktadır. Ayrıca Türkiye'de de çelik üretilirken bu manganez alaşımlarından faydalanılmaktadır [1-3].

Ferromanganez, genel olarak yüksek fırınlarda veya elektrik ark ocaklarında MnO'in indirgenmesiyle üretilirken; bu yöntem ek olarak endüstriyel bazda kullanılması için metalotermik redüksiyon yöntemiyle retim koşulları da araştırılmaktadır [4]. Ferroalyajlar ve intermetalik bileşikler ile birlikte çok çeşitli metaller ve alaşımlar üretmek için kullanılan bu yöntemin tercih edilmesi ve incelenmesindeki önemli faktörler; kısa işlem süresi ve yüksek saflıkta karbon içermeyen ürün elde edilebilme olanağıdır [5-7].

Ayrıca manganez (Mn) içeren demir alaşımlı dökümde, şarjdaki Mn miktarı %20'yi aştığında eriyik çok viskoz bir yapıya dönüşür. Metal akışındaki zorluk nedeniyle malzemenin dökümü çok zordur. Ayrıca kalıpta dökülen malzemenin katılaşma aşaması da oldukça sorundur. Metalden yeterli akışkanlık elde edilemediği için, kalıp hızla bozulmalı ve numune çabuk soğutulmalıdır [4, 8-11]

Tüm bu sorunlar göz önüne alındığında sıvı demir banyosuna FeMn olarak Mn eklenmesi işlemi çok daha kolay hale getirecektir. Çünkü çeliğin sıvı fazında malzeme benzer yoğunlukta olacak ve istenilen bileşim kolaylıkla elde edilecektir. Viskoziteyi artırmadan döküm yapmak, yukarıda bahsedilen sorunları önleyecektir [12-15].

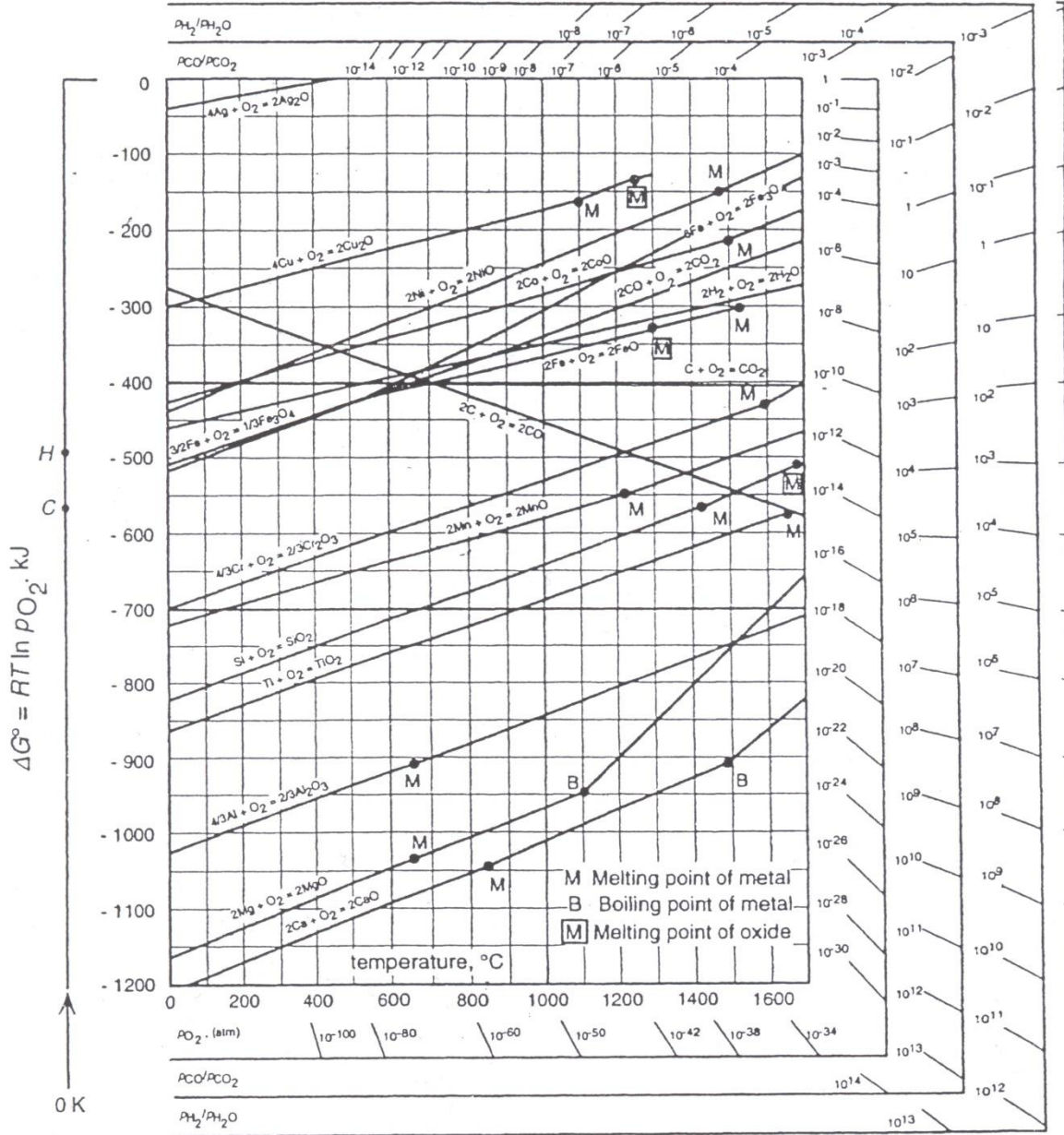
Metalotermik redüksiyon yöntemi, kendi enerjisini kendi üreten, basit bir proses olması açısından avantajlı bir yöntem. Bu yöntemin en büyük dezavantajı pahalı redüktan gereksinimidir. Fakat metalotermik redüksiyon yönteminin geliştirilmesiyle birlikte ham madde olarak metalürjistlerin kendi ürettiği; büyük ölçüde demir alaşımları, intermetalik alaşımların kullanılması, yüksek saflıkta başlangıç tozları yerine ucuz/kolay erişilebilir ferroalaşımlar kullanılması metalotermik redüksiyon yöntemiyle üretimi, avantajlı bir pozisyona sokmaktadır. Metalotermik redüksiyon yöntemi direkt olarak reaksiyona giren malzemelerin öz ısısına bağlı olup, proses ekzotermik karakterde gerçekleşmektedir. Proseste reaktan olarak oksitli metal tozları kullanılırken, redükleyici olarak Al-Mg-Si gibi metaller kullanılır [16-19].

Bu çalışmada oksitli demir kaynağı olarak tufal ve hematit kullanılmıştır. Tufal; üretilmiş çelik ürünlerin soğutulması esnasında yüzeyde oluşan metal oksitlerin karışımından oluşan atık bir malzeme olmasına rağmen, yüksek demir içeriğine sahip olması, onu demir kaynağı olarak kullanılabilmesi için olanak sağlar. Dünyada atık olarak meydana gelen tufal miktarının yıllık 13,5 milyon ton gibi büyük bir miktarda olması, geri dönüşüm yapılmasının gerekli olduğunu ortaya koymaktadır. Bu süreçte hammadde olarak tufalin kullanılması geri dönüşüm için alternatif bir kaynak sunmaktadır. Bunun yanı sıra metalotermik redüksiyon tekniğinin kullanımı ekonomik açıdan basit ve uygulaması kolay bir yöntem olması itibariyle konuya özgün değer katmaktadır [5], [11, 20-23]. Bu çalışma kapsamında, çeliğin dökümü sırasında ortaya çıkan tufalin metalotermik redüksiyon yöntemi ile farklı metaller kullanarak indirgenmesi sonucu ferromanganez üretimi gerçekleştirilmesi amaçlanmıştır.

II. DENEYSEL METOT

Deneysel çalışmalarda yöntem olarak metalotermik redüksiyon tekniği kullanılmıştır. Bu yöntemde metal oksitten oluşan yapı, oksijen afinitesi daha yüksek olan metalik bir malzeme ile reaksiyona sokularak indirgenir.

Bahsi geçen yöntemde hangi malzemenin oksijen afinitesinin daha yüksek olduğu oksitlerin Ellingham diyagramına bakılarak belirlenir. Ellingham diyagramına göre aşağıda olan malzemelerin ΔG değerleri daha negatiftir. Dolayısıyla reaksiyonlar ekzotermik karakterde gerçekleşir. Bu da reaksiyonun tetiklenmesi ile ilave bir enerji gerektirmeden kendi kendine ilerleyebilecek bir mahiyette olduğunu göstermektedir. Oksitlerin Ellingham diyagramı Şekil 1'de gösterilmiştir. Buna göre diyagramın en altında Al, Si, Mg ve Ca'nın olduğu, dolayısıyla bu malzemeler ile bütün oksitli yapıların redüklenebileceği görülmektedir.



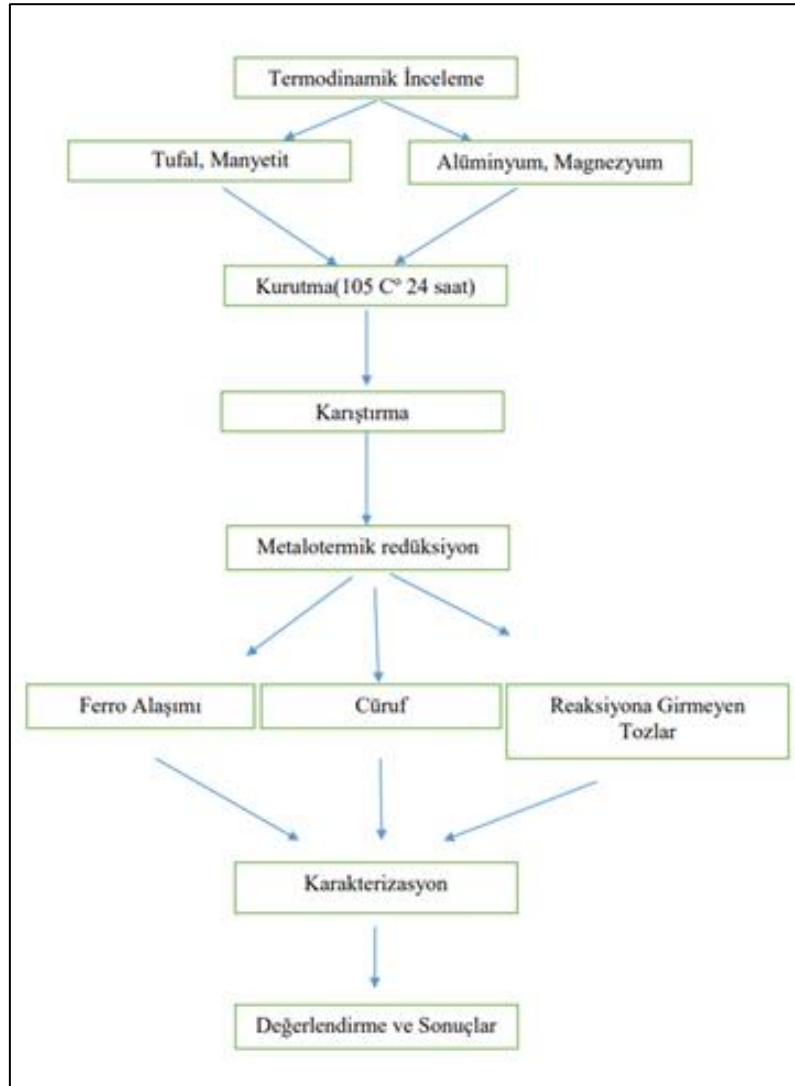
Şekil 1. Oksitlerin ellingham diyagramı[24]

Ellingham diyagramına göre demir oksitli yapıların ΔG değerinin -500kJ, MnO'nun ise -720kJ seviyesinde olduğu görülmektedir. Alüminyum ve magnezyum için ΔG değerleri sırasıyla -1020kJ ve -1160kJ olarak

görülmektedir. Dolayısıyla Tufal, hematit ve manganezoksit bu malzemeler ile rahatlıkla redüklenebilecek konumdadır.

Deneysel çalışmalarda ilk olarak redüksiyon sistemleri termodinamik olarak modellenmiş sorasında, elde edilen bulgulara göre deneyler tasarlanmıştır. Tufal, Hematit ve MnO yapılarını redükleyebilecek Al ve Mg miktarları %100 stokiometrik oran olarak belirlenmiş, sonrasında %5'lik aralıklar ile bu oran %100'den %115'e kadar değiştirilmiştir.

Metalotermik redüksiyon genellikle oluşturulan karışımın yüzeyine direnç teli, elektrik veya lazer gibi ısı akışı sağlayan tetikleyiciler kullanılarak başlatılır. Reaksiyon tetiklendikten sonra enerji ihtiyacı olmadan kendiliğinden ilerlemektedir ve ısınma süresi tutuşma süresine kıyasla daha kısadır. Reaksiyonun gerçekleştiği ilk katmanda oluşan ısı bir sonraki katmana verilerek devamlılık sağlanır ve reaksiyona girmeyen kısmın kalmaması hedeflenir. Böylece bir taraftan ürün(metal) oluşurken diğer taraftan reaksiyon devam eder. Reaksiyon hızının yüksek olması ise daha ekonomik ve verimli bir üretim imkânı sağlar. Bu reaksiyonların gerçekleşebilmesi için; yüksek aktivasyon enerjisi ve çok yüksek derecede ısı üretimi gerekir. Ferro mangan üretimindeki aşamalar, akış şeması Şekil 2'de verilmiştir.



Şekil 2. Metalotermik redüksiyon yöntemi akış şeması

2.1 Malzemeler ve Hazırlama Teknikleri

Ferromanganez üretimi için gerçekleştirilen çalışmalarda, demir kaynağı olarak Tufal ve hematit, manganez kaynağı olarak manganez oksit kullanılmıştır. Bahsi geçen numunelerden tufalin Mg ile redüksiyon şartları incelenirken, hematit Al ile indirgenmiştir. Tufal titrasyon yöntemi ile karakterize edilerek %70.91 oranında demirli yapılardan oluştuğu belirlenmiştir. Tufaldeki demir dağılımı Fe^0 , Fe^{+2} ve Fe^{+3} yapılarından oluşmaktadır. Oksitli manganez kaynağı olarak 1344-43-0 CAS numaralı malzeme kullanılmıştır. Redükthan olarak kullanılan alüminyumun kimyasal analizi Tablo 1’de verilmiştir, diğer redükthan magnezyum ise %99.7 safiyette ve 55 μm boyutundadır. Deneylerde kullanılan tufal Şekil 3’te gösterilmiştir. Şekil 3’te görülen tufal öğütülerek ortalama tane boyutu 100 mikrona getirilmiştir.

Tablo 1. Alüminyum AAS Sonuçları

Hammadde	Fe, %	Cr, %	Ni, %	Zn, %	Mn, %	Mg, %	Al, %	Mo, %	Si, %
Al	0,028	0,29	0,004	0,56	0,45	4,65	denge	eser	0,12



Şekil 3. Tufal görünüm

2.1.1. Malzemelerin karakterizasyonu

Alaşımın kimyasal bileşimini belirlemek için Thermoscientific Qualitative XL2 artı model XRF kullanılmıştır. Hammadde analizleri (AAS, Perkin Elmer Analyst 800) kimyasal analiz ve atomik absorpsiyon spektrometresi kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Numuneler Turbula mikserde karıştırılmış, Nsmart™ EN 032N - EN 055N - EN 120N ETUV’ de kurutulmuştur. Schimatzu marka 2 digit hassasiyetli terazide tartım işlemleri yapılmış, Yamer marka optik mikroskopta makro yapılar incelenmiştir. Elde edilen indirgeme cürufunun karakterizasyonu için XRD (X-ışını kırınım spektrometrisi, PANalytical PW3040 / 60) kullanılmıştır. Çözümlemeler Expert Highscore programı ile yapılmıştır. Termodinamik benzetim çalışmaları FactSage 7.1 programı ile gerçekleştirilmiştir.

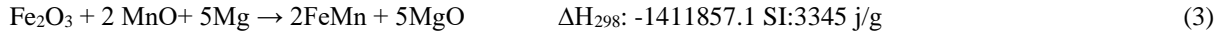
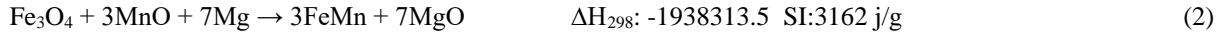
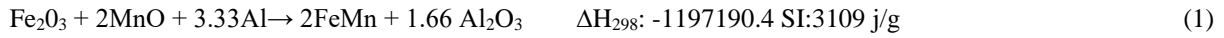
III. BULGULAR VE TARTIŞMA

FeMn üretimi için yapılan çalışmalarda hematit alüminyum ile Tufal ise magnezyum ile redüklenerek, bulgular kıyaslanmıştır. Oksitli yapıları redükleyebilecek Al ve Mg miktarı %100 stokiometrik oran olarak

belirlendikten sonra değişen redüktan stokiyometrilinde karışımlar hazırlanmıştır. Hazırlanan karışım içerikleri Tablo 2’de gösterilmiştir.

Tablo 2. Hazırlanan karışım içerikleri			
Hematit, gr	Al, gr	MnO, gr	Stok.%
	6.077		100
	6.381		105
15,08	6.685	3.842	110
	6.988		115
Tufal, gr	Mg, gr	MnO, gr	Stok.%
	7.34		100
	7.71		105
12.2	8.08	5.43	110
	8.44		115

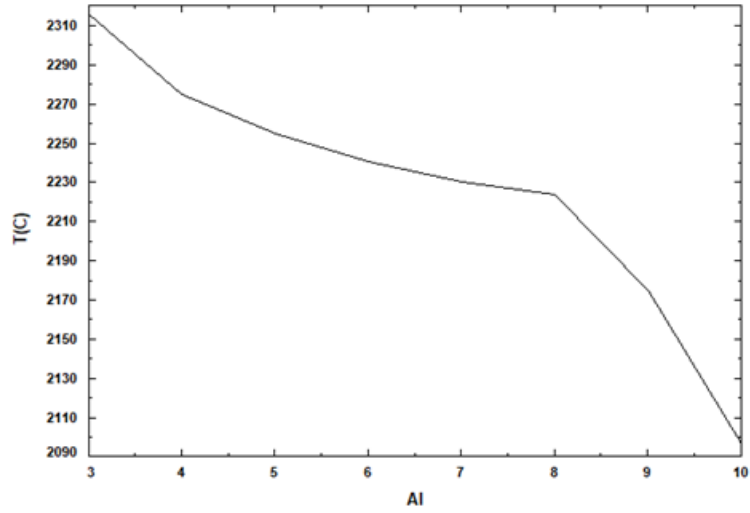
Deneysel çalışmalara ilk olarak termodinamik modelleme çalışmaları ile başlanmış. FactSage programının reaction modülünden faydalanılarak reaksiyon entalpileri, buradan hareketle spesifik ısı (SI) değerleri hesaplanmıştır. Spesifik ısı ΔH_{298} değerinin, ürünlerin molar ağırlık toplamına bölünmesi ile belirlenmiştir.



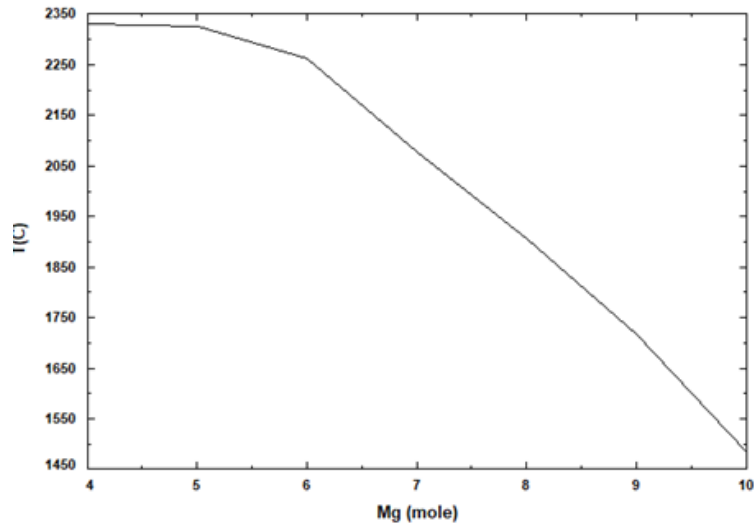
Hematitin aluminotermik redüksiyonu Eşitlik 1’e göre ilerlerken, tufalin magnezotermik reaksiyonu Eşitlik 2 ve 3’e göre ilerlemektedir. Eşitlik 1’de görülen SI değerinin 3109 j/g’lık değerle 2250-4500 aralığında kaldığı ve reaksiyonun, problemsiz bir biçimde ilerleyeceği öngörülmektedir. Ancak magnezotermik üretim koşullarında iki reaktanın yüksek Mg gereksinimi bir araya geldiğinde 4500 j/g değerini aşabilecek durumda görülmektedir.

Reaksiyonların spesifik ısı değerlerinin yanı sıra adyabatik sıcaklıkları ve muhtemel fazları aynı programın equilibrium moduyla incelenmiştir. Hematitin Tad sıcaklık değişimi artan Al stokiyometrisine göre Şekil 4’te verilmiştir.

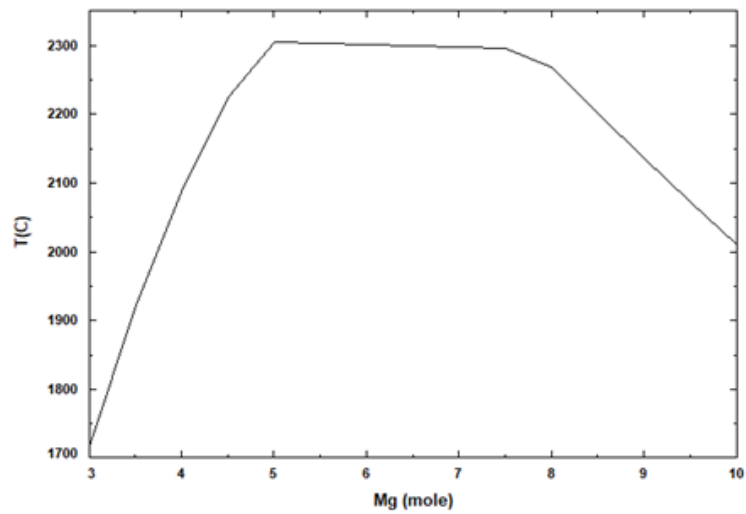
Şekil 4’e göre 3 mol alüminyum ilavesi ile sistemin adyabatik sıcaklığı 2315 °C’ye çıkarken, sonraki miktarlarda düşüş göstermiştir. Ancak bu sıcaklık 1527 °C’den büyük olduğu için redüksiyon sisteminin sorunsuz bir biçimde ilerleyebileceği görülmüştür. Hematitin Al ile indirgenmesindeki adyabatik koşullar belirlendikten sonra tufalin artan Mg stokiyometrisi ile redüksiyon koşulları incelenmiş, bulgular Şekil 5 (a) ve (b)’ de gösterilmiştir.



Şekil 4. Hematit, Manganez oksit sisteminin artan Al stokiyometrisi ile T_{ad} değişimi



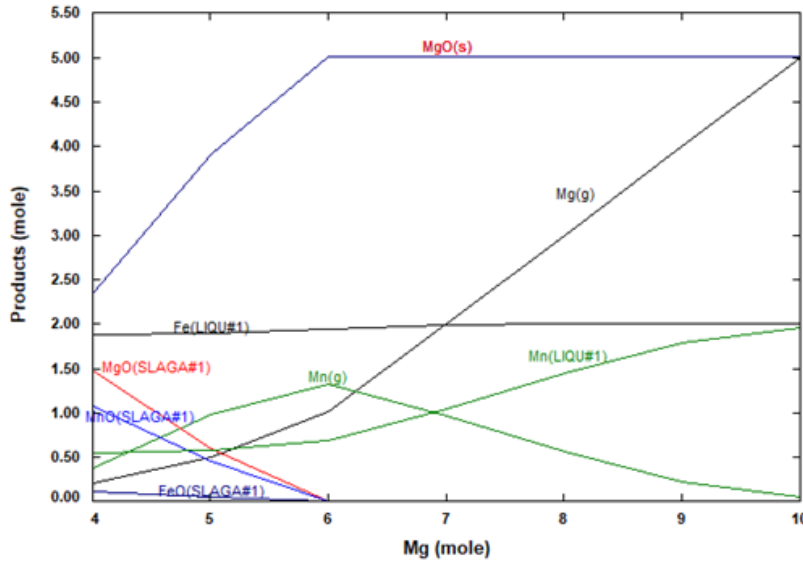
Şekil 5.a Tufal, Manganez oksit sisteminin artan Mg stokiyometrisi ile T_{ad} değişimi (a)Hematit, (b)Manyetit



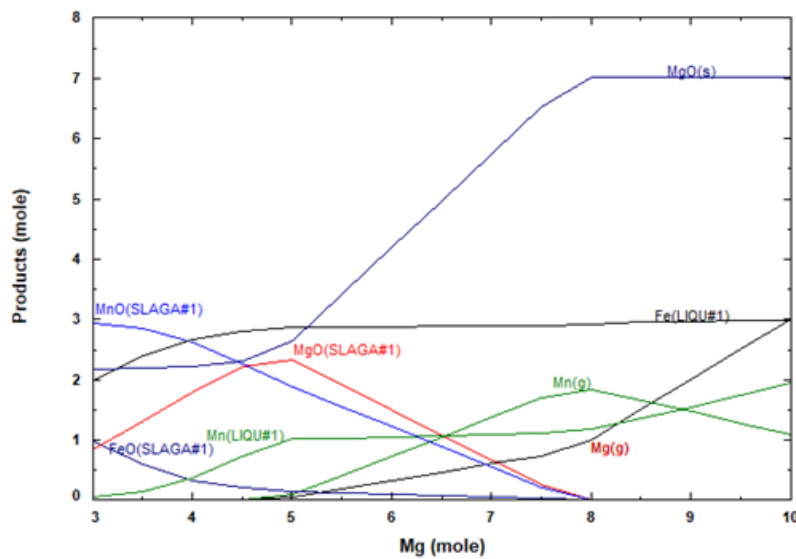
Şekil 5.b Tufal, Manganez oksit sisteminin artan Mg stokiyometrisi ile T_{ad} değişimi (a)Hematit, (b)Manyetit

Hematitin Mg redüksiyon koşullarında artan stokiyometrik oranla adyabatik sıcaklık 2320 °C'den 1470 °C'ye kadar düşerken, manyetitte 5 mole kadar yükselip bir süre sabit kalmış 8 mollük ilaveden sonra düşüş göstermiştir. Burada da T_{ad} 2300 °C'ye kadar çıkarak 1527 °C'nin oldukça üzerinde bir değere ulaşmıştır.

Termodinamik simülasyon çalışmalarına muhtemel fazların tespiti ile devam edilmiş, bunun için FactSage programını equilibrium modülünden faydalanılmıştır. Bu çalışmada magnezotermik sistem modellenmiş hematit redüksiyonu Şekil 6'da verilirken, manyetit redüksiyonu Şekil 7'de verilmiştir. Hem Şekil 6, hem de Şekil 7'de artan Mg stokiyometrisinde Fe her oranda sıvı fazda elde edilebilmektedir. Ancak Şekil 6'da 6 mol, Şekil 7'de 8 mol Mg oranıyla Mn'nin büyük oranda gaz faza geçtiği ve yapıdan uzaklaştığı görülmektedir. Bu durum Mg ile yapılan metalotermik redüksiyon işleminde sonuç üründen önemli oranda kayıp olabileceğini göstermektedir. Bu tespit yapılmasına rağmen simülasyon koşulları ile gerçek deneylerin uyuşmayabileceği ihtimaline karşılık, magnezotermik deneyler baştan belirlendiği biçimde yapılmıştır.

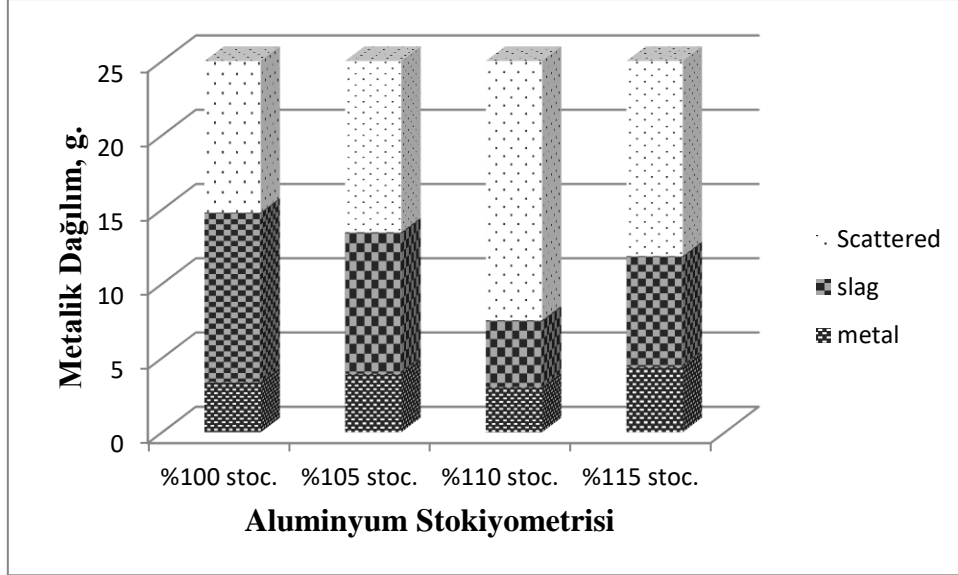


Şekil 6. Tufal, Manganez oksit sisteminin artan Mg stokiyometrisi ile oluşan muhtemel fazları (Hematit)



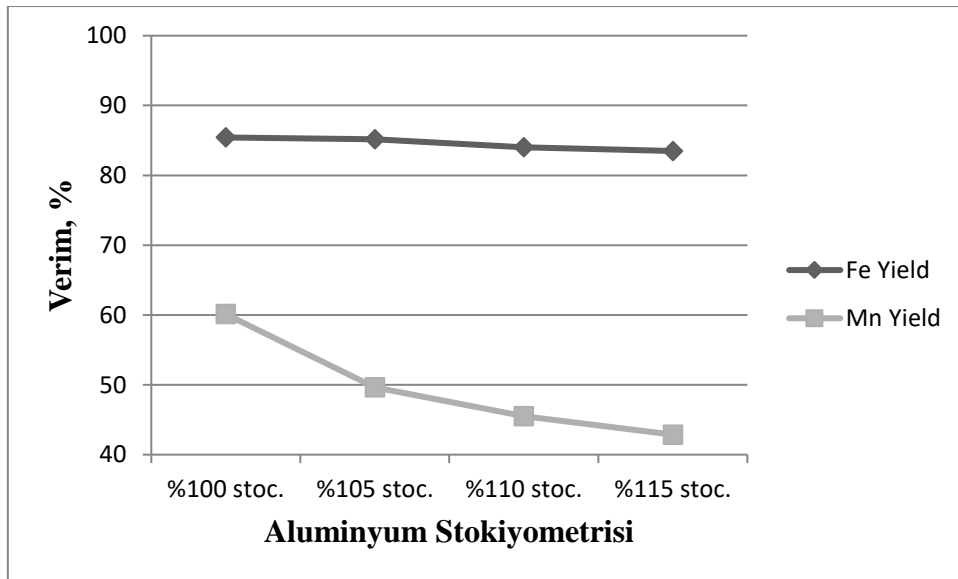
Şekil 7. Tufal, Manganez oksit sisteminin artan Mg stokiyometrisi ile oluşan muhtemel fazları (Manyetit)

Termodinamik benzetim çalışmalarından sonra deneysel çalışmalara geçilmiş ilk olarak hematitin alüminyum ile redüksiyon koşulları incelenmiştir. Metal oluşum miktarları Şekil 8'de incelenirken, metal kazanım verimleri Şekil 9'da verilmiştir.



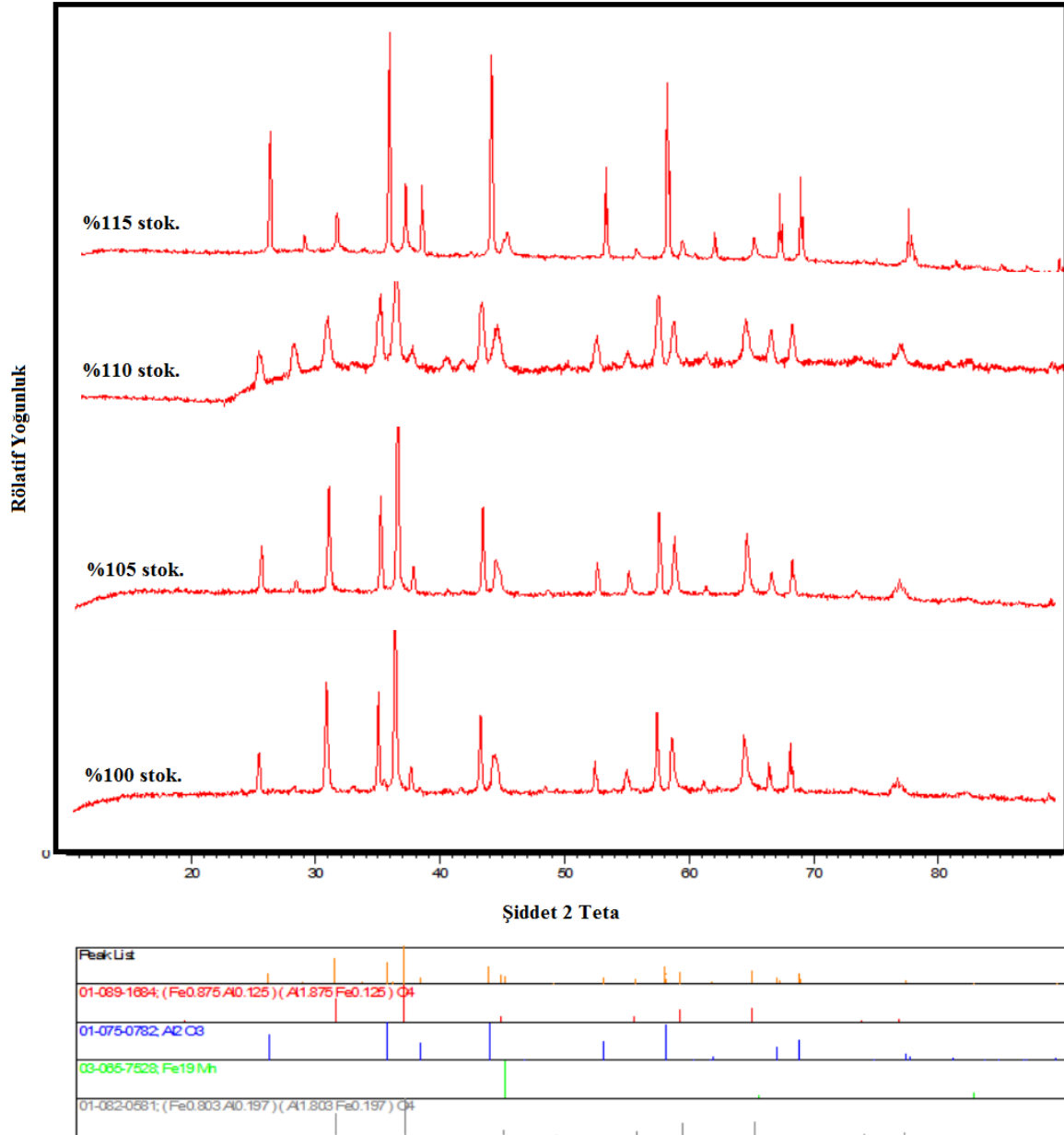
Şekil 8. Hematit deneyinde farklı Al stokiyometrisi için ürünlerin metalik dağılımı

Şekil 8 incelendiğinde metal oluşum miktarının oldukça düşük olduğu görülmektedir. Denklem 1'de verilen özgül ısı değerleri karşılaştırıldığında, hematit ile reaksiyonda elde edilen 3109 j/g değerinin saçılmayı arttırdığı belirlenmiştir. Burada, en yüksek metal oluşum miktarı, Al'ın bir ısı düşürücü olarak görev yaptığı %115'lik stokiyometrik bileşimde görülmüştür. Verimler Eş. 5'e göre hesaplanmıştır.



Şekil 9. Hematit deneyinde farklı Al stokiyometrisi için Fe ve Mn verimleri

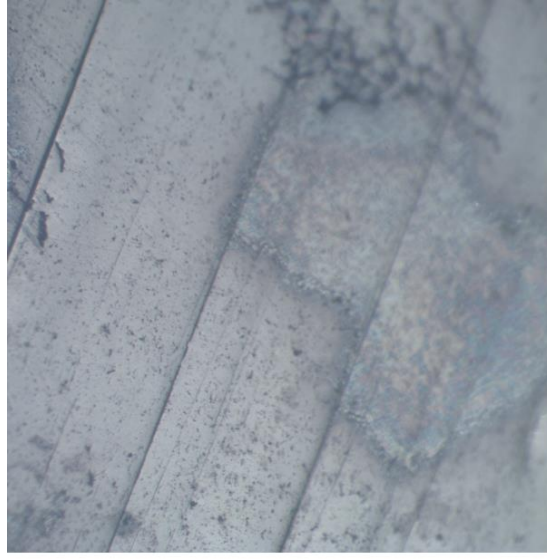
Demir kaynağı olarak hematitin kullanıldığı bu sette demir verimleri %90'ın altında değerler almış en çok %85'lik verim elde edilebilmiştir. Mn verim değerleri %115'lik stokiyometrik karışımda %60'dan, %42'ye düşerek artan Mg stokiyometrisi ile kötü sonuçlar vermiştir. Buna göre, hematitin reaksiyonu gerçekleştiren toplam enerjinin önemli bir kısmını kullandığı, dolayısıyla MnO'i indirgemek için yeterli enerjinin kalmadığı belirlenmiştir. Ayrıca üretilen enerji, metal oluşumundan çok saçılmaya neden olarak Fe verimini de olumsuz etkilemiştir. Karakterizasyon çalışmalarına XRD analizleri ile devam edilmiş, numuneler Cu α spektrumunda incelenerek, cürufların XRD sonuçları Şekil 10'da sergilenmiştir.



Şekil 10. Hematit deneyinde farklı Al stokiyometrilere için cürufların XRD paterni

XRD paternleri incelendiğinde, ana fazın demir aluminat olduğu bunun yanı sıra bir miktar FeMn fazının da cürufa geçtiği görülmektedir. %110 stokiyometrik alüminyum deneyi dışında bütün deneylerde benzer şiddette pikler elde edilmiş, bu deneyde piklerin şiddeti düşüş göstermiştir.

Optik mikroskop ile mikro yapı görüntüleme çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Bu ekipmanda görüntü alabilmek için numune 180, 320, 600, 800 ve 1000 grid aşındırıcı boyutlarında zımparalanmış ve bir mikronluk elmas süspansiyonu ile parlatma işlemine tabi tutulmuşlardır. Bu işlem sonrasında numune distile su ve etil alkol ile yıkanmıştır. Parlatılan numuneler, keller çözeltisinde (2ml HF + 3ml HCl + 5ml HNO₃ + 190ml saf su) dağlanarak, görüntülenmeye hazır hale getirilmiştir. Bu süreçte en yüksek manganez veriminin görüldüğü %100 stokiyometrik bileşimdeki numune incelenmiş, bulgular Şekil 11'de gösterilmiştir.



Şekil 11. %100 stok. Al içeren numunenin optik mikroskop görüntüsü

Şekil 11'e göre demir matrisi üzerinde farklı kontrastlarda yeni fazların oluştuğu görülmektedir. Buna göre manganez içeren yapılar bu bileşim değerinde başarı ile elde edilmiştir. Bu kontrastı oluşturan yapının XRD'de görülen FeMn'dan oluştuğu düşünülmektedir.

Deneysel çalışmalara magnezotermik deneyler ile devam edilmiş, ancak termodinamik çalışmalarda öngörüldüğü gibi metalik bir yapı elde edilememiştir. Mg toz boyutunun oldukça düşük olması spesifik ısıyı daha da arttırmış zaten yüksek olan bu değer yüksek oranda gazlaşma yaparak malzeme kaybına sebebiyet vermiştir. Metalik bir yapı elde edilemediği için bu numuneler ile ilgili karakterizasyon çalışmaları gerçekleştirilememiştir.

IV. SONUÇLAR

FeMn üretimi için yapılan çalışmada hematit Al ile redüklenmiş Fe %85, manganez ise %60 verimle kazanılabilmektedir. İndirgeyici olarak magnezyumun kullanıldığı deneylerde metalik bir yapı elde edilememiş, termodinamik incelemelerde bunun sebebi araştırılmış ve yüksek spesifik ısı değerlerinin malzemeleri gaz faza

geçmeye teşvik ettiği bulgusuna ulaşılmıştır. Aluminotermik deneylerde stokiyometri %100'den %115'e kadar %5'lik aralıklarla yükseltilmiş, ancak en müspet sonuç %100 stokiyometrik bileşimde elde edilmiştir. Termodinamik simülasyonlar incelendiğinde tufalin de alüminyum ile redüklenebileceği, bunun yanı sıra her iki redüktanın bir arada olduğu koşullarda daha yüksek verimle arzulan alaşımın elde edilebileceği öngörülmektedir.

TEŞEKKÜR

Makalenin termodinamik incelemelerindeki katkılarından dolayı yazarlar Faruk Kaya'ya teşekkür eder.

KAYNAKLAR

- [1] Cota TG, Reis EL, Lima RMF, Cipriano RAS (2018) Incorporation of waste from ferromanganese alloy manufacture and soapstone powder in red ceramic production. *Appl Clay Sci* 161:274–281.
- [2] Ghafarizadeh B, Rashchi F, Vahidi E (2011) Recovery of manganese from electric arc furnace dust of ferromanganese production units by reductive leaching. *Miner Eng* 24(2):174–176.
- [3] Bafghi MS, Zakeri A, Ghasemi Z, Adeli M (2008) Reductive dissolution of manganese ore in sulfuric acid in the presence of iron metal. *Hydrometallurgy* 90(2-4):207–212.
- [4] Falodun OE, Oke SR, Okoro AM, Olubambi PA (2019) Characterization of cast manganese steels containing varying manganese and chromium additions. *Mater Today Proc* 28:730–733.
- [5] Cho S, Lee J (2008) Metal recovery from stainless steel mill scale by microwave heating. *Met Mater Int* 14(2):193–196.
- [6] Coetsee T (2018) MnO reduction in high carbon ferromanganese production: practice and theory. *Miner Process Extr Metall Rev* 39(5):351–358.
- [7] Surup GR, Trubetskaya A, Tangstad M (2021) Life cycle assessment of renewable reductants in the ferromanganese alloy production: A review. *Processes* 9(1):1–19.
- [8] Cerra FMA, Da Silva Lima MN, Araújo WS, Da Silva MJG (2019) Characterization and comparative analysis of corrosion resistance of 4 high manganese steels models in aqueous solution of NaCl. *Mater Res* 22(1):1–13.
- [9] Subhi AD, Abdulrazaq OA (2007) Phase Transformations of Hadfield Manganese Steels *Eng Technol* 25(6):808–811.
- [10] Yeşiltepe S, Buğdaycı M, Yücel O, Şeşen MK (2019) Recycling of alkaline batteries via a carbothermal reduction process. *Batteries*. <https://doi.org/10.3390/batteries5010035>
- [11] Yeşiltepe S, Şeşen MK (2020) Production of composite pellets from waste coffee grounds, mill scale and waste primary battery to produce ferromanganese; a zero waste approach. *Acta Metall Slovaca* 26(2):45–48.
- [12] Bugdayci M, Alkan M, Turan A, Yücel O (2018) Production of Iron Based Alloys from Mill Scale through Metallothermic Reduction. *High Temp Mater Process* 37(9–10):889–898.
- [13] Öncel L (2020) Production of Ferromolybdenum from Mill Scale via Aluminothermic Process. *Sinop Üniversitesi Fen Bilim Derg* 5(1):64–76.

- [14] Bugdayci M, Deniz G, Ziyreker C, Turan A, Oncel L (2020) Thermodynamic modeling and production of FeCo alloy from mill scale through metallothermic reduction. *Eng Sci Technol Int0 J* 23(5):1259–1265.
- [15] Öncel L (2020) Production of ferronickel from mill-scale via metallothermic process. *El-Cezeri J Sci Eng* 7(2):824–834.
- [16] Turan A, Bugdayci M, Yucel O (2015) Self-propagating High Temperature Synthesis of TiB₂. *High Temp Mater Process* 34(2):185-193.
- [17] Akkas B, Alkan M, Derin B, Onuralp Y (2010) Production of Zirconium Diboride Powder by Self Propagating High Temperature Synthesis. *Adv Sci Technol* 63:251–256.
- [18] Merzhanov AG (2004) The chemistry of self-propagating high-temperature synthesis. *Journal of Materials Chemistry* 14(12):1779–1786.
- [19] Odabaş ÖC, Buğdaycı M, Kan S, Turan A, Yücel O (2021) Effects of reductant type on the combustion synthesis of NiB. *Solid State Sci.* <https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2020.106447>
- [20] Murthy YI (2012) Stabilisation of expansive soil using mill scale. *Int J Eng Sci Technol* 4(2):629–632.
- [21] Yucel O, Demirci F, Turan A, Alkan M (2013) Determination of direct reduction conditions of mill scale. *High Temp Mater Process* 32(4):405–412.
- [22] Rajshekar Y, Pal J, Venugopalan T (2018) Mill scale as a potential additive to improve the quality of hematite ore pellet. *Miner Process Extr Metall Rev* 39(3):202–210.
- [23] Martín MI, López FA, Torralba JM (2012) Production of sponge iron powder by reduction of rolling mill scale. *Ironmak Steelmak* 39(3):155–162.
- [24] TURAN A, BUĞDAYCI M (2020) CoB Ön Alaşımlarının Alüminotermik Redüksiyon Yöntemiyle Üretilmesi ve Termokimyasal Modellenmesi. *El-Cezeri Fen ve Mühendislik Derg* 2020(2):436–447.



Original Paper

Journal of Innovative Engineering and Natural Science

(Yenilikçi Mühendislik ve Doğa Bilimleri Dergisi)

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

Hot shortness mechanism and heat treatment of Cu containing carbon steel

Selçuk Yeşiltepe^{a*}, Mustafa Kelami Şeşen^b

^aKorkut Ata University, Osmaniye, Türkiye.^bIstanbul Technical University, İstanbul, Türkiye.

ARTICLE INFO

Article history:

Received: 12 March 2021

Received in revised form: 5 May 2021

Accepted: 25 May 2021

Available online

Keywords:

Hot Shortness

Heat Treatment

Tramp Element

Steel

ABSTRACT

Hot shortness mechanism in low carbon steels is studied with 1.0% wt. Cu containing steel. Slabs were prepared with scrap rebar steel and Cu billets. Slab was smelted in induction furnace and casted in mould. Casted sample was investigated with optical microscopy and chemical analysis was done with optical emission spectroscopy. Slab was heated up to 1200 °C and annealed for 1 hour before the hot rolling process. Hot rolling process was carried out with hot rolling press capacity of 25 tonnes for height reduction of 60%. Hot rolled slab was investigated with optical microscopy and scanning electron microscopy (SEM) techniques to observe the segregation of Cu. Hot rolled samples were heat treated at 800 °C, 900 °C and 1000 °C for 1 and 4 hours. Samples were cooled at air and water quenched. All samples were observed with optical microscopy and selected samples were examined with SEM. Cu segregation did not occur in as-cast condition but after hot rolling process Cu segregation occurred. Heat treatment decreased the segregation degree of Cu yet Cu particles were observed in microstructures.

2021 JIENS All rights reserved.

I. INTRODUCTION

Steel is the most produced metal worldwide [1]. High production amounts of steel oblige the recycling of steel. Recycling of the steel is mainly done with Electric Arc Furnace process [2]. The most common industrial practice of recycling the steel via using Electric Arc Furnace (EAF) is followed by continuous casting technique for semi-finished products. Quality of the re-produced steels by recycling is mainly depend on scrap quality [2, 3]. Chemical composition of the scrap directly affects end product in EAF. Ladle furnace operations of secondary metallurgy is insufficient for refinement some of the impurities in molten steel. Secondary metallurgy of recycled steel is based on oxidation of impurities then floating the oxides to slag. Impurities that have lower oxygen affinity than iron are unable to be refined from steel by oxidation. These elements are known as tramp elements in steel [4]. Tramp elements are; Cu, Sn, Zn, Pb, Bi, Sb, As, Ni, Cr, Mo and V [4]. Tramp elements effect steel properties in different ways. Formation of solid solution or precipitation may enhance steels mechanical performance while intergranular or surface segregation which originated from tramp elements effects steel performance in detrimental means [4, 8].

Hot shortness is segregation of tramp elements known as tramp element presence in recycled steels produced via Electric Arc Furnace (EAF) [9]. Recycling of steel decreases the carbon footprint nevertheless accumulation rate of tramp elements increase in recycled steels [10]. Increase in tramp element amounts in steel requires; dilution,

*Corresponding author. Tel.: +90-0212-285-7061; e-mail: yesiltepes@itu.edu.tr

refining operation, control of tramp element behaviour with alloying or heat treatment [3-7]. Dilution is decreasing copper content of steel by using cleaner scrap or different iron sources like Hot Briquette Iron (HBI) or Direct Reduced Iron (DRI). Ammoniac, Chloride and Sulphide based slags were studied for copper removal from steel. Results showed that decopperization is possible above 70% [13]. Using sulphur in steel slags increases decopperization but the effect of sulphur-based slag in end product was not studied. Tee and Fray suggested oxychlorination process to remove the copper from steel before smelting. Copper chlorination during the oxidation of iron is called oxychlorination. It is basically based on simultaneous oxidation and chlorination processes of iron and copper at 800 °C. Oxidation of iron prevents copper condensation on iron oxide surfaces. Copper chloride is removed from the system in gas phase. Authors indicated that removing chlorinated copper from steel is technically feasible [14]. Nickel alloying to steel increases both copper containing phases melting temperature and copper solution in austenite [15]. Increasing copper solubility in austenite prevents intergranular copper segregation and hot shortness.

Studies are focused on refining of copper or other tramp elements from steel in steelmaking process. On the other hand, effect of copper on mechanical or corrosion properties is studied to foresee possible difficulties in using tramp element containing scrap in steelmaking. This study is aimed to understand heat treatment effect on 1% Cu containing steel after hot shortness formation. Slabs are hot rolled and hot shortness is observed in steels with different amount of copper. Heat treatment process is applied after hot shortness in 1% Cu containing low carbon steel slab to investigate hot shortness mechanism.

II. EXPERIMENTAL METHOD

This study aimed to understand and explain hot shortness behaviour in carbon steels. Carbon steel is smelted from scrap rebar in induction smelting furnace. Smelted steel scrap was alloyed with extra copper for artificial tramp element observation. Prepared steel composition was casted in resin moulds that shaped as slab with measurement of 20x500x200 mm. Chemical composition of casted slab was determined with optic emission spectroscopy. Microstructure analysis of as-cast sample was done with Olympus X-70 microscope, after metallographic sample preparation and etching with 3% Nital solution. Slab was hot rolled after annealing at 1200 °C for 1 hour. The slab was hot rolled for 60% height reduction. Hot rolled slab was analyzed with both optical and electron microscopy. Heat treatment samples were collected from hot rolled slab. Heat treatments after hot shortness were done for 800, 900 and 1000 °C for 1 and 4 hours with air cooling and water quenching. Heat treated samples were prepared for metallographic observation. Heat treated samples were etched with 10 ml FeCl₃- 100 ml H₂O etchant to reveal possible Cu segregations in samples.

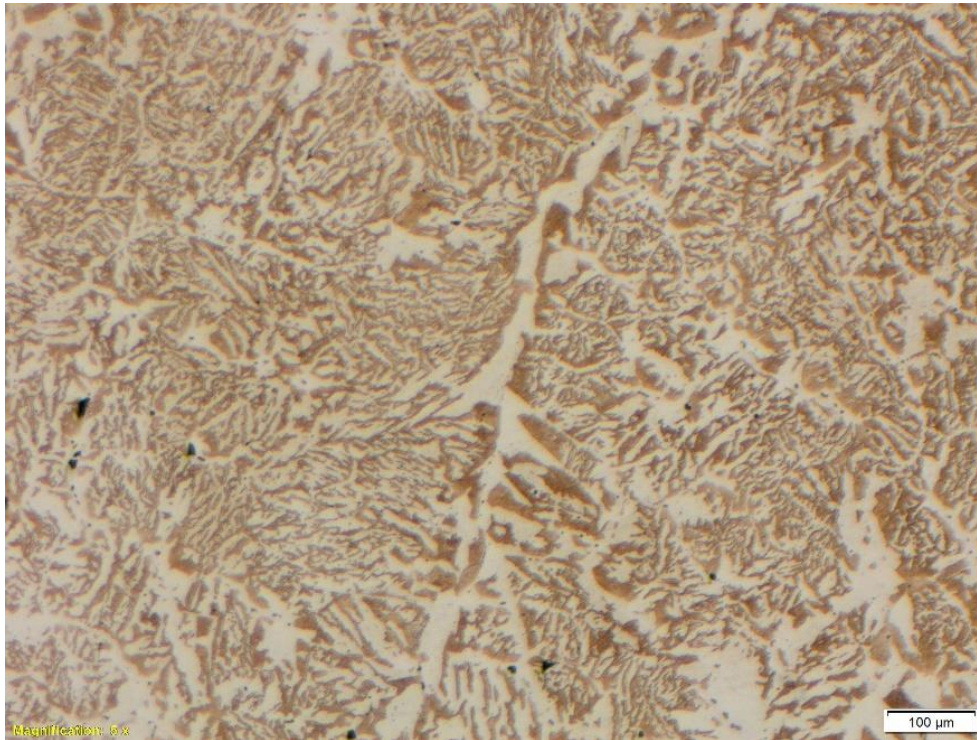
III. RESULTS AND DISCUSSIONS

Chemical analysis of casted sample is given in Table 1. It is seen in Table 1 steel has composition of plain carbon steel except copper content. Copper content is desired to be 1.00 %wt. however result has deviation from desired composition.

Table 1. Chemical analysis of steel casting

Elements	C	Mn	Si	Cr	Ni	Cu
%	0.279	0.45	0.43	0.10	0.09	0.90

Casted sample is metallographically evaluated with optical microscopy. Result showed that there is no copper segregation in sample in as-cast situation. Optical microscopy image of casting is given in Figure 1. Optical microscopy showed that as-cast metallographic situation of casting has dendritical structure of casting.

**Figure 1.** General view of slab in as-cast condition with optical microscopy

Hot rolled slab height is reduced by 60% in 15 passes. Mill scale on annealed slabs are cracked by mechanical force before hot rolling nevertheless new mill scale formed afterwards hot rolling. Macro cracks on slab could be seen on slab. Photograph of hot rolled slab is given in Figure 2. Edge cracks and heavy mill scale formation can be seen clearly.

**Figure 2.** Hot rolled slab surface

Optical microscopy result of hot rolled slab is given in Figure 3. Segregation of copper can be seen in optical microscopy image. Segregated copper has settled in grain boundaries of steel. Rolling process has manipulated copper through the rolling direction.

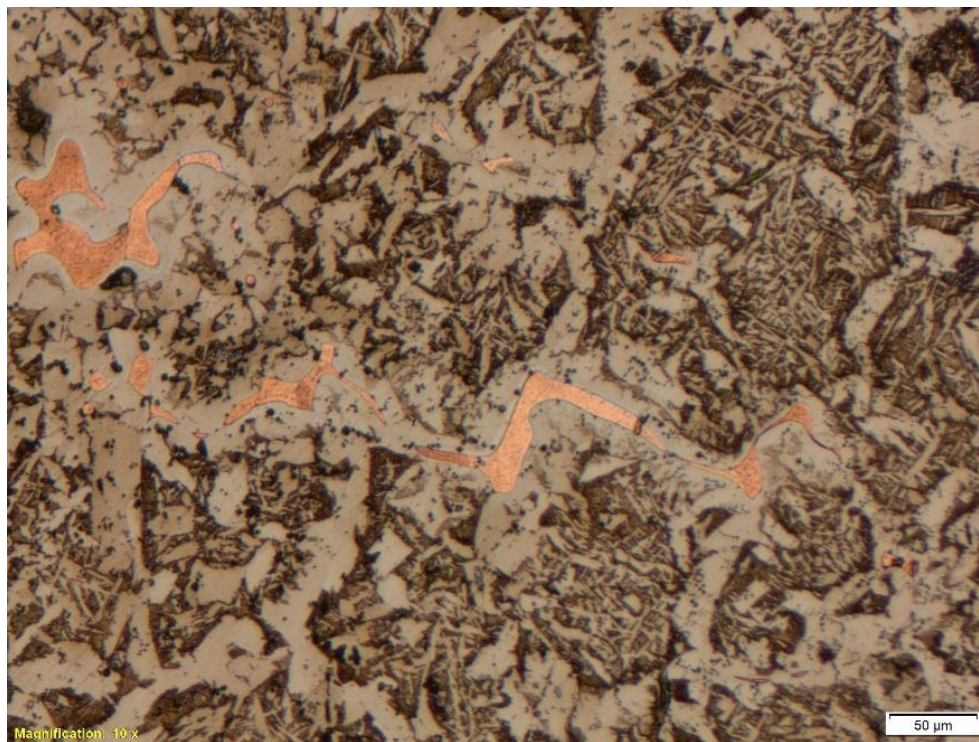


Figure 3. Optical microscopy image of hot rolled slab with 10x magnification

Excessive copper segregation in crack propagation points are revealed. Optical microscopy images of cracks of hot rolled slabs are given in Figure 4 and 5, respectively.

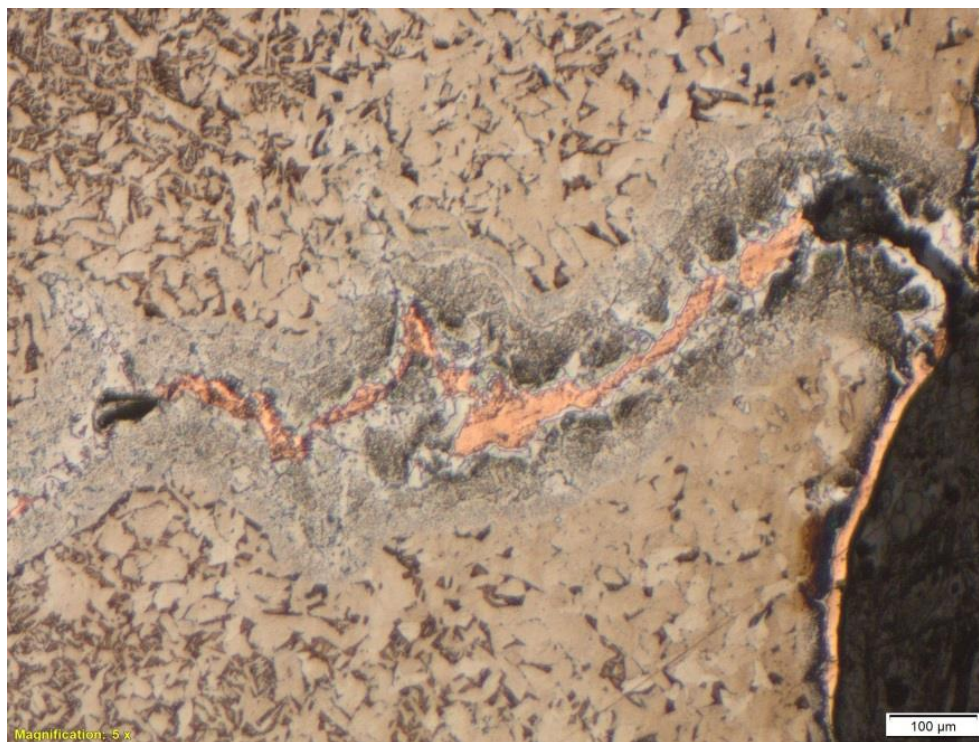


Figure 4. Crack propagation point with copper segregation, 5x magnification

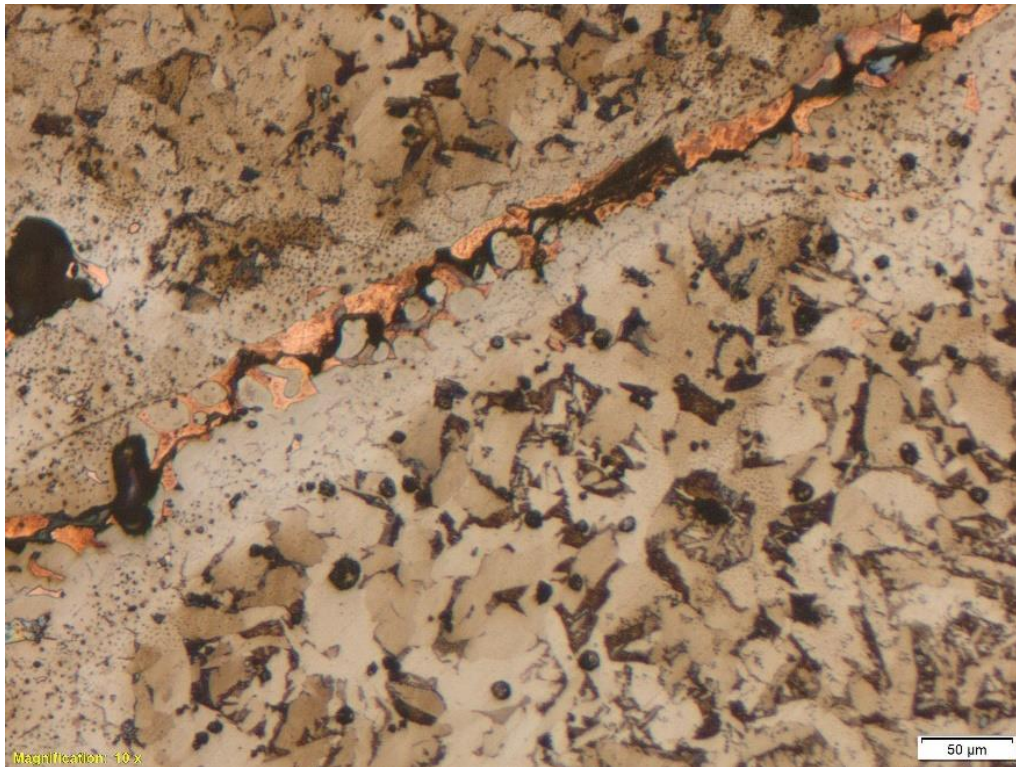


Figure 5. Crack propagation point with copper segregation, 10x magnification

SEM imaging and EDS analysis of crack starting points were done. Results showed that copper is segregated in crack propagation region with intergranular characteristic. Result is given in Figure 6 for SEM image and EDS analysis is given Table 2. EDS points 1 and 2 are chloride containing corrosion products which are result of etching with ferric chloride. EDS point 3 is copper segregation in crack propagation region.

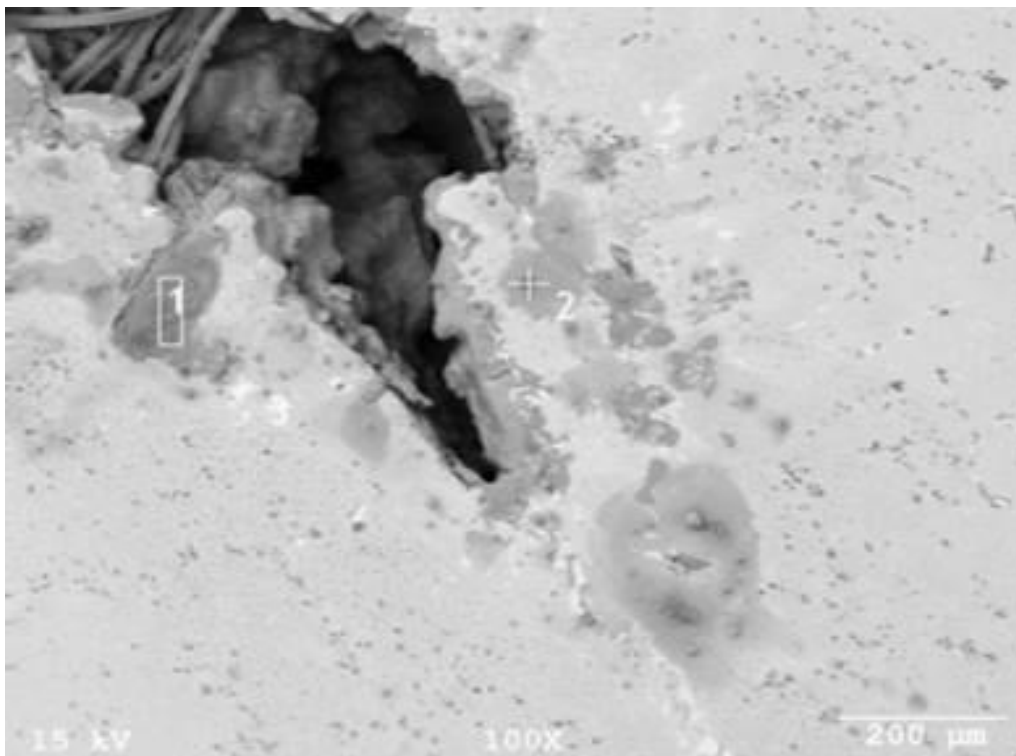


Figure 6. SEM image of crack in casting

Table 2. EDS results

EDS Point	Fe%, wt.	Si%, wt.	O%, wt.	Cl%, wt.	Cu%,wt.
1	70.91	2.39	21.20	5.50	-
2	79.89	0.65	12.00	7.46	-
3	7.07	0.80	1.36	-	90.77

Heat Treatment Results

Heat treatment of samples was done in electric resistance furnace. Samples were placed in furnace then heated to desired temperature. Samples were annealed for 1 and 4 hours, cooling of samples were done with air cooling and water quenching. Heat treated samples were metallographically examined. Surface region of samples observed with 10x magnification inner matrix of samples observed with 20x magnification.

1 hour annealed and air-cooled sample microstructure is given in Figure 7. Upper microstructures indicate surface region while lower microstructures inner regions. Annealing temperature increase does not have vital effect on copper segregations in 1 hour. Copper segregation decreases in annealing process, yet full recovery could not obtain. Inner matrix has only particulate copper segregates in ferrite regions.

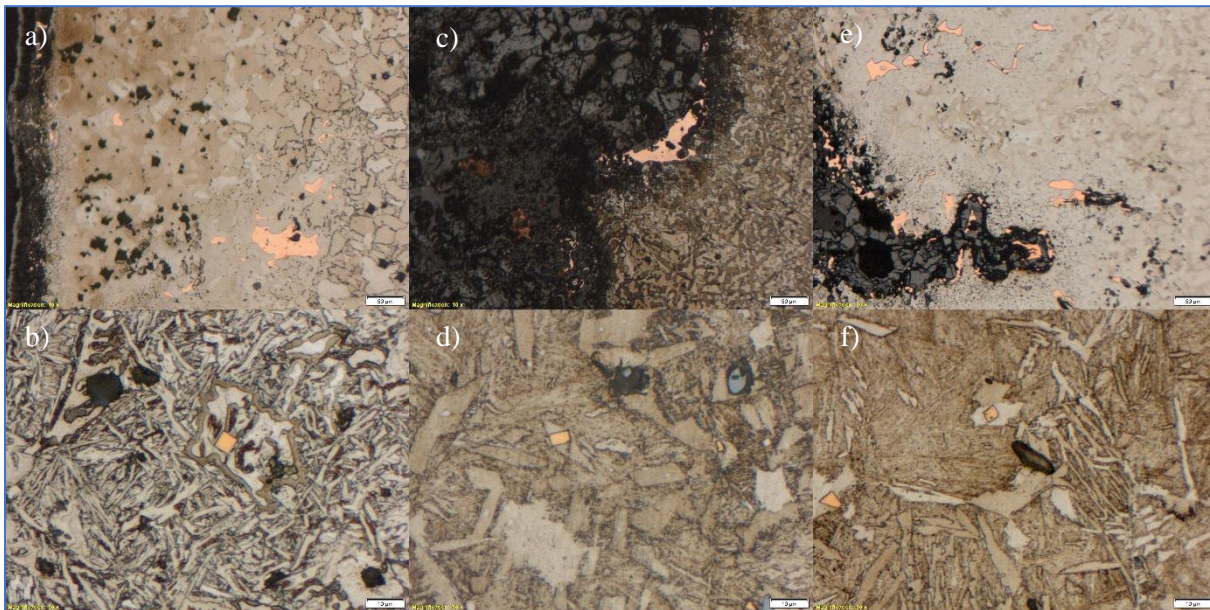


Figure 7. Heat treatment microstructure of casting 1 (Annealing Time: 1 hour, Cooling: Air Cooling, Temperature: 800 (a,b), 900 (c,d), 1000 (e,f) °C).

1 hour annealed and water quenched sample microstructure is given in Figure 8. Upper microstructures indicate surface region while lower microstructures inner regions. Heavy copper segregation can be observed in samples. Copper segregates on austenite grain boundaries at elevated temperatures and water quench keeps high temperature structure of samples. Inner matrix has similar results as air cooled samples. Particulate copper segregation can be seen in matrix. General microstructure of 800 and 900 °C annealed samples are ferrite – pearlite while 1000 °C annealed sample is martensitic.

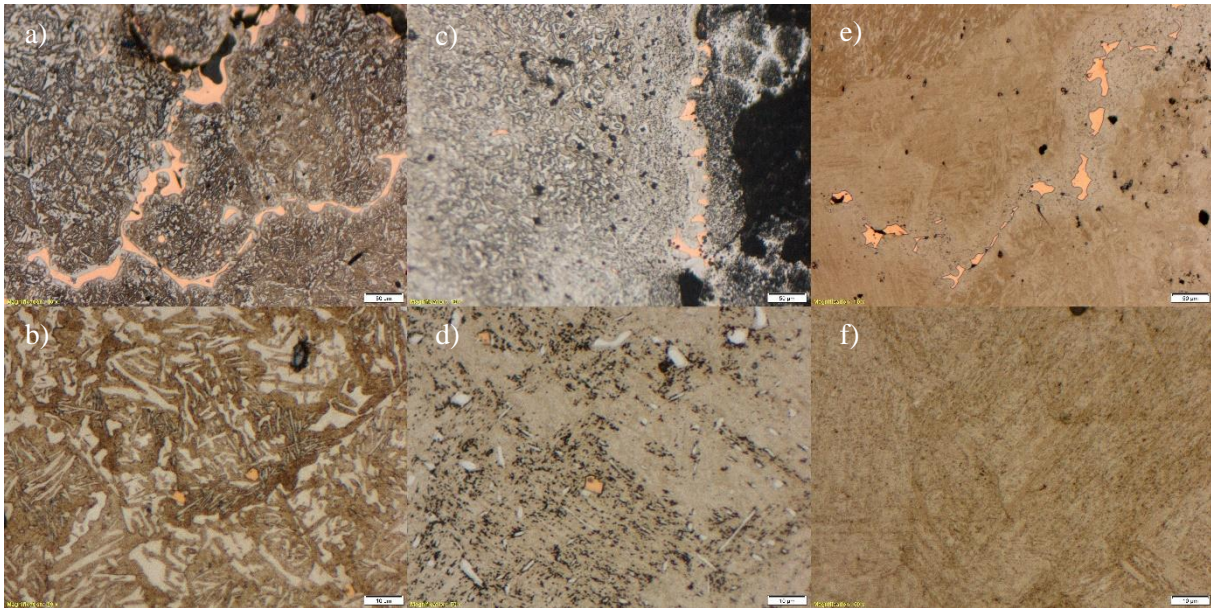


Figure 8. Heat treatment microstructure of casting 1 (Annealing Time: 1 hour, Cooling: Water Quench, Temperature: 800 (a,b), 900 (c,d), 1000 (e,f) °C).

4 hours annealed and air-cooled samples are examined for microstructure with optical microscopy. Results of investigation are given in Figure 9 with 10x magnified photographs above and 50x photographs in bottom. 10x magnified photographs are collected from surface – mill scale intersection while 50x photographs show inner matrix. Decarburized region in surface has large portion of copper segregation. In 900 °C annealed sample some of copper segregation can be seen in mill scale. Inner matrix investigation showed that particulate copper segregations are in ferritic regions likewise to 1 hour annealed samples.

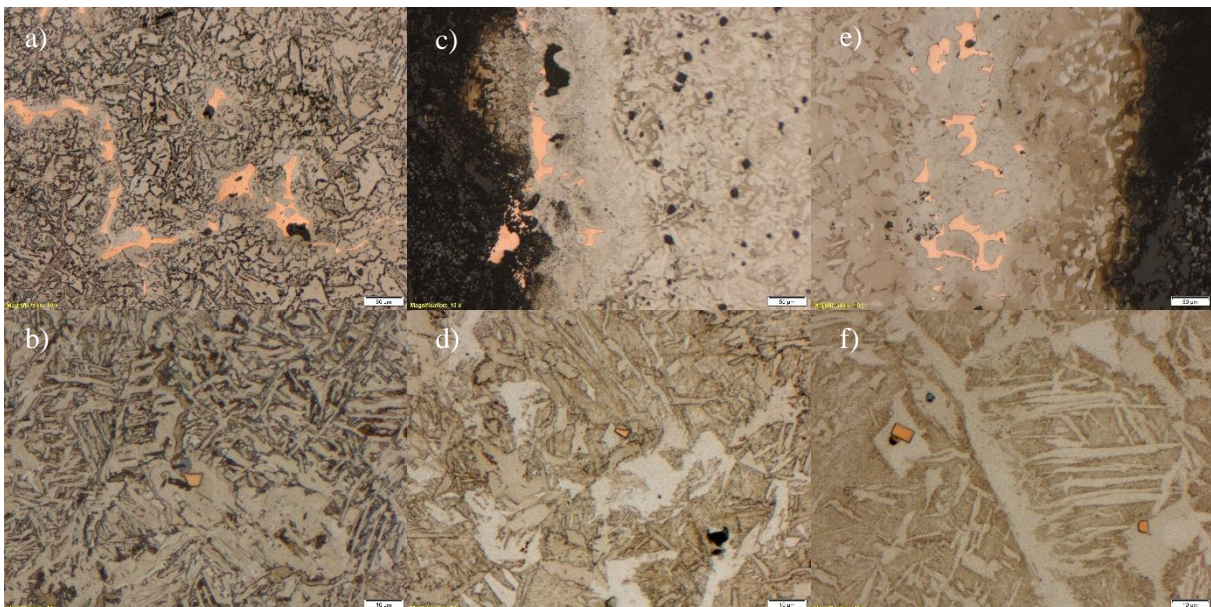


Figure 9. Heat treatment microstructure of casting 1 (Annealing Time: 4 hours, Cooling: Air Cooling, Temperature: 800 (a,b), 900 (c,d), 1000 (e,f) °C).

4 hours annealed and water quenched sample microstructures are given in Figure 10. Photographs are given in order of 10x above and 50x bottom likewise previous figures. Decrease of copper segregation areas and segregation intensity can be seen in surface observations. Copper segregation intensity is decreased with increasing

temperature. Martensitic transformation can be seen in 900 and 1000 °C annealed then quenched samples. Particulate copper is found in central microstructure. Copper is segregated in ferrite phase in the sample which annealed at 800 °C while at 900 and 1000 °C samples copper segregation is occurred without any selectivity.

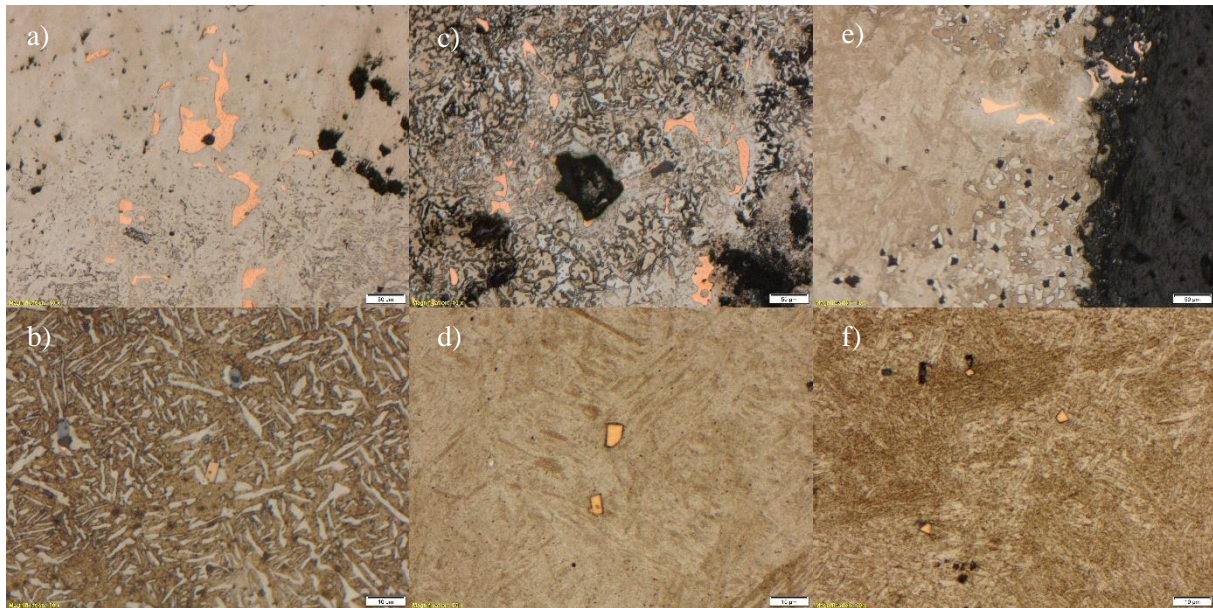


Figure 10. Heat treatment microstructure of casting 1 (Annealing Time: 4 hour, Cooling: Water Quench, Temperature: 800 (a,b), 900 (c,d), 1000 (e,f) °C).

IV. CONCLUSIONS

Heat treatment process in ambient conditions applied to steel with high tramp element content. Results have showed that copper segregation due to hot shortness cannot be prevented in heat treatment process. Ambient conditions in heat treatment process supports further copper segregation thus forming solid solution of copper in austenite could not be achieved under these circumstances. Further conclusions can be drawn from this study as;

1. Hot rolling process in tramp element containing steels causes macro cracks with liquid embrittlement due to liquified copper on austenite grain boundaries. Copper enrichment in steel occurs with selective oxidation of iron on steel surface. General copper segregation is observed in crack propagation regions under the steel surface.
2. Heat treatment of steel samples retarded copper segregation to some extent. 1 hour annealed samples with air cooling have better results than water quenched samples. Slow cooling rate promotes diffusion of copper into austenite grains. Nevertheless, copper segregation could not be completely dissolved in austenite.
3. Increasing the annealing time to 4 hours did not decrease copper segregation to minimal degree. Segregated copper diffused to inner parts of steel following austenite grain boundaries. Oxidation of steel in high temperature continues due to annealing in ambient conditions. Protective annealing conditions could be studied to restrain further oxidation of steel. Oxidation of steel causes segregation of copper in steel scale.

4. Decarburization of surface increases ferrite – austenite transformation temperature on surface. Austenite has higher copper solubility than ferrite thus surface copper segregation occurs on surface with two reasons; selective oxidation of iron on surface, decarburization and retarded austenite transformation. Decarburization and oxidation of steel must be prevented to increase copper solubility and restraining further copper segregation.

Copper segregation mechanism in hot shortness can be explained by 4 steps. Oxidation of Fe on the steel surface, metallic Cu segregation in oxide scale, melting and diffusion of Cu to steel surface and grain boundaries, mechanic force on steel that causes macro cracks due to decreased grain boundary cohesion because of Cu segregation. Heat treatment in oxidative environment causes continuous oxidation and decarburization of steel. Decarburization of steel increases austenite transformation temperature and oxidation promotes Cu segregation. These results explain ineffective heat treatment on Cu segregation.

REFERENCES

- [1] World Steel in Figures, 2019. [Online]. Available: <https://www.worldsteel.org/publications/bookshop/product-details~-----2019~PRODUCT~World-Steel-in-Figures-2019~.html>
- [2] Boom R, Steffen R (2001) Recycling of scrap for high quality steel products. *Mater Sci* 72:91–96. <https://doi.org/10.1002/srin.200100090>
- [3] Björkman B, C Samuelsson C (2014) Recycling of Steel. Worrell E and Reuter MA (ed) in *Handbook of Recycling*, Elsevier, pp 65-83
- [4] Rod O, C. Becker C, Nylén M (2006) Opportunities and dangers of using residual elements in steels: a literature survey. *Jernkontorets Forskning*.
- [5] Yin L, Sridhar S (2011) Effects of Residual Elements Arsenic, Antimony, and Tin on Surface Hot Shortness. *Metall Mater Trans B*, 42:1031–1043. <https://doi.org/10.1007/s11663-011-9528-z>
- [6] Imai N, Komatsubara N, Kunishige K (2008) Effect of Cu and Ni on Hot Workability of Hot-rolled Mild Steel. *ISIJ Int* 37:224–231. <https://doi.org/10.2355/isijinternational.37.224>
- [7] Lee CG, Kim SJ, Lee TH, Oh CS (2008) Effects of Tramp Elements on Formability of Low-carbon TRIP-aided Multiphase Cold-rolled Steel Sheets. *ISIJ Int* 44:737–743. <https://doi.org/10.2355/isijinternational.44.737>
- [8] Mishra B, Prasad KS, Kumbhar K, et al (2015) Effect of copper addition on microstructure and mechanical properties of ultra high strength NiSiCrCoMo steel. *Mater Sci Eng A* 651:177–183. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2015.10.129>
- [9] Ramadan A, Shash AY, El-mahallawi IS, et al (2015) Effect of tempcore processing on mitigating problems of tramp elements in low c steel produced from recycled material. *J Iron Steel Res Int* 22:582–589. [https://doi.org/10.1016/S1006-706X\(15\)30043-1](https://doi.org/10.1016/S1006-706X(15)30043-1)
- [10] Ramadan A, Shash AY, El-mahallawi IS, et al. (2017) Identification of copper precipitates in scrap based recycled low carbon rebar steel. *Mater Des* 120:157–169. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2017.02.015>
- [11] Cha WY, Kobayashi Y, Susa M, et al. (2015) Growth Rate of Copper Sulfide Precipitates in Solid Low Carbon Steel. *ISIJ Int* 55:103–108. <https://doi.org/10.2355/isijinternational.55.103>

- [12] Comineli O (2014) A Novel Concept of High Cu, Low Mn, Environmentally-Friendly Weathering Steels. Mater Sci Forum 783-786:698-703. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/msf.783-786.698>
- [13] Wang J, Guo X, Zhou L, Li Q (2009) Slag for decopperization and sulphur control in molten steel. J Iron Steel Res Int 16:17–21. [https://doi.org/10.1016/S1006-706X\(09\)60021-2](https://doi.org/10.1016/S1006-706X(09)60021-2)
- [14] Tee JKS, Fray JD (2006) Separation of copper from steel. Ironmak Steelmak 33:19–23. <https://doi.org/10.1179/174328106x80028>
- [15] Yin L, Sampson E, Nakano J, Sridhar S (2011) The Effects of Nickel/Tin Ratio on Cu Induced Surface Hot Shortness in Fe. Oxid Met 76:367–383. <https://doi.org/10.1007/s11085-011-9261-7>



Review Paper

**Journal of Innovative Engineering
and Natural Science**

(Yenilikçi Mühendislik ve Doğa Bilimleri Dergisi)

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

Hydroxyapatite Coatings on Magnesium Based Biomaterials

 Serkan Başlayıcı^a

^aIstanbul Medipol University, Kavacak Mah. Ekinçiler Cad. No:19, İstanbul 34810, Turkey.

ARTICLE INFO

Article history:

Received 21 May 2021

Received in revised form 15 June 2021

Accepted 25 June 2021

Available online

Keywords:

Magnesium alloys

Hydroxyapatite

Coating

Biomaterials

Bioactive

ABSTRACT

Biomaterials can be coated with hydroxyapatite for different purpose. These reasons can be listed as increasing corrosion resistance, increasing biocompatibility, increasing adhesion to bone or tissue etc. Since the use of magnesium-based biomaterials is generally based on biodegradability properties, one of the main tasks of hydroxyapatite coating will be to increase corrosion resistance. In this study, hydroxyapatite coating methods on Mg based biomaterials and methods used to determine corrosion rate are mentioned. These methods are plasma spray coating, electrostatic coating, pulse electroplating, electrophoretic coating, sol-gel deposition, radio frequency magnetron sputtering. As a coating method, especially plasma spray coating is a promising method. The main reason for this is that there is no need for a secondary heat treatment after coating and that homogeneous coatings are obtained.

2021 JIENS All rights reserved.

I. INTRODUCTION

Titanium alloys, Co-Cr alloys and stainless steels are metallic bio alloys that are prominent for hard tissue replacement applications and are frequently used due to their various properties. The mentioned properties can be listed as mechanical, corrosion resistance and biocompatibility. When these implants are used, a second surgical intervention is required to be removed from the body after recovery. The development of biodegradable implant materials for stents used in vessels and screws and plates used in hard tissues is in high demand by the biomedical market. The development of biodegradable materials applies not only to metallic, but also to polymers and bio ceramics. Only metallic biomaterials can simultaneously provide both the necessary mechanical properties and biodegradability for the applications listed above [1 - 4].

Traditional bio alloys are desired to be bio-inert and not to interact with surrounding tissues. Mg and its alloys are biodegradable. Because of its low corrosion resistance and dissolution in the body, Mg and its alloys have been considered insufficient as bio alloys for many years. However, the idea of using biodegradable implants as a result of increasing corrosion resistance by alloying and surface modification has been adopted and attracted attention by researchers in the last decade. In addition, as a result of the fact that the mechanical properties of Mg are very close to the bone and it has been demonstrated that it accelerates the bone healing process by about 30%, the interest shown on it is increasing exponentially [5 - 9].

*Corresponding author. Tel.: +902166815100; e-mail: sbaslayici@medipol.edu.tr

Hydroxyapatite is a material that is used for many different purposes and attracts attention in the biomedical field. Due to their excellent biocompatibility, osteoconductive properties and similarity to the inorganic component of human bones, they have uses such as bone fillings, bone tissue engineering scaffolds, bioactive coatings, soft tissue repairs, drug/protein/gene loading and delivery systems [2, 10, 11].

Pure Hydroxyapatite is a stoichiometric apatite phase with a molar ratio of 1.67 Ca/P, the most stable calcium phosphate salt at normal temperatures and pH between 4 and 12. It has the chemical formula $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{OH}_2$ [12].

Many studies have been carried out for years on the hydroxyapatite coating of traditional bio alloys such as stainless steels and Titanium alloys and some basic methods have been developed. However, not all these methods can be applied on Mg, because the melting temperature of Mg is much lower than the other mentioned ones (316L ~ 1400 °C, Ti₆Al₄V ~ 1660 °C Mg ~ 650 °C). In addition to hydroxyapatite coating techniques applied to other bio alloys, there are techniques developed for coating magnesium only. The 6 most commonly used coating methods are: Electrophoretic Coating, Sol-Gel Deposition, Pulse Electroplating, Radio Frequency Magnetron Sputtering, Electrostatic Spray Coating, Plasma Spray Coating [1, 13].

II. COATING METHODS

2.1 Electrophoretic Coating

Conventional electrophoretic coating (EPD) is a 2-step process. The first step is to prepare the suspension containing the nano HA particles. In this process, Nano-HA particles are dissolved in a suitable liquid (isopropanol, methanol, acetic anhydride or ethanol). Then, carbon black is added to the mixture in the amount that only HA can be used. This suspension is then stirred for 24 hours on a magnetic stirrer and dispersed ultrasonically. It is then rested for one hour (for particles to collapse if only HA is used). As a second step, this suspension is placed in a cell. The bio alloy plate is attached to this cell as a cathode. A smaller plate of the same bio alloy is connected as the anode. Voltage is applied to this cell. Positively charged nano HA particles are collected to form a dense coating on the cathode. Before characterization, the coated cathode is subjected to another process. There are 4 commonly used methods for this process. 1) The coated sample is dried either in air at room temperature or in a humid stove at 60 °C for 24 hours. 2) The coated sample is dried and sintered. 3) The coated electrode is sintered for one hour at 800 °C or heated to 800 °C in a pre-degassed furnace, then kept in an argon atmosphere until the temperature reaches 1000 °C, the samples are kept at 1000 °C for 1 hour and left to cool slowly in the furnace. The samples are removed after they reach room temperature (argon sintering) or removed at 800 °C in the degassed furnace and then heated to 1040 °C in vacuum. It is kept at 1040 °C for 1 hour. Then it is cooled in the oven. Then it is taken. (vacuum sintering). 4) It is dried at room temperature for 24 hours. It is sintered for 1.5 hours at 900 °C in an argon atmosphere. The coating on AZ91 samples is practically uncracked homogeneous and the surface roughness is good. (Supports adhesion and supports growth. Provides cell germination and high bone integration) Corrosion test results showed a significant decrease in corrosion rate. The coated samples showed a 90% reduction in corrosion rate compared to the uncoated samples. These results show that the coating effectively prevents corrosion [14, 15].

2.2 Sol-Gel Deposition

It is a 2-stage process. Firstly, Sol-gel solution is prepared and mixed. Then the alloy is dipped vertically. It is rotated in the solution at a speed of 2000 rpm and then the sample is taken out. In the 2nd step, the coated sample is kept at room temperature for 24 hours or dried in an oven at a temperature below 100 °C. It is then sintered at a temperature suitable for the alloy. In this method, coating thickness, homogeneity and degree of crystallinity change depending on the sintering temperature [5, 6, 14, 15].

2.3 Pulse Electroplating

It is a 3-step process. First, the electrolyte is prepared. Electrolyte is a solution containing $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, and H_2O_2 . The pH of the solution is brought to 4.5 and mixed at a speed of 400 cycles/minute until it becomes uniform. The mixture prepared in step 2 is taken into a cell where the implant cathode, platinum electrode anode and reference electrode are located. In the 3rd stage, the coating is made by providing a sudden voltage change with the help of a voltage generator [15].

2.4 Radio Frequency Magnetron Sputtering

With the help of Radiofrequency Magnetron source, the particles to be coated are sprayed onto the sample surface and coating is done. This process is carried out in an argon atmosphere and generally the radiofrequency is at the level of 500W [15].

2.5 Electrostatic Spray Coating

It is a method that can be applied in 2 different ways. In the first method, crystalline hydroxyapatite powders are sprayed onto the sample surface. These powders are subjected to electrostatic fields and make them charged. These charged particles follow the electric field lines and travel to the grounded alloy and begin to accumulate there. Therefore, hydroxyapatite is negatively charged, and the litter material is positively charged. The coated samples are then sintered in the Microwave oven. In the second method, the hydroxyapatite suspension is prepared in ethanol. The suspension is fed into the capillary tube via a peristaltic pump. Voltage is applied to the tube and grounded substrate material and the suspension is allowed to atomize. This directs the droplets onto the alloy surface and leaves a coating layer on the sample surface after the suspension evaporates. As a last step, the sample is washed with deionized water and dried at room temperature. Heat treatment can be applied to increase the bonding strength [5, 6, 14, 15]. In figure 1 schematic representation of electrostatic spray coating is shown.

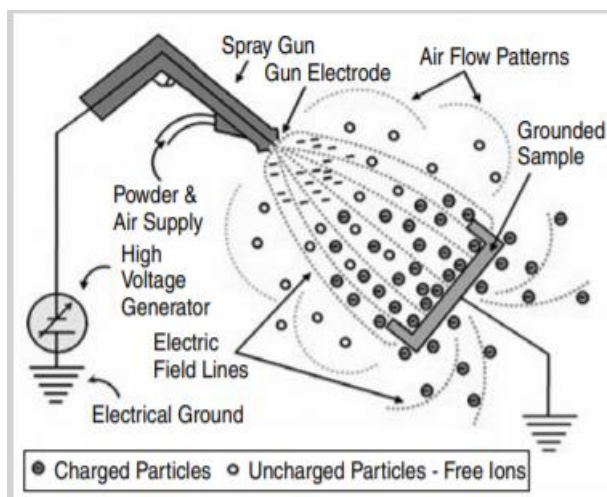


Figure 1. schematic representation of electrostatic spray coating [16]

2.6 Plasma Spray Coating

It is a very suitable method for covering implants used in orthopedic surgery, due to the ease of applying the procedure, high deposition rates, the fact that the litter material does not get too hot and is economically viable. It stands out as the most suitable method for coating metals with relatively low melting temperatures, such as Mg, since the temperature of the litter material does not rise too much. In the plasma spraying process, the coating is created by spraying molten or heat softened hydroxyapatite particles onto a metallic substrate. Typically, He, Ar, N₂, H₂ and a mixture of these gases are used as the plasma gas, while Ar is generally chosen as the main gas. Two main types of plasma are used for hydroxyapatite coating. Radio frequency (RF) and Direct current (DC). The plasma jet generated in the torch can heat the gas flowing between the electrodes to 6000–10,000 K. Compared to DC plasmas, RF plasma provides more homogeneous plasma temperature and particle velocity distributions, provides a higher purity coating due to the relatively non-contact processing to electrodes and results in a longer residence time of particles in the plasma as a result of lower plasma velocities. However, DC plasma has lower setup costs and is easy to use. In this coating process, only one surface of the sample can be covered. Therefore, the process must be applied again for other surfaces. Since the process cannot be done in a single step, different coating thickness can be observed on different surfaces [5, 6, 15, 17].

Table 1 shows the comparison of different coating methods in terms of some features. Coating thickness, advantages and disadvantages have been compared separately. Among these methods, plasma spray coating, electrostatic spray coating and dip coating methods similar to sol-gel coating were determined and applied as the methods to be applied within the scope of the thesis. The processing speed and ease of application of the plasma spray coating and electrostatic spray coating methods have been extremely important in these choices. In addition, electrophoretic coating has been applied many times in researches on Ti alloys and stainless steel, and plasma spray coating is recommended as a new trend. Although there are examples of electrophoretic coating on Mg alloys, the applications of plasma spray coating and electrostatic spray coating methods are extremely limited. However, in recent years, these 2 methods have emerged as promising methods [5, 6, 13–18].

The comparison of different coating methods is given in table 1. According to table 1, the most important coating method that stands out is seen as plasma spray coating. However, the need to apply the application repeatedly to the surfaces makes the process difficult. With electrostatic coating, it is possible to achieve coating thicknesses close to plasma spray, but the need for a secondary heat treatment makes the process difficult. The coating thicknesses made with Sol-gel are very thin, and the process steps and application are both complicated and long-lasting [19].

Table 1. comparison of different coating methods

Coating Method	Coating Thickness	Advantages	Disadvantages
Plasma Spray Coating	~30-300 μ m	-Thick layers can be coated at high deposition rates. - Increases biocompatibility, wear and corrosion resistance.	- Single surface coating can be made. -Surface cracks may occur due to rapid cooling.
Electrophoretic Coating	~0.1-2mm	-Quick coating. -Complex surfaces can be coated.	It is very difficult to make a crack-free coating. Requires high sintering temperature.
Sol-Gel Coating	<1 μ m	- Complex surfaces can be coated. -Low processing temperature. Thin film coating.	- Requires atmospheric control. -Raw materials are quite expensive.
Electrostatic Spray Coating	~1-200 μ m	-Ease of application -Quick coating -High deposition rates	-Uniform coating thickness is very difficult to obtain -High Sintering temperature

III. CORROSION TESTS

When biomaterials which are Mg based are used on the human body, they are generally used in an aqueous environment. For this reason, it is appropriate to apply corrosion tests applied in aqueous environments. There are 3 methods that can be applied when conducting corrosion studies on Mg alloys. These are weight loss method, Hydrogen collection and electrochemical methods. If it is desired to observe the passivation film and the phases formed on the surface of the material during the corrosion test, the electrochemical methods should be used. If it is desired to determine the material loss and corrosion rate due to corrosion in a long time, the weight loss method should be preferred. Especially in load-bearing parts such as screws and plates used in the skeleton system, it is extremely important to test the weight loss method in order to observe the changes in the surface and volume due to the long-term corrosion effect. However, the disadvantage of the weight loss method is that it takes an extremely long time. With the electrochemical methods, the corrosion rate data to be obtained in a few days can be reached in months with the weight loss method [20–24].

Potentiodynamic polarization (PDP), Potentiostatic polarization, Galvanostatic and Galvanodynamic polarization, Electrochemical impedance spectroscopy, Scanning vibrating electrode technique, Scanning electrochemical microscopy, Atomic emission spectroelectrochemistry methods can be considered as electrochemical methods [20]. PDP uses a reference electrode counter electrode and a potentiostat to scan the potential of an electrode at a constant speed over a fixed range. Potentiostat requirements for the PDP in recent years has led to the increasing importance of this method. This method works in the same way as potentiodynamic measurements, but here only one fixed potential is applied, and the current is measured. Potentiostatic polarization measurements can be useful when it is desired to investigate certain processes [20].

Galvanostatic polarization measurements are widely used for Mg based alloys. In electrochemical reactions, potential and current are interdependent. Therefore, it is possible to control one and measure the other. With the introduction of potentiostats, in most methods, the current is measured by applying it in a potential-controlled manner. Electrochemical impedance spectroscopy (EIS) method actually consists of measuring the response of an electrode to small-amplitude sinusoidal potential shaking at different frequencies [20].

The primary cathodic reaction in dissolution of Mg and its alloys in aqueous electrolytes is the reduction of water that causes the formation of hydrogen gas. It makes sense to collect hydrogen to determine the cathodic reaction rate. Unless there is an external influence, for the charge to be neutral, the anodic reaction rate must be equal to the cathodic reaction rate. ($i_{\text{anod}} = |i_{\text{cath}}|$). Consequently, under open circuit conditions, it is possible to determine the instantaneous corrosion rate from the rate at which H₂ is formed at the electrode surface [20].

When applying the weight loss method, the samples are dipped into a container containing that solution or the solution is sprayed on the sample surface, in whatever environment it is desired to perform a corrosion test. Generally, dipping method is used for Mg alloys, while simulated body fluid is used as a corrosive medium [17, 20].

IV. CONCLUSIONS

The use of magnesium and its alloys as biomaterials shows an increasing interest day by day. Surface modification is extremely important before these alloys are used as biomaterials. In this research, hydroxyapatite coating methods of magnesium alloys and corrosion tests used in determining the corrosion behavior afterwards were investigated.

Coating methods that do not require a secondary heat treatment, especially afterwards, have great advantages due to the low melting temperature of magnesium. Plasma spray coating stands out as the most affordable alternative.

Electrochemical methods should be used if it is desired to observe the corrosion zone and the formed phases while performing the corrosion test, and if the corrosion surface is to be observed for a long time, the weight loss method should be preferred.

REFERENCES

- [1] Hagihara K, Fujii K, Matsugaki A, Nakano T (2013) Possibility of Mg- and Ca-based intermetallic compounds as new biodegradable implant materials. *Mater Sci Eng C* 33(7):4101–4111. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2013.05.055>
- [2] Wen C, Guan S, Peng L, Ren C, Wang X, Hu Z (2009) Characterization and degradation behavior of AZ31 alloy surface modified by bone-like hydroxyapatite for implant applications. *Appl Surf Sci* 255(13-14):6433–6438. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2008.09.078>
- [3] Watanabe T, Yamashita S, Hiraishi M (2001) Effect of surface treatment on the ultrasonic weldability of AZ31B magnesium alloy plate. *Keikinzoku/Journal Japan Inst Light Met.* <https://doi.org/10.2464/jilm.51.521>
- [4] Vignesh RV, Padmanaban R, Govindaraju M (2020) Study on the corrosion and wear characteristics of magnesium alloy AZ91D in simulated body fluids. *Bull Mater Sci.* <https://doi.org/10.1007/s12034-019-1973-3>.
- [5] Bose S, Tarafder S, Bandyopadhyay A (2015) *Hydroxyapatite coatings for metallic implants*, vol. 7. Elsevier Ltd., 2015.
- [6] Kannan MB (2015) Hydroxyapatite coating on biodegradable magnesium and magnesium-based alloys. In: Mucalo M (ed) *Hydroxyapatite (HAp) Biomedical Applications*, Woodhead Publishing, Sawston, pp 289–306. <https://doi.org/10.1016/b978-1-78242-033-0.00013-4>
- [7] Hayakawa S (2015) *In vitro degradation behavior of hydroxyapatite*. Elsevier Ltd, Amsterdam.
- [8] Staiger MP, Pietak AM, Huadmai J, Dias G (2006) Magnesium and its alloys as orthopedic biomaterials: A review. *Biomaterials* 27(9):1728–1734. <https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2005.10.003>
- [9] Song G, Song S (2007) A possible biodegradable magnesium implant material. *Adv Eng Mater* 9(4):298–302. 2007, <https://doi.org/10.1002/adem.200600252>
- [10] Hahn BD et al. (2013) Effect of fluorine addition on the biological performance of hydroxyapatite coatings on Ti by aerosol deposition. *J Biomater Appl* 27(5):587–594. <https://doi.org/10.1177/0885328211415723>
- [11] Chen XB, Birbilis N, Abbott TB (2011) A simple route towards a hydroxyapatite-Mg(OH)₂ conversion coating for magnesium. *Corros Sci* 53(6):2263–2268. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2011.03.008>
- [12] Kayali Y, Aslan O, Karabaş M, Ş. Talaş Ş (2016) Corrosion behaviour of single and double layer hydroxyapatite coatings on 316L stainless steel by plasma spray. *Prot Met Phys Chem Surfaces* 52(6):1079–1085. <https://doi.org/10.1134/S2070205116060113>
- [13] Khalajabadi SZ, Abdul Kadir MR, Izman S, Ebrahimi-Kahrizsangi R (2015) Fabrication, bio-corrosion behavior and mechanical properties of a Mg/HA/MgO nanocomposite for biomedical applications. *Mater Des* 88:1223–1233. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2015.09.065>
- [14] Rahman M, Li Y, Wen C (2020) HA coating on Mg alloys for biomedical applications: A review. *J Magnes Alloy* 8(3):929–943. <https://doi.org/10.1016/j.jma.2020.05.003>
- [15] Lewis G (2017) Nanostructured Hydroxyapatite Coating on Bioalloy Substrates: Current Status and Future Directions. *J Adv Nanomater* 2(1):65–82. <https://doi.org/10.22606/jan.2017.21007>
- [16] Liu H, Jiang W, Malshe A (2009) Coating for Dental and Orthopedic Implants. *Jom* 61(9):67–69.
- [17] Baslayici S, Bugdayci M, Acma ME (2021) Corrosion behaviour of hydroxyapatite coatings on AZ31 and AZ91 magnesium alloys by plasma spray. *J Ceram Process Res* 22(1):98–105. <https://doi.org/10.36410/jcpr.2021.22.1.98>
- [18] Galicia G, Pébère N, Tribollet B, Vivier V (2009) Local and global electrochemical impedances applied to the corrosion behaviour of an AZ91 magnesium alloy. *Corros Sci* 51(8):1789–1794. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2009.05.005>

- [19] Sun L, Berndt C, Gross KA, Kucuk A (2001) Material fundamentals and clinical performance of plasma-sprayed hydroxyapatite coatings: A review. *J Biomed Mater Res* 58(5):570–592. <https://doi.org/10.1002/jbm.1056>
- [20] Esmaily M et al. (2017). Fundamentals and advances in magnesium alloy corrosion. *Prog Mater Sci* 89:92–193. <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2017.04.011>
- [21] Wang L., Shinohara T., Zhang BP (2010) Influence of chloride, sulfate and bicarbonate anions on the corrosion behavior of AZ31 magnesium alloy. *J Alloys Compd.* <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2010.02.088>.
- [22] Wang L, Shinohara T, Zhang BP, Iwai H (2009) Characterization of surface products on AZ31 magnesium alloy in dilute NaCl solution. *J Alloys Compd.* <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2009.06.071>.
- [23] Xin Y, Liu C, Huo K, Tang G, Tian X, Chu PK (2009) Corrosion behavior of ZrN/Zr coated biomedical AZ91 magnesium alloy. *Surf Coatings Technol* 203(17–18):2554–2557. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2009.02.074>
- [24] Ballerini G, Bardi U, Bignucolo R, Ceraolo G (2005) About some corrosion mechanisms of AZ91D magnesium alloy. *Corros Sci* 47(9):2173–2184. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2004.09.018>



Original Paper

Journal of Innovative Engineering
and Natural Science

(Yenilikçi Mühendislik ve Doğa Bilimleri Dergisi)

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



Preparation of poly(lactic acid) based biocomposites with poly(ethylene glycol) and montmorillonite clay by solvent casting method

Reyhan Özdoğan^a, Mithat Çelebi^{a,*}

^aDepartment of Polymer Materials Engineering, Faculty of Engineering, Yalova University, Yalova, 77200, Turkey.

ARTICLE INFO

Article history:

Received 06 June 2021

Received in revised form 20 June 2021

Accepted 25 June 2021

Available online

Keywords:

Biodegradable

Montmorillonite

Poly(lactic acid)

Solution casting

Poly(ethylene glycol)

ABSTRACT

Poly(lactic acid) is one of the most widely used bioplastics. PLA is derived from lactic acid monomer which is produced by fermentation using microorganisms. It is renewable, biodegradable, biocompatible, and low-cost aliphatic thermoplastic bioplastic. However, it displays low barrier properties to use packaging applications compared with conventional polymers. PLA has brittle, low toughness, and low thermal resistance properties. To improve the weak properties of PLA, copolymers of lactic acid are synthesized or blends of PLA with other synthetic and biodegradable polymers are prepared. PLA has been used as mulching films, biomedical devices, packaging, and membrane materials. In this study, PLA films were prepared by solution casting method using a high shear mixer for 90 sec. PLA films were blended with different concentrations of poly(ethylene glycol) (PEG) and Montmorillonite (MMT). Properties of mechanical, thermal, and optic of biodegradable films were determined using mechanical testing machine Zwick Z 1.0 kN, thermogravimetric analysis, differential scanning calorimetry (DSC), and optical microscopy, respectively.

2021 JIENS All rights reserved.

I. INTRODUCTION

Biodegradable polymers can be produced by microorganisms, animals, and plants naturally besides petrochemical resources [1, 2]. They are important because of environmental and economic interests [3, 4]. Poly(lactic acid) (PLA) is a renewable and biodegradable polymer that is used in different areas as packaging, automotive, and disposal parts [5]. It has been used in the medical industry and tissue engineering for drug releasing immobilization material and implants, biodegradable mulch, and coating, and releasing fertilizer and pesticides for agricultural application [4, 6–9]. Blend and composites of PLA are employed to enhance mechanical and thermal properties. [10, 11]. Polymer composite and blends have been used to enhance mechanical, thermal, and rheological properties [12]. Zeolites also have been used for active packaging applications because of their oxygen consumption abilities [13, 14]. Erpek et. al. studied with halloysite (HNT), carbon nanotubes (CNT), thermoplastic polyurethane (TPU) with PLA. The tensile strength of the PLA increased with CNT, however, decreased with HNT. PLA was toughened by TPU [15]. Wu et. al. prepared biodegradable PLA/MMT nanocomposites using the solution casting method. Chitosan was used to increase the chemical connection between the PLA and MMT [16]. PLA and chitosan composite films were studied by Sebastien et. al., to enhance bio-based and antifungal packaging film [17]. Varying chemicals have been investigated to plasticize PLA such as citrate esters to prevent the fragility of PLA [18]. The plasticization of PLA with triacetin [19], glycerol [20–23], sorbitol [23, 24], acetyl triethyl citrate [24–27], acetyl(tributyl citrate) [28–30] were reported in the literature. In this study, PLA was plasticized with

*Corresponding author. Tel.: +90-226-815-5419; e-mail: mithat.celebi@yalova.edu.tr

PEG400 to enhance flexibility. In addition, Montmorillonite was used to increase the mechanical properties of PLA.

II. EXPERIMENTAL METHOD

2.1 Materials and Preparation Techniques

4032 D grade Ingeo PLA was obtained from Resinex from Turkey. Montmorillonite was obtained from Sigma-Aldrich. Dioxane and Poly(ethylene glycol) (PEG400, $M_w=400$ g/mol) were bought from Merck and ZAG respectively. All chemicals were used without further purification.

PLA was dissolved in dioxane and mixed different concentrations of Montmorillonite (MMT) using by high shear mixing apparatus (Mazerustar KK-2503). MMT-based biodegradable films were prepared with solution casting method with MMT and PEG in PLA matrix. PLA was prepared at 10% (w/v) concentration in dioxane. PEG400 was added to polymer solution at different concentrations such as 5%, 7.5%, and 10% (w/v) with respect to the contents of the polymer matrix. PLA/PEG400 was blended by a magnetic stirrer at room temperature. PLA/PEG blend was cast on the glass flat surface by a manual film applicator.. This film was then immediately immersed in an ethanol/water coagulation bath for phase inversion separation. Films were incubated in a coagulation bath for 2 hours and dried at room temperature for 24 hours.

III. RESULTS AND DISCUSSIONS

Biodegradable and miscible blends are consisting of PLA and PEG. The tensile strength value of PLA/PEG blends decreases with increasing PEG content. PEG increases with interfacial adhesion and reduces the Tg of the polymer [31]. PLA displays brittle and low toughness material properties [32]. PLA was blended with PEG400 to increase flexibility in this study. PLA exhibits low strain properties in Table 1. PLA/PEG blend films have higher elongation values than PLA. As shown in Table 1, the brittleness of PLA in PEG/PLA blend films was reduced by PEG 400. In this study, improving poor properties of PLA, PLA blends and composites were prepared with PEG400 and MMT, respectively by using high shear mixing apparatus.

Table 1. Mechanical properties of PLA/PEG blend films

Sample	Tensile Strength (MPa)	Elongation at Break (%)	Young Modulus (GPa)
Neat PLA	30.72	10.28	2.98
PLA 95%/PEG 5%	28.20	60.27	0.47
PLA 92.5%/PEG 7.5%	24.99	106.37	0.3
PLA 90%/PEG 10%	20.41	39.82	0.51

The mixing of hydrophobic polymers with hydrophilic polymers has been used to grow the hydrophilicity of the polymer matrix, and enhance their anti-fouling properties [33]. The PLA/PEG blends were studied using a twin-screw extruder by melt blending method with different concentration and molecular weight PEG. Li et al. reported that the tensile stress at break of the PLA/PEG 10,000 blend significantly increased when the PEG 10,000 content was 5-15% by weight, and then decreased when the PEG 10,000 content exceeded 15% by weight [34].

The addition of plasticizer to modify PLA is a method that is used widely in the plastics industry with respect to thermoplastic materials such as PLA. The addition of plasticizers to the matrix should meet several necessary requirements. In addition to improving the deficiencies mentioned previously, it is essential to retain the main properties. The compatibility of the plasticizers with polymers should be evaluated. In addition, they should hardly migrate toward the surface of the polymer matrix to amplify the plastic effects and increase the longevity

PLA/PEG blend films have higher elongation values than PLA. Brittleness of PLA was gradually disappeared with PEG400 at PEG/PLA blend films and was obtained tough structures. PEG decreased young modulus of the blends films due to lowering stress values and low strain properties as shown in Table 1. Effects of some plasticizer were summarized and compared our results in Table 2. Plasticizers enhanced the elongation at break and elasticity of PLA blend films.. PLA is a brittle material with low toughness PLA shows low strain properties. PLA/PEG blend films have higher strain and elongation than PLA in Fig. 1. In addition, 92.5-7.5% wt PLA-PEG films displayed a higher elongation value than PLA/PEG-5%, and PLA/PEG-10% films. Up to a certain extent, the additive of PEG improved the mechanical properties of PLA. However, the addition of 10% by weight PEG exhibited the lowest mechanical properties. The best mechanical properties were achieved in 7.5% PEG added PLA film. Chieng et. al. studied with 10% wt PEG200 content to plasticize PLA by the melt blending process. They reported 29.76, 413.1, and 424 values for tensile strength (MPa), elongation (%), and tensile modulus (MPa) [35].

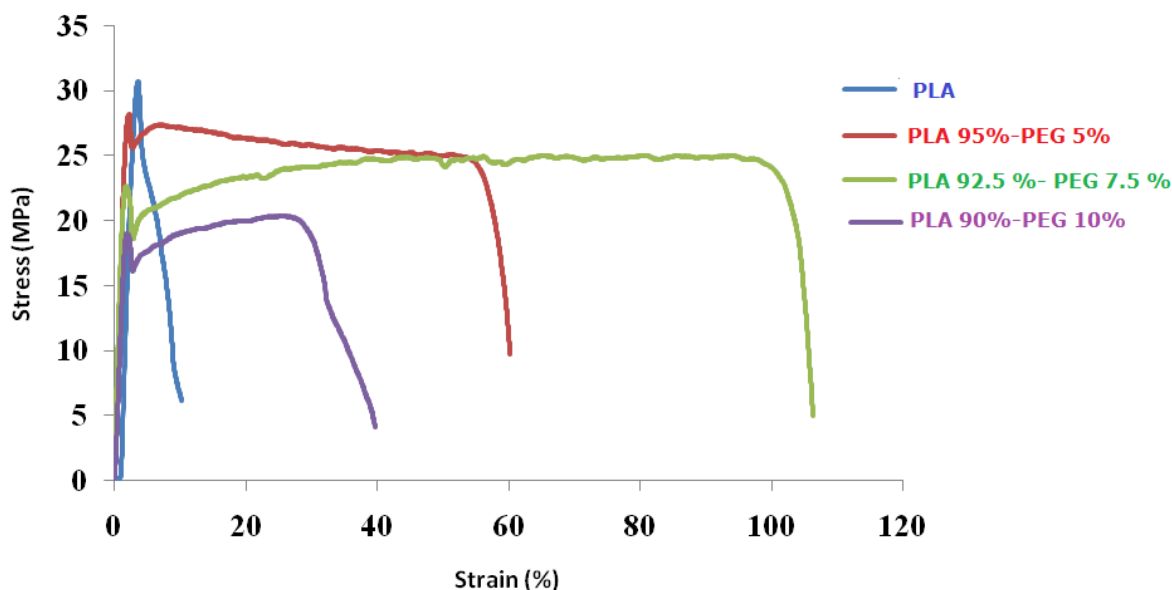


Figure 1. Strain-stress curves of PLA and PLA/PEG blends

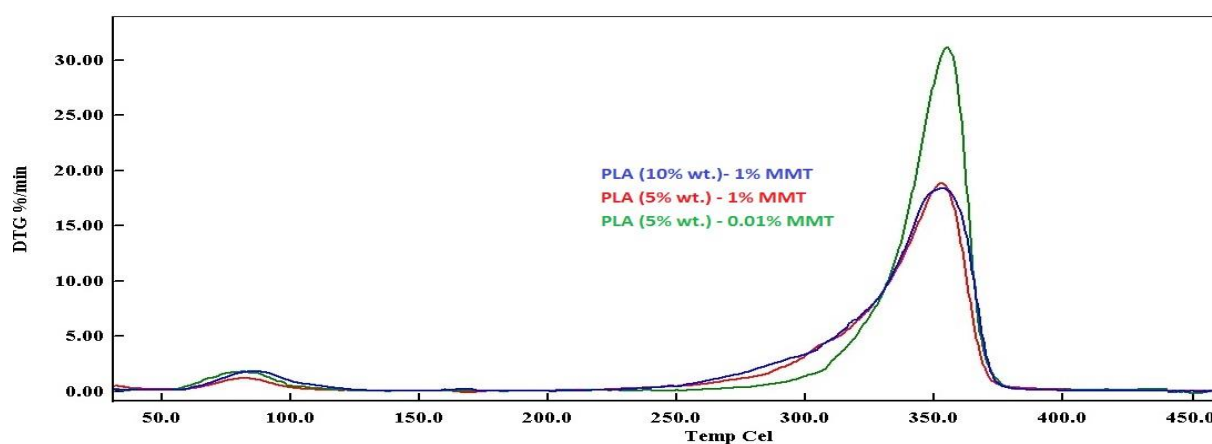
PLA films have higher stress values but does not show high elongation values in Fig. 1. This brittleness of PLA disappeared with PEG200 at PEG/PLA blend films and obtained a tough structure. PEG decreased the young modulus of blend films with lowering stress values as shown in Table 1.

Table 2. Comparison obtained results with the literature

Sample	T _g (°C)	Modulus (GPa)	Elongation at break (%)	Ref.
PLA	58	2.050	9	[36]
Neat PLA	64.4	2.98	10	This study
PLA90%/10% OLA	37	1.256	32	[36]
PLA 95%/PEG 5%	n.d	0.47	60	This study
PLA 92.5%/PEG 7.5%	n.d	0.3	106	This study
2PLA 90%/PEG 10%	n.d	0.51	40	This study
PLA90%/10% PEG400	30	1.488	26	[36]
PLA80%/20% PEG400	19	0.5	71	[37]
PLA80%/20% PEG10 KDa	34	0.7	130	[37]
PLA80%/20% ATBC	24	0.1	298	[37]
PLLA 80%/Starch 20%	59	2.8	2.5	[38]
PLLA 80%/ Starch 20% + 5% PEG400	49.4	1.1	3.0	[38]
PLLA 80%/ Starch 20% + 5% Glycerol	49.9	0.7	4.7	[38]
PLLA 80%/Starch 20% + 5% Laurly alcohol	47	1.5	1.5	[38]

PEG400: Polyethylene glycol. ATBC: Acetyl tributyl citrate. OLA: oligomeric lactic acid n.d: not defined

As the concentration of PLA in the solution increased from 5% to 10%, the melting point increased from 168.9 to 169.1. With the increase in the concentration of the polymer in the solution, there was no significant change in the increase in the melting point. Adding MMT to PLA increased the melting point of PLA (5%wt)-MMT (0.01%) PLA (5%wt)-MMT (1%) PLA from 167.9 to 168.9 °C.

**Figure 2.** TGA results of PLA (10% wt.)- MMT (1% wt.), PLA (5% wt.)-MMT (1%), PLA (5%)-MMT 0.01%)

As seen in Fig. 3, the PLA concentration of 5% or 10% in the PLA solution did not affect the degradation rate of PLA. Increasing the concentration of MMT in solution from 0.01% percent to 1% decreased the degradation rate of PLA and provided thermal stability.

Table 3. Mechanical properties of PLA-MMT composites

Sample	σ _{low} MPa	σ _{high} MPa	E _t MPa	σ _M MPa	ε _M %	σ _B MPa	ε _B %	ε _{tB} %
PLA (5% wt.)-1% MMT	0.44	1.23	386.45	6,22	1.35	6.22	1.35	1.35
PLA (5% wt.)-0.01%MMT	0.45	1.50	480.15	65,63	3.15	65.63	3.15	3.15
PLA (10% wt.)- 1% MMT	0.48	1.58	546.49	16,65	2.71	15.95	2.61	3.07

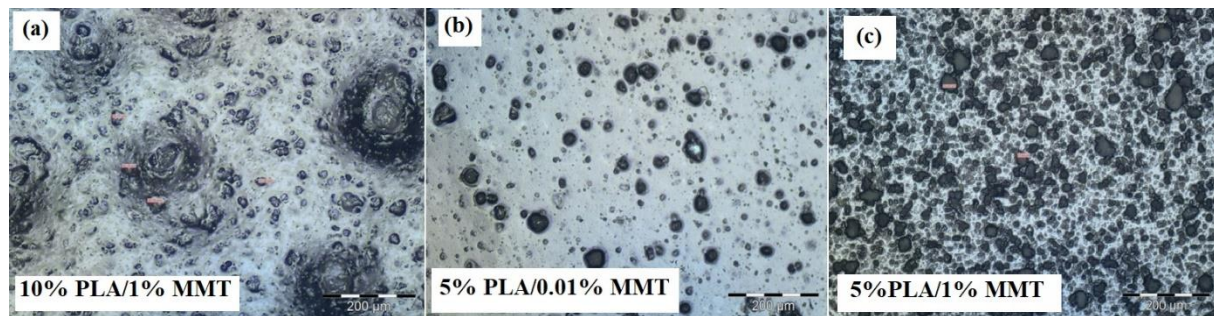


Figure 3. Optical Microscopy images of PLA composites with different amounts of PLA and MMT; a) PLA (10%wt.) and MMT (1%), b) PLA (5%wt.) and MMT (0.01%), c) PLA (wt5%) and MMT (%1)

As seen in Figure 3, it is seen that as the concentration of PLA in the solution increases, the agglomeration is higher (10% by weight of PLA), agglomeration decreases as the polymer concentration decreases to 5% and the blends are mixed more homogeneously. In addition, As seen in Fig 3, more homogeneous distribution was obtained with the addition of 1% of MMT to PLA.

In Fig. 3, 10% PLA (w/w) was prepared high content 1% MMT concentration. The high content of MMT caused to agglomeration of particles. Homogeneous distribution is more difficult especially at high concentrations of the MMT particles than low concentration such as 5% (w/w) PLA and 0.01% MMT. PLA has studied with higher molecular weight PEGs [34] and low molecular weight PEG200 [35] in the literature. But the blend of PEG 400 did not studied in our knowledge. The high molecular weight of PEG will reduce the diffusion of PEG plasticizer from the amorphous phase into the polymer solution [35]. Therefore, low molecular weight PEG was preferred.

IV. CONCLUSIONS

Blend and composites of PLA are employed to enhance mechanical and thermal properties. PLA blends and composites were prepared with PEG400 and MMT respectively in this study to improve mechanical properties of PLA. xOnce developing new methods for PLA synthesis and decrease the cost, biodegradable and synthetic PLA blends will be commonly used in agriculture and packaging industry. In addition to this PLA, composites are suitable for other areas such as medical, tissue engineering and automobile industries. Finally, PLA will gain wide acceptance for different applications instead of polyolefins and polyethylene terephthalate. Biodegradable blends and composites of PLA are predicted to be used more and more today than petroleum-derived polymers for potential applications in the future.

REFERENCES

- [1] Holmberg AL, Reno KH, Wool RP, Epps TH (2015). Biobased building blocks for the rational design of renewable block polymers. *Soft Matter*, 00:1–20. <https://doi.org/10.1039/c4sm01220h>
- [2] Ashter SA (2016) *Introduction to Bioplastics Engineering*. William Andrew Publishing, Norwich NY
- [3] Ray SS (2012) Polylactide-based bionanocomposites: A promising class of hybrid materials. *Acc Chem Res* 45(10):1710–1720. <https://doi.org/10.1021/ar3000376>

- [4] Nampoothiri KM, Nair NR, John RP (2010) An overview of the recent developments in polylactide (PLA) research. *Bioresour Technol* 101(22):8493–8501. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2010.05.092>
- [5] Auras R, Harte B, Selke S (2004) An overview of polylactides as packaging materials. *Macromolecular Bioscience* 4(9):835–864. <https://doi.org/10.1002/mabi.200400043>
- [6] Lasprilla AJR, Martinez AGR, Lunelli BH, Figueroa JEJ, Jardini AL, Filho RM (2010) Synthesis and Characterization of Poly (Lactic Acid) for Use in Biomedical Field. *Chem Eng Trans* 24:85–990. <https://doi.org/10.3303/CET1124165>
- [7] Xiong Z, Lin H, Liu F, Yu X, Wang Y, Wang Y (2016). A new strategy to simultaneously improve the permeability, heat-deformation resistance and antifouling properties of polylactide membrane via bio-based β -cyclodextrin and surface crosslinking. *Journal of Membrane Science* 513:166–176. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2016.04.036>
- [8] Abd Alsaheb RA et al. (2015) Recent applications of polylactic acid in pharmaceutical and medical industries. *J Chem Pharm Res* 7(12):51–63
- [9] Pawar RP, Tekale SU, Shisodia SU, Totre JT, Domb AJ (2014) Biomedical Applications of Poly (Lactic Acid). <https://doi.org/10.2174/2210296504666140402235024>
- [10] Sim KJ, Han SO, Seo YB (2010) Dynamic mechanical and thermal properties of red algae fiber reinforced poly(lactic acid) biocomposites. *Macromol Res* 18(5):489–495. <https://doi.org/10.1007/s13233-010-0503-3>
- [11] Tokoro R, Vu DM, Okubo K, Tanaka T, Fujii T, Fujiura T (2008) How to improve mechanical properties of polylactic acid with bamboo fibers. *J Mater Sci* 43(2):775–787. <https://doi.org/10.1007/s10853-007-1994-y>
- [12] Matta AK, Rao RU, Suman KNS, Rambabu V (2014) Preparation and Characterization of Biodegradable PLA/PCL Polymeric Blends. *Procedia Mater Sci* 6:1266–1270. <https://doi.org/10.1016/j.mspro.2014.07.201>
- [13] Shuttleworth PS, Díez-Pascual AM, Marco C, Ellis G (2017) Flexible Bionanocomposites from Epoxidized Hemp Seed Oil Thermosetting Resin Reinforced with Halloysite Nanotubes. *J Phys Chem B* 121(11):2454–2467. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.7b00103>
- [14] Miteluț AC, Tănase E, Popa VI, Popa ME (2015) Sustainable Alternative for Food Packaging: Chitosan Biopolymer-a Review 4(2):52-61
- [15] Erpek CEY, Ozkoc G, Yilmazer U (2015) Comparison of Natural Halloysite with Synthetic Carbon Nanotubes in Poly(lactic acid) Based Composites. *Polym Compos*. <https://doi.org/10.1002/pc.23816>
- [16] Wu TM, Wu CY (2006) Biodegradable poly(lactic acid)/chitosan-modified montmorillonite nanocomposites: Preparation and characterization. *Polym Degrad Stab* 91(9):2198–2204. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2006.01.004>
- [17] Sébastien F, Stéphane G, Copinet A, Coma V (2006) Novel biodegradable films made from chitosan and poly(lactic acid) with antifungal properties against mycotoxinogen strains. *Carbohydr Polym* 65(2):185–193. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2006.01.006>
- [18] Labrecque LV, Kumar R, Dave V, Gross R, McCarthy SP (1997) Citrate esters as plasticizers for poly(lactic acid). *J Appl Polym Sci* 66(8):1507–1513. [https://doi.org/10.1002/\(sici\)1097-](https://doi.org/10.1002/(sici)1097-)

4628(19971121)66:8<1507::aid-app11>3.0.co;2-0

- [19] Oksman K, Skrifvars M, Selin JF (2003) Natural fibres as reinforcement in polylactic acid (PLA) composites. *Compos Sci Technol*. [https://doi.org/10.1016/S0266-3538\(03\)00103-9](https://doi.org/10.1016/S0266-3538(03)00103-9)
- [20] Grande R, Pessan LA, Carvalho AJF (2015) Ternary melt blends of poly(lactic acid)/poly(vinyl alcohol)-chitosan. *Ind Crops Prod* 72:159–165. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2014.12.041>
- [21] Huneault MA, Li H (2007) Morphology and properties of compatibilized polylactide/thermoplastic starch blends. *Polymer (Guildf)* 48(1):270–280. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2006.11.023>
- [22] Shirai MA, Grossmann MVE, Mali S, Yamashita F, Garcia PS, Müller CMO (2013) Development of biodegradable flexible films of starch and poly(lactic acid) plasticized with adipate or citrate esters. *Carbohydr Polym* 92(1):19–22. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2012.09.038>
- [23] Li H, Huneault MA (2011) Comparison of sorbitol and glycerol as plasticizers for thermoplastic starch in TPS/PLA blends. *J Appl Polym Sci* 119(4):2439–2448. 2011, <https://doi.org/10.1002/app.32956>
- [24] Ke TT, Sun XX (2001) Thermal and mechanical properties of poly(lactic acid) and starch blends with various plasticizers. *Trans ASAE* 44(4):945. <https://doi.org/10.13031/2013.6228>
- [25] Maiza M, Benaniba MT, Quintard G, Massardier-Nageotte V (2015) Biobased additive plasticizing Polylactic acid (PLA). *Polimeros* 25(6):581–590. <https://doi.org/10.1590/0104-1428.1986>
- [26] Johnson W (2002) Final report on the safety assessment of acetyl triethyl citrate, acetyl tributyl citrate, acetyl trihexyl citrate, and acetyl trioctyl citrate. *Int J Toxicol* 21(2):1–17. <https://doi.org/10.1080/10915810290096504>
- [27] Zhang JF, X. Sun X (2004) Physical characterization of coupled poly(lactic acid)/ starch/maleic anhydride blends plasticized by acetyl triethyl citrate. *Macromol Biosci* 4(11):1053–1060. <https://doi.org/10.1002/mabi.200400076>
- [28] Arrieta MP, Fortunati E, Dominici F, López J, Kenny JM (2015) Bionanocomposite films based on plasticized PLA-PHB/cellulose nanocrystal blends. *Carbohydr Polym* 121:265–275. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2014.12.056>
- [29] Arrieta MP, López J, López D, Kenny JM, Peponi L (2016) Biodegradable electrospun bionanocomposite fibers based on plasticized PLA/PHB blends reinforced with cellulose nanocrystals. *Ind Crops Prod* 93:290–301. 2016, <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2015.12.058>
- [30] Cui L, Zhu CL, Zhu P, Tsou CH, Yang WJ, Yeh JT (2012) Preparation and physical properties of melt-blown nonwovens of biodegradable PLA/acetyl tributyl citrate/FePol copolyester blends. *J Appl Polym Sci*. <https://doi.org/10.1002/app.36429>
- [31] Mainardes RM, Khalil NM, Gremio MPD (2010) Intranasal delivery of zidovudine by PLA and PLA-PEG blend nanoparticles. *Int J Pharm* 395(1–2):266–271. <https://doi.org/10.1016/j.ijpharm.2010.05.020>
- [32] Zaaba NF, Jaafar M, Ismail H (2021) Tensile and morphological properties of nanocrystalline cellulose and nanofibrillated cellulose reinforced PLA bionanocomposites: A review. *Polym Eng Sci* 61(1):22–38. <https://doi.org/10.1002/pen.25560>

- [33] Shen P, Moriya A, Rajabzadeh S, Maruyama T, Matsuyama H (2013) Improvement of the antifouling properties of poly (lactic acid) hollow fiber membranes with poly (lactic acid)-polyethylene glycol-poly (lactic acid) copolymers. *Desalination* 325:37–39. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2013.06.012>
- [34] Li FJ, Liang JZ, Zhang SD, Zhu B (2015) Tensile Properties of Polylactide/Poly(ethylene glycol) Blends. *J Polym Environ* 23(3):407–415. <https://doi.org/10.1007/s10924-015-0718-7>
- [35] Chieng BW, Ibrahim NA, Yunus WMZW, Hussein MZ (2013) Plasticized poly(lactic acid) with low molecular weight poly(ethylene glycol): Mechanical, thermal, and morphology properties. *J Appl Polym Sci* 130(6):4576–4580. <https://doi.org/10.1002/app.39742>
- [36] Avérous L (2004) Biodegradable Multiphase Systems Based on Plasticized Starch: A Review. *J Macromol Sci Part C Polym Rev* 44(3):231–274. <https://doi.org/10.1081/MC-200029326>
- [37] Tsui A, Wright ZC, Frank CW (2013) Biodegradable polyesters from renewable resources. *Annu Rev Chem Biomol Eng* 4:143–70. <https://doi.org/10.1146/annurev-chembioeng-061312-103323>
- [38] Garlotta D (2002) A Literature Review of Poly (Lactic Acid). *J Polym Environ* 9(2):63–84. <https://doi.org/10.1023/A:1020200822435>



Eklemlerli imalat yöntemlerinde metal tozu patlama riski ve önleme yöntemleri

Seda Atas Bakdemir^{a,b}, Yahya Bozkurt^c ve Serdar Salman^{c,d}

^aMilli Savunma Üniversitesi, Deniz Harp Okulu, Makine Mühendisliği, Tuzla, İstanbul ve 34940, Türkiye.

^bMarmara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği, Kadıköy, İstanbul, 34722, Türkiye.

^cMarmara Üniversitesi, Teknoloji Fakültesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği, Kadıköy, İstanbul, 34722, Türkiye.

^dMilli Savunma Üniversitesi, Beşiktaş, İstanbul, 34722, Türkiye.

MAKELE BİLGİSİ

Makale Geçmişi:

Geliş 22 Haziran 2021

Düzeltilme 7 Temmuz 2021

Kabul 29 Temmuz 2021

Çevrimiçi mevcut

Anahtar Kelimeler:

Toz patlaması

Metal tozu bulutu

Eklemlerli imalat

Patlama güvenliği

ÖZET

Metal tozu patlamaları, çeşitli yanıcı malzemelerin tozlarını üreten, kullanan ve/veya işleyen endüstrilerde güvenlik açısından kritik bir tehdit oluşturmaktadır. Toz patlamaları ne yazık ki genellikle ciddi yaralanmalara, can kayıplarına ve maddi hasara neden olur. Metal tozları, yanma reaksiyonları sonucu oluşan yüksek sıcaklık dereceleri, daha ışımsal ısı transfer etkileri ve su ile yüksek derecedeki reaktif etkileşimleri nedeniyle artan bir patlama şiddeti ve hassasiyeti sergilemektedirler. Endüstriyel tesislerde gerçek ortam koşullarındaki patlama gelişimini tahmin edecek yöntemlerini geliştirmek karmaşık ve zordur. Bir metal toz türü için, toz bulutlarının tutuşma olasılığı ve yanma oranları, toz bilimi ve teknolojisinde belirtilen parametreler ile önemli ölçüde değişmektedir. En tehlikeli süreçler, tutuşmaya en duyarlı ve reaktif olan daha küçük parçacıkları içermektedir.

Avantajlarıyla dikkat çeken eklemlerli imalat yöntemleri, çeşitli ilkeler ve hammaddeler kullanan tasarımlar ile daha geniş kullanım alanları bulmaktadır. Ancak bu teknoloji, benzersiz bir üretim potansiyelinin yanı sıra toz patlama riskini de beraberinde getirmektedir. Bu çalışmada, bir toz patlaması için gerekli olan koşullar, ısı kaynakları açıklanmış ve toz özelliklerinin patlama üzerindeki etkileri tartışıldıktan sonra eklemlerli imalat yöntemlerinde artan metal tozu kullanımı ile patlama risk ilişkisi analiz edilmiş ve alınabilecek koruyucu önlemler ile bu önlemlerin metal tozu içeren süreçlerdeki uygulama zorlukları üzerinde durulmuştur.

2021 JIENS Tüm hakları saklıdır.

Metal dust explosion risk in additive manufacturing and prevention methods

ARTICLE INFO

Article history:

Received 22 June 2021

Received in revised form 07 July 2021

Accepted 29 July 2021

Available online

Keywords:

Dust explosion

Metal dust cloud

Additive manufacturing

Explosion safety

ABSTRACT

Metal dust explosions pose a critical safety threat in industries that produce, use and/or process dusts of various combustible materials. Unfortunately, dust explosions often cause serious injury, death and financial loss. Metal powders exhibit increased explosion severity and sensitivity because of their large heats of combustion, higher combustion temperatures, radiative heat transfer effects, and highly reactive interactions with water. Developing methods to predict explosion progression in real ambient conditions in industrial plants is complex and difficult. For a metal powder type, the ignition probability and combustion rates of dust clouds differ considerably with the parameters specified in powder science and technology. The most dangerous processes involve the smaller particles that are most sensitive and reactive to ignition.

Additive manufacturing methods, which attract attention with their advantages, are commonly used with designs using various principles and raw materials. However, this technology brings with it a unique production potential as well as the risk of dust explosion. In this study, the fundamental requirements for an explosion, heat sources are explained and after discussing the effects of dust properties on the explosion, the relationship between the increased use of metal powder in additive manufacturing methods and the explosion risk is analysed. In addition, the protective measures to be taken against the risk of metal dust explosion and the difficulties of applying these measures are emphasized. 2021 JIENS All rights reserved.

I. GİRİŞ

Toz parçacıkları, çapı genellikle 1 mm'den küçük, hava ortamında asılı kalabilen ve şartlara bağlı olarak çökebilen, birimsel olarak belirli bir hacim içerisindeki ağırlıklarına (m^3/mg) veya toz sayısına ($m^3/tane$) bağlı olarak ifade edilen parçacıklardır [1]. Partiküllerin alt grubunu oluşturan toz tanelerinin boyutları 0.10-300 μm arasında değişmektedir. Tozların havada asılı kalıp kalmama davranışları ise çap, büyüklük, şekil, yoğunluk vb. aerodinamik özelliklerine bağlı olarak değişmektedir [2].

Genel olarak, organik maddelerin çoğu, birçok metal ve bazı metal olmayan inorganik maddeler; belirli bir parçacık boyutu değerlerinde küçük olduklarında ve havada yeterli konsantrasyonu oluşturacak şekilde dağılım sergileyip asılı olarak kalabildikleri koşullarda yangın veya patlama meydana getirebilmektedir [3]. Toz patlaması olarak adlandırılan olgu temel yanma prensiplerine dayanan ve günlük hayatta kolayca gerçekleşebilecek bir olaydır. En basit olarak bir odun parçasının tutuşturulduktan sonra yavaş bir yanma gerçekleştirerek belirli bir zaman diliminden sonra ısı enerjisini serbest bıraktığını görebiliriz. Ancak odun parçası daha küçük parçalar haline getirildiğinde, havayla temas eden yüzey alanının artmasına bağlı olarak yanma hızı da artar. Odun parçası boyutları maksimum 0.1 mm boyutunda olan daha küçük partiküller haline getirildiğinde ise bu parçacıklar havada yoğun bir bulut halinde yayılır. Bu partiküller oluşan bulut bir ısı kaynağı ile karşılaştığında yangın veya yeterli basınç sağlandığında patlama ile sonuçlanabilir. Bu durum bir toz patlamasını ifade etmektedir [4,5]. Yangın ve patlama arasındaki en temel fark ise enerji salınım hızlarıdır. Yangında enerji salınımları uzun sürelerde gerçekleşirken patlamalar için bu süre çok kısa ve anidir. Patlama için bir yangın oluşumu ve kimyasal tepkimenin gerçekleşmesi gerekmez. Ancak yangın bir patlama için öncü olabilirken, aynı şekilde patlama da bir yangına öncülük edebilir, ortamda diğer yanıcı gaz ve sıvıların bulunması ise ikincil patlamalara sebebiyet verebilmektedir [6].

Metal sektörü dünyada olduğu gibi Türkiye içinde önemli bir sektör kolunu temsil etmektedir. Her ne kadar uzman olmayan kişilerin ortak deneyimi, metallerin tipik olarak yanmayacağı yönünde olmasına rağmen birçok metal, ince bir toz olarak bulunduğu yangın ve patlama tehlikesi oluşturmaktadır. Ulusal Yangından Korunma Birliği (NFPA)'nın Yanıcı Metaller Standart'ına (NFPA 484) göre, "yeterince ince formdaki metal yanıcı ve/veya patlayıcı olabilir" şeklinde ifadesi vardır. Buna iyi bir örnek, oksitlenmemiş ince bir toz olarak bulunduğu demir tozunun yanıcılığıdır [7,8].

Son yıllarda artan rekabet koşulları ve üretim hızı, metal arıtma, işleme ve depolamadaki büyüme, metal tozu patlamaları kazalarının oluşmasına yol açmıştır. 2010 yılında, New Cumberland, WV'de bir metal üreticisi olan AL Solutions şirketinde arızalı bir karıştırıcıda sürtünmeli ısıtma veya kıvılcımlar tarafından tetiklenen yıkıcı bir metal tozu patlaması yaşanmıştır. Bu titanyum ve zirkonyum tozu patlaması üç kişinin ölümüne ve bir ciddi yaralanmalara yol açmıştır [9,10]. Ağustos 2014'te Çin'in doğu Jiangsu Eyaletinde General Motors'a parça sağlayan bir fabrikada çok daha yıkıcı bir başka metal tozu patlaması meydana gelmiştir. Yetersiz tesis bakımı ve yetersiz izolasyon teknikleri, alüminyum alaşımı tozunun tehlikeli bir şekilde birikmesine ve yeterli bir tutuşma kaynağı bulması ile patlamasına sebep olmuştur. Bu patlamanın ise 146 kişinin ölmesi ve 114 kişinin yaralanmasıyla sonuçlanması, toz patlamasından kaynaklanan kazaları önlemek için daha etkili yöntemler ve maddeler geliştirme ihtiyacına yol açmıştır [10,11].

Bu çalışma kapsamında ciddi bir sağlık, çevre ve güvenlik problemi oluşturabilecek metal tozu patlamalarının oluşum sebepleri ve kaynaklarının belirlenmesi, önlemek için uygulanması gereken tedbirler açıklanacaktır.

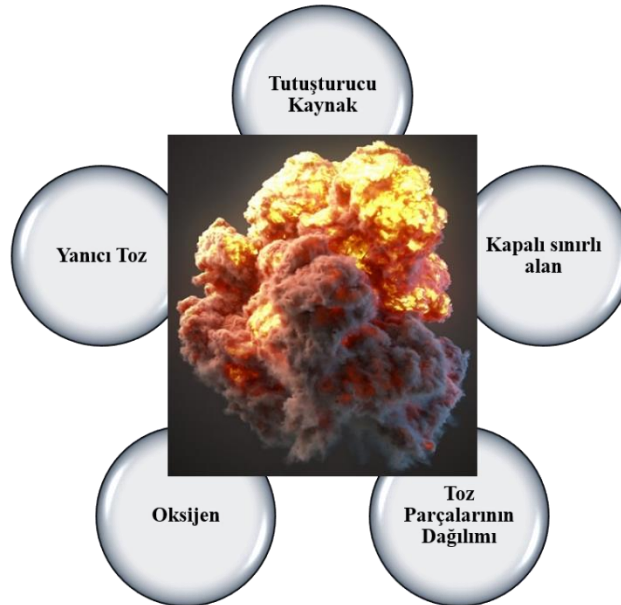
Ayrıca özellikle son yıllarda popüler hale gelen toz metalürjisi (TM) ve eklemeli imalat teknikleriyle (Eİ) birlikte artan metal tozu kullanımında dikkat edilmesi gereken hususların incelenmesi hedeflenmektedir.

II. TOZ PATLAMASI

2.1 Toz Patlamasının Oluşması İçin Gerekli Şartlar

Bir oksitleyicinin varlığı ile meydana gelen yanmada ayrıştırılan yakıtla bağlı olarak çeşitli ürünler açığa çıkmaktadır. Oksidatif reaksiyonlar sırasında organik hidrokarbon ayrışması genellikle karbondioksit, su buharı ve ısı yayar. Organik maddelerin aksine, metal yanması, oluşan ürünlerde çok daha fazla değişkenliğe sahiptir. Oksijen altında tutuşmanın ardından, saf metal tozları tipik olarak ısı ve ilgili metal oksit oluşturmak için ayrışır. Yakıt cinsi ne olursa olsun patlama olması için sağlanması gereken ve yanma beşgeni olarak isimlendirilen evrensel kriterler söz konusudur (Şekil 1’de gösterilmiştir.). Bunlar:

- (1) yanıcı tozun varlığı,
- (2) oksitleyici (havada O₂),
- (3) tozun havadaki konsantrasyonu,
- (4) yeterli ateşleme kaynağı,
- (5) kapalı ortam olarak sayılabilir [10].



Şekil 1. Toz Patlama Beşgeni [10]

Havadaki oksijen, çoğu yanıcı madde için en yaygın oksitleyicidir. Bununla birlikte, materyali oksitleyebilen diğer gazlar da yanıcı bir toz olayında bir oksitleyici görevi görebilir. Örneğin bazı metaller, diğer yakıtlar için söndürme ajanı olarak kullanılan halojenler ile, hatta karbondioksitle reaksiyona girebilmektedir. Malzemeye bağlı olarak, yanıcı bir toz olayını tutuşturmak için statik elektrik, elektrikli ekipmandan gelen kıvılcıklar, sıcak yüzeyler, sürtünmeli ısıtma ve açık alevler gibi çeşitli tutuşma kaynaklarından oluşmaktadır. Tozlar katı fazda olduğundan

tutuşabilmesi için tozun oksitleyici bir ortamda uygun konsantrasyonlarda dağıtılması gerekmektedir. Toz, toz işleme süreçleri veya ekipmandan istem dışı salınımlar veya bir tesisteki birikimlerin dağılmasıyla dağılabilir. Yüksek derecede basınca neden olan hasarlı bir patlamanın oluşması için sıcak yanma ürünlerinin genişlemesini sınırlayarak bir basınç artışına neden olacak şekilde bir miktar hapsedilme gereklidir. Hapsedilme ise bir toz toplayıcı veya bir binanın duvarları gibi ekipmanın dış kabuğundan veya çok sıkışık bir alanın varlığından kaynaklanabilir [12].

2.2 Tozların Sınıflandırılması

Bir toz tabakası, yabancı bir kaynakla tutuşturulabiliyorsa ve bu şekilde oluşan yangın, dış kaynak uzaklaştırıldıktan sonra yeterince yayılıyorsa "yanıcı" olarak kabul edilir. Tüm patlayıcı tozlar yanıcı özellikte olmalıdır, ancak tüm yanıcı tozlar kolayca patlayıcı değildir [13,14]. Örneğin, antrasit ve grafit, yüksek yanma sıcaklıklarına sahip olmalarına rağmen kolay patlayıcı değildir. Bir toz tabakasının tutuşabilirliğinin ve bir toz tabakasının yanma yoğunluğunun bir başka ölçüsü "yanma sınıfı"dır. Uluslararası Sosyal Güvenlik Derneği (ISSA) standardı dikkate alınarak yapılan bu sınıflandırma, bir gaz alevi veya sıcak platin tele maruz kaldığında tanımlanmış bir yığının yanma davranışını esas almaktadır.

- (1) CC1: ateşleme yok; kendi kendine yanma yok.
- (2) CC2: kısa ateşleme ve hızlı söndürme; kısa süreli yerel yanma.
- (3) CC3: bölgesel yanma veya yayılmadan parlamaya; yerel sürekli yanma, ancak yayılma yok.
- (4) CC4: parlayan bir yangının yayılması; yayılma için için yanan yanma.
- (5) CC5: açık ateşin yayılması; açık alev yaymak.
- (6) CC6: patlayabilir yanma; patlayıcı yanma.

Metal tozları yanma tehlikesi oluşturabilme ihtimalleri açısından çeşitli sınıflara ayrılmaktadır. Bunlar reaktif (demir, çelik, çinko vb.), oldukça reaktif (silikon vb.) veya aşırı derecede reaktif (alüminyum ve magnezyum vb.) olarak sayılabilir. Her reaktivite derecelerine karşılık gelen tehlike sınıfı bulunmaktadır. Bu sınıflandırmaların belirlenmesinde laboratuvar ortamında ölçülen ve toz patlamasının ciddiyetini ifade eden K_{St} değeri ve maksimum yanma basıncı (P_{max}) değeri dikkate alınır. Küp kök yasası olarak dayandırılan ve Bartknecht tarafından tanımlanan " K_{St} değeri" terimi, bir toz tutuşturulduğunda 1 m³ tanktaki maksimum basınç artış oranını diğer bir deyişle "toz patlaması şiddeti" temsil etmektedir. "St" kısaltmasının kökeni, toz anlamına gelen Almanca "staub" kelimesinden gelmektedir.

Patlama endeksleri testi EN 14034-1: 2004 (toz bulutlarının maksimum patlama basıncının P_{max} 'ın belirlenmesi) ve EN 14034-2: 2006 (toz bulutlarının maksimum patlama basıncı artış hızının belirlenmesi K_{St}) standartlarına uygun olarak yapılmalıdır [16]. Testler, en zorlu şartlardaki proses tesisi koşullarını simüle etmek için yüksek türbülans durumunu yeniden üreten 20 litrelik bir küre aparatında gerçekleştirilir ve maksimum patlama basıncı artış hızı $E_{ş.1}$ 'de belirtilen şekilde hesaplanır.

$$K_{St} = \left(\frac{dP}{dt} \right)_{max} \times V^{1/3} \quad (1)$$

Burada V test odasının hacmini (m³) ifade etmektedir. Bu ilişki genellikle kübik yasa olarak adlandırılır. 1 bar ve oda sıcaklığı başlangıç koşulları ile 1 m³ küreye oranlanmış maksimum basınç artış hızını esas almaktadır. K_{St}

endeksinin geçerliliği test düzeneğinde kullanılan oda hacmindeki patlamalar için geçerli olmaktadır. Çünkü laboratuvar test koşulları ile bir tesis veya fabrikadaki fiili durum arasında farklılıklar söz konusudur. Bu nedenle, işlenen gerçek toz (veya toz kombinasyonları) üzerinde testler yapmak ve ayrıca çalışma alanında deneyimlenen gerçek ortamı (yani sıcaklık, nem, türbülans vb.) mümkün olan en yakın değerlerde simüle etmek önemlidir. Belirli bir malzemenin farklı cihazlarda belirlenen K_{St} değerlerinin, ortam koşullarına bağlı olması ve farklılık göstermesi toz patlama şiddetini göreceli olarak ifade eden bir sabit olmasına neden olmaktadır. Genel olarak, K_{St} değeri ne kadar büyükse, patlama o kadar şiddetli olmaktadır. K_{St} aynı zamanda tozun yanma özelliğinin sınıflandırılmasında kullanılan parametrelerden biridir. Tablo 1'de K_{St} değerlerine göre tozların sınıflandırılması verilmektedir [16].

Tablo 1. K_{St} Değerine Göre Toz Patlama Sınıfları [15]

Toz Patlama Sınıfı	K_{St} (bar.m/s)	Karakteristik
St 0	0	Patlamaz
St 1	>0 ve ≤200	Zayıf Patlayıcı
St 2	>200 ve ≤300	Kuvvetli Patlayıcı
St 3	> 300	Çok Kuvvetli Patlayıcı

2.3 Toz Özelliklerinin Patlama Olayına Etkisi

Toz metalürjisi ve bağlı teknolojilerinde meydana gelen toz patlama olaylarını doğru bir şekilde analiz edebilmek ve gerekli önlemleri alabilmek için toz bilimi ve uygulamalarını doğru bir şekilde analiz etmek gerekmektedir. Bu nedenle parçacık veya toz karakterizasyonu, toz mekaniği, kırma, öğütme ve aşındırma yoluyla ince parçacıkların üretimi ve toz bulutu oluşumu gibi konular üzerinde yoğunlaşılmalıdır.

Genel olarak bir toz bulutu içerisinde parçacık boyutu ne kadar küçük ise toz bulutunun tutuşabilirliği o kadar kolay ve patlama şiddeti daha yüksek olmaktadır. Yanma prosesinin temelinde yanıcı bir gaz ile havadaki oksijen reaksiyonu söz konusudur. Partikül boyutu gazlaştırma sırasında güçlü bir etkiye sahiptir, daha küçük parçacıklar, geniş yüzey alanları nedeniyle hızla gazlaştırılabilir [17]. En az 1 mm'ye kadar olan partikül boyutu ölçümleri, metal tozlarının tutuşabilirliği ve patlayabilirliği açısından büyük önem taşımaktadır. Mikron ve nano seviyedeki partiküllerin toz patlaması riski daha fazladır. Ancak toz boyutu ve risk oranının sonsuz bir doğrusal ilişkide gideceği konusunda bir kesinlik söz konusu değildir ve sınırlayıcı bir alt boyutun olduğu belirtilmektedir [18]. Alüminyum için parçacık boyutunu nanometre aralığına düşürmenin aglomerasyon etkisi sayesinde daha düşük K_{St} değerinin elde edildiği çalışmalar mevcuttur [16,19].

Partikül boyutunun yanı sıra şekilleri de yanma karakteristiğine etki eden parametrelerdendir. Bagaria P. ve diğerlerinin yapmış oldukları çalışmada benzer kimyasal bileşime, partikül boyut dağılımına sahip küresel şekilli ve düzensiz şekilli alüminyum tozları seçilmiştir. Sonuçlar, düzensiz şekilli tozun minimum tutuşma enerjisinin (MTE), küresel şekilli tozun MTE'sinden daha düşük olduğunu göstermektedir. Bu değer bir toz patlamasını başlatmak için gereken en az miktarda kıvılcım tutuşturma enerjisini ifade etmektedir [6,20]. Düzensiz şekilli parçacıklar, toz bulutu dinamiklerini etkileyen ve daha düşük iletken ısı direncine yol açan daha geniş bir özgül yüzey alanına sahiptir, böylelikle tozun tutuşmasını ve alevin yayılmasını kolaylaştırır. Partikül morfolojisinin MTE değeri üzerine etkilerinin incelenmesiyle daha az tehlikeli formdaki tozun işlenmesi için rehberlik sağlanabilir [21].

Toz boyutu parametresiyle ilgili olarak verilebilecek diğ er bir örneklem ise ultra ince parç acıklar (<1 µm) piroforik özellikte (yani hava ile temas ettiklerinde kendiliğ inden yanabilirlik) olmasıdır. Örneğ in ince alüminyum parç acıkları, St3 sınıflandırmasına karş ılık gelen yüksek K_{St} (> 300 bar.m/s) ve P_{max} (> 10 bar) değ erleri ve düşük minimum tutuş ma enerjisi (MTE <10 mJ), bu tür alevlenmelerin önlenmesini ve hafifletilmesini zorlaştırır [20].

III. TOZ PATLAMASI TETİKLEYİCİLERİ

Teorik olarak ele alındığında, toz patlaması tehlikesi proseslerde yapılan düzenlemeler ve önlemler ile ortadan kaldırılabılır, ancak pratikte, bu tür modifikasyonlar yapılması çoğ u endüstriyel kurum açısından ekonomik bir zorluk olarak görülmektedir. Bu durumda toz patlaması kalıcı bir tehlike haline gelmektedir. Yüksek maliyetli düzenlemelerin mümkün olmadığı durumlarda imkanlar dahilinde ilk adım önlemlerinin alınması gerekir. İlk adım patlamayı tetikleyen faktörleri (parlama noktalarını) belirlemek ve bu faktörlerin devreye girmesini önlemektir. Bir toz patlamasını tetikleyebilecek olan nedenler, alev ve doğ rudan ısıya maruz kalmak, sıcak iş uygulamaları ve sıcak yüzeyler, elektrostatik ve elektriksel kıvılcımlar, statik elektrik, sürtünme ısısı sonucunda oluşan kıvılcımlar, kendi kendine ısı oluşturan prosesler, yıldırım olarak sayılabilmektedir. Bu tutuşturma kaynakları sıcaklık, enerji ve güç açısından farklılık gösterir; tozlar özelliklerine bağı lı olarak düşük enerjili ve yüksek enerjili tutuş ma kaynakları ile tutuşabilir.

3.1 Alevler ve Doğ rudan Isınma

Isı kaynakları arasında en belirgin olan çeş ittir. Sistemdeki ısı kaynağ ının dolaylı kaynaklar sistem uzaklaştırılması ile önlem alınabilir. Sıcak su veya buharın borulardan sirküle edilmesi ve sıcak su / buhar banyolarının kullanılması gibi dolaylı ısıtma yöntemleri kullanılarak risk azaltılabilir.

3.2 Kendi Kendine Isınma

Ekzotermik reaksiyonlar nedeniyle kendiliğ inden ısınma veya kendiliğ inden yanma meydana gelebilmektedir. Çok çeş itli reaksiyonlar kendi kendine ısınmaya neden olabilir. Bunlar, oksidasyon reaksiyonlarının yanı sıra belirli tozların su veya ağı şla reaksiyonunu içerir. Nispeten düşük sıcaklıklarda oksidasyon yoluyla kendi kendine ısınabilen malzemelerin örnekleri arasında ABS reçine tozu, aktif karbon, kömür ve çeş itli kimyasal ara maddeler bulunmaktadır. Bu tür reaksiyonların baş lama süreleri uzun ve ilerleme hızları yavaş olabilmektedir. Yağ ve termal bozunma gibi ürünler de kendi kendine ısınma sürecine katkıda bulunabilir. Depolama ve iş lem süreci sırasında yüzey sıcaklık kontrolünün sağ lanması önemlidir. Özellikle tozun kuru tutulması amacıyla yüksek bir sıcaklık ile depolanmaya baş landığı durumlar daha çok dikkat gerektirir. Kurutucudan gelen sıcak tozun hazneye boş altılması sırasında kaza riski daha da artar. Depolamadan önce tozun soğ utulması gerekebilir. Farklı numune boyutları ve bileşimleri için kendi kendine ısınma baş langıç sıcaklıklarını belirlemek için çeş itli laboratuvar testleri geliştirilmiştir. Bunlar, izotermal bir fırında toz paketi testi, yavaş bir hava sıcaklığı artış hızıyla ısıtılmış hava akışı testi ve kendiliğ inden hızlanan ayrış ma sıcaklığını belirlemek için bir paket testidir. Laboratuvar verilerinin ve ölçeklendirme denklemlerinin kombinasyonu daha sonra kendi kendine ısınmayı ve kendiliğ inden tutuşmayı önlemek için uygun tesis seviyesinde önlemleri oluşturmak amacıyla kullanılabilir [14,22].

3.3 Sıcak İş Prosesleri ve Yüzeyler

Kaynak ve kesme gibi işlemler sırasında üretilen aşırı ısı, işlem yapılan çevre etrafındaki düşük tutuşma eşliğine (100–200 °C) sahip toz olduğunda bir başka belirgin tetikleyicidir. Kazalar genellikle bu tehlikenin farkına varılmadığı ve sıcak iş başlamadan önce ekipmandaki toz temizlenmediği için meydana gelir.

Buhar borusu veya elektrik lambası gibi sıcak bir yüzeye sahip ekipmanlar veya aşırı ısınmış hareketli ekipmanlar, bu kategoriye girmektedir. Bir toz tabakasının tutuşmasına neden olabilecek yüzey sıcaklığı genellikle 100–200 °C aralığındadır. Tutuşma sıcaklığı, tabakanın kalınlığı arttıkça bu aralığın alt sınırına yaklaşır. Bunun temel sebebi tozların zayıf bir ısı iletken olması ve ekipman üzerindeki toz tabakasının artmasıyla atmosfere ısı kaybı önlenerek ve toz yığını altındaki yüzey sıcaklığının, toz tutuşma noktasına yükselmesidir. Sıcak yüzey üzerinde biriken bir toz yığınının yanma özellikleri de farklılık göstermektedir. Bazı tozlar doğrudan katı fazda alevle veya için için yanarken, bazıları sıvı olarak erir ve yanar. Bazı tozlar ise büyük miktarlarda yanıcı gazlar açığa çıkarabilir. Farklı tozların ürettiği alevlerin boyutları da değişiklik göstermektedir. Pompa ve motor gibi makinelerde yaşanan sıkıntılar sonucunda sıcak yüzeyler de oluşabilir. Bu durumlarda yüzey sıcaklıkları gibi özelliklerin izlenmesi gerekebilir.

3.4 Akkor Malzeme

Yanan parçacıklar veya diğer akkor malzemeler, toz işleme ekipmanının içinde bir toz patlamasına neden olabilir. Patlama daha sonra kanallardan ve bağlı parçalardan geçebilir. Doğrudan ateşleme sistemleri, akkor parçacıkların potansiyel kaynaklarıdır. Doğrudan ateşlemeli kurutucularda, bu tür akkor malzemenin girişini önlemek için hava girişi ince bir ara tabaka ile korunmalıdır.

3.5 Elektrostatik Kıvılcımlar

Elektrikli ekipmandan elektrostatik deşarj, bir kıvılcıma neden olabilir ve bu da bir toz bulutunu tutuşturabilir. Elektrikli ekipman, tahrik kapasitesi veya endüktif deşarj oluşmayacak şekilde tasarlanmalıdır.

3.6 Elektrik Kıvılcımları

Anahtarlı ve rölelerin normal çalışmasında ve arızalı elektrikli ekipmanlarda elektrik kıvılcımları meydana gelir. Bu tipteki ekipmanların tercihinde özellikle aleve dayanıklı olan ve toz geçirmez ve tamamen tozu dışarıda tutan ekipman tercih edilmelidir. Elektrikli ekipman ve kablo tesisatı, toz bulutlarını kıvılcımlar, arklar veya ısıtılmış yüzeylerle tutuşturabilecek kaynaklardır.

3.7 Sürtünme Kıvılcımları

Sürtünme kıvılcımları, bir katının diğeriyle temas ettiği her yerde veya taşlama sırasında meydana gelebilir. Sürtünme demiri gibi yabancı maddeler de kıvılcımlara neden olabilir. Ayrıca tozun kendisi ekipmanın çalışmasına engel olursa, aşırı yüklenmeye neden olarak kıvılcım oluşturabilir. Sürtünme kıvılcımlarını önlemek için, toz akışı kontrol edilmeli ve makine aşırı yüklemeyi engelleyecek şekilde tasarlanmalıdır. Yabancı cisimlerin

uzaklaştırılması, özellikle malzeme taşınımı sırasında manyetik veya pnömatik ayırma işlemleri gerçekleştirilmelidir. Toz taşıma ve karıştırma işlemleri sırasında tozun ısınması da sürtünme kaynaklı bir ısı kaynağı olabilir. Öğütücüler, çekiçli değirmenler ve diğer boyut küçültme ekipmanı özellikle çalışma sırasında tutuşmaya eğilimlidir. R. Eckhoff tarafından açıklanan tek darbeli kıvılcım ateşleme deneyleri, bir mısır nişastası toz bulutunun tutuşma olasılığının artan darbe enerjisi ile arttığını ve aynı zamanda çarpma hızına da bağlı olduğunu göstermiştir. Daha düşük hız darbeleri, belirli bir çarpma enerjisi için daha yüksek hız etkilerinden çok daha büyük bir tutuşma olasılığı üretmiştir. Darbeye maruz kalan metal kombinasyonları da tutuşma olasılığında önemli bir rol oynamaktadır. Çelik-çelik darbeleri ve alüminyum-çelik darbeleri mısır nişastası toz bulutlarını tutuşturmazken, paslı çeliğe karşı titanyum darbeleri kabaca 10 mJ'nin altında MTE değerlerine sahip tozları tutuşturabilmektedir.

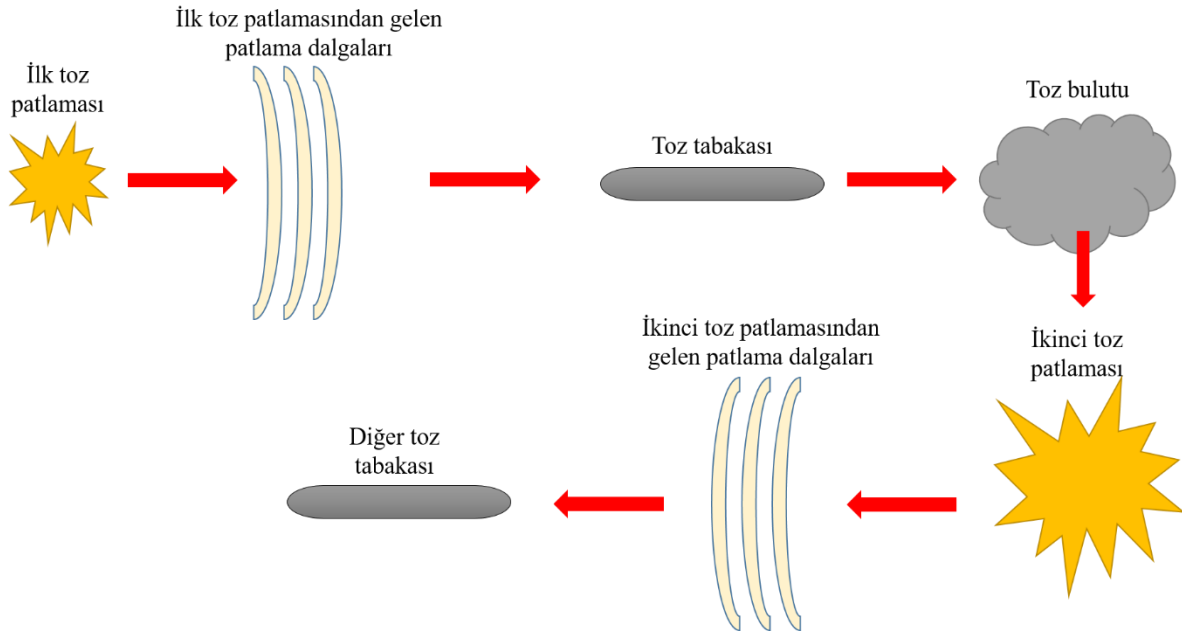
3.8 Statik Elektrik

Statik elektrik, bir nesnenin belirli bir alana hızla girip çıkmasıyla kıvılcımlara dönüşebilir. Bazı toz işleme tesislerinde, statik elektrik kolayca üretilir. Üretim noktaları değirmenleri, konveyör bantlarını ve pnömatik taşıma sistemlerini içerir. Zayıf iletken bir boru kullanılarak yapılan uzun mesafeli taşımalarda, yüklü parçacıkların boru sisteminin boşaltılmamış bölümüne akışı ve yüklü parçacıkların yüklü bölüme akışı sürekli olarak tekrarlanır ve bu statik elektrikleşmeyi etkiler [23]. Bir toz bulutunun statik elektrik tarafından tutuşması, partikül boyutu dağılımı ve ateşleme enerjisi uygulama süresinden ve hızından önemli ölçüde etkilenir. Ayrıca kanallarda kullanılan plastik gibi yüzeyler ve tozları taşımak için kullanılan çantalar kıvılcıma neden olabilir. Tozun polietilen torbalardan yanıcı çözücülere dökülmesi sırasında oluşan kıvılcımlar çeşitli kazalara yol açmıştır. Tozların manuel olarak taşınmasında, tozun minimum tutuşma enerjisi 25 mJ'den az ise insan vücudundan statik elektrik tehlikesi önem kazanır. Neyse ki, tozların genellikle yüksek minimum tutuşma enerjisi belirtilen seviyenin üzerinde olması ve tozların korona deşarji verme eğilimi bu tip kaynaklı riskin azaltılmasına katkıda bulunmaktadır. Risklerin azaltılmasının diğer yolları da uygun topraklama sistemlerin tasarlanması, malzeme giriş depolama kutuları üzerindeki pasif boşaltıcıların bulundurulması, insan vücudunun kıvılcım oluşturmamasını önlemek için elektrostatik dağıtıcı (ESD) antistatik ayakkabılar ve iletken zeminler kullanılmasıdır. Taşınan tozun minimum tutuşma enerjisi 10 mJ'den azsa, antistatik zemin döşenmesi ve antistatik giysi ve ayakkabı kullanılması zorunludur [14].

IV. TOZ PATLAMASINDA DOMİNO ETKİSİ

Domino etkisi, bir birincil kazanın ikincil kazaları tetiklediği ve kaza sonuçlarının insan ve mal kayıpları açısından birincil kazadakinin çok daha ağır olan bir kaza zincirini ifade etmektedir (Şekil 2). Üretim tesislerinde, genellikle yüksek basınç ve yüksek sıcaklık koşulları altında büyük yanıcı ve patlayıcı madde envanterleri içeren birçok büyük tehlikeli tesisin varlığı nedeniyle, birincil bir kazanın bir domino etkisine dönüşmesi olasıdır. Birincil toz patlaması olasılığını ortadan kaldırmaya çalışmak önemli olsa da, ilk patlamanın bir dizi başka patlamayı başlatması olasılığını azaltmak daha da önemlidir. İkincil / üçüncül toz patlamaları genellikle birincil patlamanın meydana geldiği yerden uzakta gözlemlenir. Proses tesisinin farklı birimlerinde birincil ve ikincil toz patlamaları meydana gelebileceğinden, bazen birincil patlama tarafından üretilen basıncın ve alevin yayılmasını engellemek için farklı tehlikeli birimler arasında güvenlik bariyerlerinin uygulanması domino etkisi olasılığını azaltmak için

alınan önlemlerden biri olmasına rağmen birçok durumda, bu tür güvenlik önlemlerinin uygulanması, sınırlayıcı operasyonel hususlar nedeniyle zor olmaktadır. Tipik bir örnek olarak, 2003 yılında ABD'deki CTA Acoustics firmasında meydana gelen fenolik reçine tozu patlamasıdır. İlk (birincil) toz patlaması, üretim hattında (405) meydana gelirken, ikincil toz patlaması, ilk patlamadan 25 m daha uzakta olan 401 hattında gerçekleşmiştir [24,25]. Domino etkisinin ismini aldığı domino devrilmesi oyununu oluşturan mükemmel domino etkisinde, her bir dominonun bir sonrakini devirdiği ivme, ilk vuruştan itibaren (momentum bir sonraki domino taşıyı devirmek için yetersiz olduğu değere ulaşana kadar) istikrarlı bir şekilde azalmaya devam ederken, toz patlama olayındaki domino etkisi, zincir ilerledikçe azalma yerine yükselen değerler ile karakterize edilir [26].



Şekil 2. Toz patlamasında domina etkisi [28]

V. EKLEMELİ İMALAT TEKNOLOJİSİNDE TOZ PATLAMASI RİSKİ

Üç boyutlu baskı, hızlı üretim veya Eİ olarak da bilinen yöntem, Amerikan Test ve Malzeme Kurumu (ASTM) tarafından “Üç boyutlu model verilerinden nesnelere yapmak için genellikle katman üzerine katman şeklinde malzemeleri birleştirme işlemi” olarak tanımlanmaktadır. Eİ teknolojisi, son yıllardaki gelişmelerle birlikte yalnızca plastik, kâğıt veya betondan değil, aynı zamanda kompozit malzemelerden veya metallerden de çeşitli bileşenler ve nesnelere üretilen endüstrilerde yer almayı başarmıştır. Eİ teknolojisi geleneksel üretim teknolojilerine kıyasla daha iyi mekanik özellikler elde edilebilmesi, geleneksel üretim süreçlerini kullanarak üretilmesi neredeyse imkânsız olan çok karmaşık şekiller ve yapılar oluşturabilmesi gibi avantajlara sahip olmasına rağmen, çalışanların sağlığı ve çevre etkileri açısından sınırlamaları ve tehlikeleri bulunmaktadır [28]. Bu tehlikelerin eklemeli imalat süreçlerine göre sınıflandırılması Tablo 2’de verilmektedir. Uygulamalardaki ve benimsenmedeki çarpıcı artışa rağmen, toz metalürjisi ve Eİ teknolojilerinin işçi güvenliği ve sağlığı üzerindeki potansiyel etkileri hakkında yayınlanan az miktarda akademik literatür bulunmaktadır [29].

Eİ üretim yöntemleri, hammadde malzemeleri, hammadde biçimi (sıvı, katı veya toz gibi faz veya durum), işlemler (malzemeleri bağlamak için kullanılan mekanik kuvvetler ve enerjiler) ve makine mimarisi esas alınarak

tanımlanır. Yönlendirilmiş enerji biriktirme ve toz yatağı füzyon gibi Eİ proseslerinde, bir lazer veya bir elektron ışını, hedef malzemenin erimesi beklenen noktayı hedeflemektedir. Ancak bir ısı kaynağı olarak bir lazer veya bir elektron ışını kullanmak, sistemin bir inert gaz veya yüksek bir vakum kombinasyonundan oluşmasını gerektirir; bu nedenle, hazneye verilen hasar sonunda bir patlamaya yol açabilir. En önemlisi, ikincil patlamalar, artan miktar ve dağılmış yanıcı toz konsantrasyonu nedeniyle birincil patlamadan çok daha yıkıcı olabilir. Bunlar potansiyel olarak ölümlere ve yaralanmalara ve hatta bir üretim tesisinin tahrip olmasına neden olabilir [30,31]. Eİ ve geleneksel teknolojiler arasında benzerlikler olsa da, malzemelerdeki, uygulamalardaki ve iş organizasyonundaki değişiklikler, tamamen yeni olan veya yeniden değerlendirmeyi gerektirecek kadar farklı olan potansiyel tehlikeler yaratabilir. Bu süreç kategorilerinin bir özeti ve potansiyel olarak ortaya çıkan tehlikelerin bir listesi aşağıdaki tabloda verilmektedir.

Tablo 2. Eklemeli imalat süreç kategorisine göre ilgili potansiyel tehlikeler [29]

Yöntem	Hammadde malzemeleri	Hammadde formu	Hammadde bağlama/kaynaştırma yöntemi	En belirgin potansiyel tehlikeler
Malzeme Ekstrüzyonu	Termoplastikler	Makaralı filament, pelet veya granül	Elektrikli ısıtma kaynaklı eritme/soğutma	Organik uçucu bileşenlere (OUB), partiküllere, katkı maddelerini soluma maruziyeti, yanıklar
Toz Yatak Kaynaştırma	Metal, seramik veya plastik	Toz	Yüksek güçlü lazer veya elektron ışını ısıtma	Toza, dumana soluma maruziyeti; patlama; lazer/radyasyona maruz kalma
Stereolitografi	Fotopolimer	Sıvı reçine	Ultraviyole lazer kaynaklı kürleme	OUB'lerin solunması; reçinelere ve solventlere maruz kalma, ultraviyole maruz kalma
Malzeme Jeti	Fotopolimer veya balmumu	Sıvı mürekkep	Ultraviyole ışık kaynaklı kürleme	OUB'lerin solunması; reçinelere ve solventlere maruz kalma, ultraviyole maruz kalma
Binder Jeti	Metal, seramik, plastik veya kum	Toz	Yapıştırıcı	Toz soluma maruziyeti; patlama; OUB'lerin solunması, bağlayıcılara cilt yoluyla maruz kalma
Katman Laminasyonu	Metal, seramik veya plastik	Haddelenmiş film veya levha	Yapıştırıcı veya ultrasonik kaynak	Dumanların solunması, OUB'ler; şok, lazer/radyasyona maruz kalma

Eİ teknolojilerinde alüminyum, titanyum, magnezyum gibi birçok metal tozu ve alaşım tozları kullanılmaktadır. Bir metalin alaşımlanması, yanıcılık / patlayıcılık ve diğer parçacık dinamikleri dahil olmak üzere malzemenin özelliklerini değiştirir. Yanıcı bir tozun küçük partikül boyutu veya geniş yüzey alanı / hacim oranı, onu yanıcı bir katıdan ayıran şeydir. Yığın katıların yanma hızı tipik olarak oksitleyici (hava) ile temas halindeki katının yüzey alanıyla sınırlıdır ve bu nedenle bir malzemenin parçacık boyutu küçüldükçe, özgül yüzey alanı artar ve malzeme kütlesi başına yanma hızı artar. Toz metalurjisinin (TM) ve eklemeli üretim (Eİ) tekniklerinin popüleritesindeki artış, metallerin toz formunda kullanımını artırmakta ve geleneksel kodlar ve standartlar tarafından açıkça kapsanmayan yeni işleme teknikleri açığa çıkarmaktadır. TM ve Eİ tipik olarak çok küçük ortalama partikül çaplarına sahip oksitlenmemiş metal tozlarının kullanımını içermektedir. Küçük parçacık boyutu nedeniyle, bu tozlar çok düşük minimum ateşleme enerjilerine sahip olma eğilimindedir. Proses çoğu zaman tozların

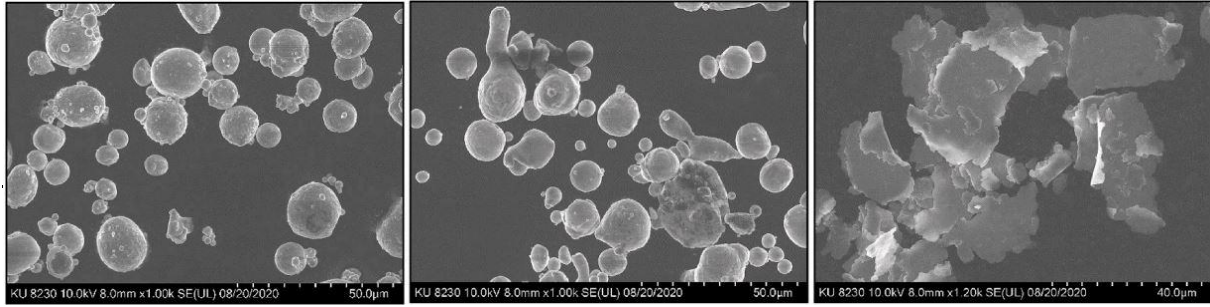
depolanması, aktarılması, işlenmesi ve ısıtılmasını gibi adımları içerir, bu durum da ekipman ve personel için özel önlemlerin alınmasını gerektirir. Yanıcı metal tozlarının geleneksel organik yanıcı tozlara kıyasla daha farklı zorlukları söz konusudur. Bunlar;

- Bazı yanıcı metal tozları, 4500 °C kadar yüksek yanma sıcaklıklarıyla hidrokarbon bazlı tozlardan çok daha sıcak yanabilir [32,33].
- Bazı yanıcı metaller, çoğu organik toza kıyasla bir parlama sırasında (parlama indeksi, K_{St} ile ölçülen) çok daha hızlı basınç artışları üretebilir. Örneğin alüminyum ve magnezyum metal tozları, literatürde bildirilen en yüksek K_{St} değerlerinden bazılarında sahiptir [8,33,34].
- Birçok yanıcı metal su ile reaksiyona girdiğinden dolayı ve su yangın söndürme aracı olarak kullanılamaz. Ayrıca metal tozları için yangın söndürme sistemlerinin standardizasyonu zordur çünkü bazı yanıcı metal tozları, su veya karbondioksit gibi geleneksel yangın söndürme maddeleriyle uyumlu değildir.
- Büyük miktarlarda yanıcı metal tozu içeren yangınları söndürmek son derece zordur ve genellikle malzemenin kendi kendine yanmasına izin verilmesini gerektirir.
- Metal tozlarının yüksek yanma sıcaklıkları ve K_{St} değerleri nedeniyle patlama bastırma ve izolasyon sistemi tasarımı karmaşıktır.
- Yanıcı metal tozları, bir termit reaksiyonunda diğer metallerin oksitleri ile ekzotermik olarak reaksiyona girebilir. Bu nedenle yanıcı metal tozları diğer metaller için kullanılan ekipmanlarda işlenmemeli veya taşınmamalıdır [8,35].

Eİ alanındaki birincil güvenlik endişelerinin çoğu, ince metal tozu besleme stoklarının (tipik olarak 10 µm ile 250 µm çap arasında) kullanılmasından kaynaklanmaktadır; bu tür parçacıklar, yığın halindeki besleme stoğu malzemesine göre reaktivitelerini artıran yüksek bir yüzey alanı/hacim oranına sahiptir. Bu yüksek reaktivite, bu hammaddelerin çoğunu aerosol haline getirildiğinde yanıcı ve hatta patlayıcı hale getirebilir ve toz parçacıklarının solunmasını operatörler için tehlikeli hale getirebilir.

Eİ'de halihazırda kullanılan çok çeşitli metalik tozlar vardır. Toz seçimi, ürünün istenen özelliklerine ve kullanılan Eİ teknolojisine bağlıdır. Eİ'de kullanılan yaygın metal tozlarından bazıları nikel, çelik, alüminyum, kobalt-krom ve titanyum alaşımlarıdır. Metal tozlarının çoğu, metal ürünler üzerinde yapılan birim operasyonların yan ürünleridir ve sağlık nedenleriyle çalışma ortamından toplanmaları ve uzaklaştırılmaları gerekir. Çoğu durumda, kimyasal yapıları işlenmekte olan ürünlerin kimyasal bileşiminin doğrudan bir sonucudur, ancak havada yüksek bir sıcaklık anlamına gelen bu işlemler, partiküllerin kısmi oksidasyonunu belirleyebilir ve bu da onların reaktivitesini azaltır. Örneğin, alüminyum alaşımlarından oluşan numuneler, oksit içerikleri çoğunlukla demir alaşımlarından oluşan diğer toz türlerinden daha fazla olmasına rağmen yüksek K_{St} değerleri göstermektedir. Bu sonuç, alüminyumun diğer birçok metale göre yüksek reaktivitesini doğurur. Alüminyumun oksijene yüksek afinitesi nedeniyle, tozun olası tutuşmasını veya havada asılı kalan ince toz fraksiyonunun patlamasını önlemek için dikkatli olunmalıdır. Şekil 3'te farklı morfolojideki alüminyum toz şekillerinin, toz bulutu MTE ve patlayabilirlik üzerindeki etkisini araştırmak için kullanılan üç farklı tozun taramalı elektron mikroskobu görüntüleri verilmiştir. Tablo 3'te çeşitli şekil yapılarına sahip alüminyum tozlarının yanma özellikleri ifade edilmiştir. Artan partikül şekli düzensizliğine sahip alüminyum tozlar, parlama hassasiyetinin (daha düşük MTE) ve şiddetinin (daha yüksek K_{St} ve P_{max}) net bir şekilde arttığını göstermiştir. Bu durum düzensiz morfolojiye sahip parçacıklara sahip toz bulutları içindeki bitişik parçacıkların ışınımsal ısı transferi etkileriyle tutuşma olayları için

bir potansiyel sunmasından kaynaklanabilmektedir. Parçacık şekli ve spesifik yüzey alanı, dikkate alınması gereken temel faktörlerdir ve bunların değerlendirilmesi, pnömatik taşıma ve metal tozu işleme endüstrileri için gerçekleştirilen risk/tehlike analizi sırasında standart prosedür olarak kabul edilmelidir [38]. Ayrıca toz halindeki malzemelerin partikül boyutunun yanma özelliklerine etkileri incelendiğinde yalnızca medyan çapının (D50) değil, aynı zamanda tüm parçacık boyutu dağılımının önemli olduğu görülmektedir. Toz boyut dağılımı D10, D50 ve D90 ile ifade edilmektedir. D10 tozların %10'unun, D50 tozların %50'sinin ve D90 tozların %90'ının hangi boyutun altında olduğunu göstermektedir. Bununla birlikte, birçok durumda, kümülatif dağılım eğrisinin yalnızca D10, D50 ve D90 yüzdelikleri verilir. Dağılım/yığılma sırasında toz yoğunluğu ve efektif partikül boyutu da değişeceği için, yanma özelliklerinin de değişmesi kaçınılmazdır. Partikülleri homojen dağılmış tozlar çok daha iyi yanma göstermektedir. Dağılım derecesi, genellikle tozun dağılım şekline ve toz bulutu içindeki türbülans derecesine bağlıdır. Son yıllarda, bu malzemelerin partikül boyutu dağılımını karakterize etmek için polidispersite indeksi önerilmiştir. Ancak polidispersite indeksinin patlama şiddeti ile tutarlı bir şekilde korelasyon göstermemesi sebebiyle, partikül boyutu dağılımını raporlamak için polidispersite tavsiye edilmemektedir [39].



Şekil 3. Tüm alüminyum parçacık morfolojilerinin SEM görüntüleri (küresel [sol], düzensiz [orta] ve pul [sağ]) [38]

Tablo 3. Küresel, düzensiz ve pul alüminyum toz örnekleri için patlama duyarlılığı ve şiddeti sonuçlarının özeti [38]

Morfoloji	Küresel Şekli Alüminyum	Düzensiz Şekli Alüminyum	Pul Alüminyum
MTE [mJ]	39	21	11
K _{st} [bar-m/s]	125	279	545
P _{max} [bar-g]	7.28	8.19	9.71

Ayrıca alüminyum tozu üretimi için gaz atomizasyon teknolojisi tehlikeli bir süreçtir ve üretim maliyetlerini önemli ölçüde artıran özel güvenlik önlemleri gereklidir. Alüminyum ve alaşımlarının yüksek ısı iletkenliği, bunların dökümünü ve kaynaklanmasını zorlaştırır. Toz yatağında difüzyon imalat yöntemi için işler daha da kötüleşir, çünkü alüminyum tozları doğası gereği hafiftir ve yeni katmanın işlenmesi sırasında zayıf akışkanlığa sahiptir. Ayrıca yüksek oranda yansıtıcıdır, lazer bazlı Eİ teknolojileri için sorun yaratırlar ve diğer malzemelerle karşılaştırıldığında yüksek termal iletkenliğe sahiptirler.

Eİ imalat teknolojilerinde sıklıkla kullanılan tozlardan biri olan titanyum, en yanıcı metal tozlarından biridir. Titanyum patlaması, yalnızca Eİ için değil, titanyumla yapılan tüm kaynaklar için bir risktir. Argon kullanımı patlamayı önler, ancak tozun oksijene maruz kaldığı ve hava akımının tutuşma kaynağı olabileceği havalandırmada risk oluşur. Argon gibi inert gazların kullanılması da sağlık risklerini beraberinde getirir. Gaz havadan ağırdır, bu da oksijen eksikliğinden bayılma riskine yol açar. Kaynakçıların zehirli dumanları ve kaynak partiküllerini soluma riski de vardır. Zeminlerde ve basamaklarda toz birikmesi de kayma ve düşme tehlikesi oluşturur. Bu nedenle, yüz maskeleri ve eldivenler dahil uygun koruyucu giysilerin yanı sıra uygun güvenlik süreçleri de önemlidir [40].

Gelişen teknoloji ile birlikte nano boyuttaki metal tozu kullanımı da ilgi çekici hale gelmiştir. Bu konuya yönelik olarak, M. Mittal, yapmış olduğu çalışmada magnezyum nano tozlarının (<200 nm) patlama şiddetinin mikron tozlarından daha düşük olduğunu, ancak magnezyum nano tozlarının çok düşük tutuşma enerjileri nedeniyle patlama olasılığının oldukça yüksek olduğunu belirtmektedir. Nispeten düşük miktarlar ve çok düşük kıvılcım enerjileri, nano magnezyum tozunun tutuşmasına ve ciddi patlamalara yol açmasına neden olabilir. Mikro ölçekli tozlar için bulunan patlama verileri, nano tozlar için herhangi bir güven ölçeği içerisinde tahmin edilebilir değildir. Bu nedenle NFPA 484'teki (NFPA, 2012) azaltma teknikleri ve tutuşma kaynağından kaçınmaya yönelik hazırlanan bu tür diğer standartlar, nano ölçekli metal tozlar için değiştirilmelidir. Nano tozların patlama tehlikelerini değerlendirmek için, tozları işleyen tesisler için patlama güvenlik önlemleri tasarlamak için her iki ölçekteki malzemenin deneysel veri sonuçlarını gerektirmektedir [37].

Kullanılan yöntem Eİ yöntemine göre potansiyel riskler farklılık oluşturmaktadır. Seçici lazer ergitme, elektron ışın ergitme ve doğrudan ergite gibi toz yataklı Eİ teknolojileri, ağırlıklı olarak bireysel temel veya ön alaşımli tozların kullanılmasına dayanır. İstenmeyen hapsedilmiş veya adsorbe edilmiş gazlar ve nem, üretilen bileşenlerdeki gözeneklerin kaynağı haline gelir ve Eİ işlemleri sırasında reaksiyona girerek mikro yapı sınır yüzeylerinde oksit veya nitrür kaplamaları ve katmanlar oluşturabilir. Bu oksitler, ince, doğal olarak zayıf tane sınırları ile sonuçlanır ve Eİ işleme sırasında tek tek toz parçacıkları arasındaki bağlanma kuvvetlerini sınırlar [40].

Gaz atomizasyonu ile üretilen titanyum alaşımli tozların bir örneğini alarak farklı Eİ sistemlerinin gerektirdiği tipik toz tane boyutu dağılımının incelendiği çalışmada, elektron ışın ergitme, 45 ile 106 µm arasında bir nominal partikül boyutu dağılımı kullanırken, seçici lazer ergitme, 15 ile 45 µm arasında daha ince tozlar kullanıldığı belirtilmiştir. Parçacık boyutu dağılımı, ilgili Eİ teknolojisinin yetenekleri üzerinde ciddi bir etkiye sahiptir. Daha ince taneli tozlar, pürüzlülüğünü azaltırken baskı çözünürlüğünü artıran katman kalınlığı üzerinde daha iyi kontrol elde edilmesini sağlar. Öte yandan, daha büyük boyutlu toz içeren daha kalın katmanlar, potansiyel olarak daha hızlı üretime olanak tanır. Dağıtımda daha ince toz fraksiyonlarının mevcudiyeti, küçük parçacıklar daha büyük olanlar arasındaki boşlukları doldurmaya yardımcı olduğundan, toz tabakasından üretilen katı metal hacmini arttırdığından daha sıkı bir paketleme yoğunluğuna izin verir. Küçük partiküller (10–15 µm'den küçük) tozun akışkanlığını azaltır ve tozun işlenmesi sırasında riskleri artırır. Bu nedenle, yüksek paketleme yoğunluğu ve iyi akış özellikleri elde etmek için parçacık boyutu dağılımında optimum bir değer aralığının seçilmesi gerekmektedir [40].

VI. PROSES GÜVENLİĞİ VE RİSK YÖNETİMİ

Patlama olayını engellemek için yanma beşgeni içerisinde yer alan unsurlardan birinin kaldırılması yeterlidir. Spesifik olarak değerlendirildiğinde metal tozları organik tozlardan daha yüksek alev sıcaklıkları (Tf) sergiler, ancak partikül boyutu dağılımı ve bir oksit filminin varlığına bağlı olarak daha düşük veya daha yüksek maksimum patlama basınçlarına sahip olabilmektedirler. Metal tozları için yangın söndürme sistemlerinin standardizasyonu zordur çünkü yanıcı metal tozu, su veya karbondioksit gibi geleneksel yangın söndürme maddeleriyle uyumlu değildir. Büyük miktarlarda yanıcı metal tozu içeren yangınları söndürmek son derece zordur ve genellikle malzemenin kendi kendine yanmasına izin verilmesi gerekir. Metal tozlarının yüksek yanma sıcaklıkları ve K_S değerleri nedeniyle patlama şiddetinin azaltılması ve izolasyon sistemi tasarımı karmaşıktır. Ayrıca yanıcı metal

tozları, bir termit reaksiyonunda diğer metallerin oksitleri ile ekzotermik olarak reaksiyona girebilir. Bu nedenle yanıcı metal tozları diğer metaller için kullanılan ekipmanlarda işlenmemeli veya taşınmamalıdır [16].



Şekil 4. Silo altında (a) ve proses ekipmanından aşırı malzeme sızması nedeniyle toz tabakası birikmesi (b), kanallar, kirişler, kablo kanalları vb. yükseltilmiş, yatay yüzeylerde toz birikmesi (c) [42]

Doğası gereği daha güvenli tasarım ilkeleri tehlikelerin kaynağında ortadan kaldırılması esasına dayanan bir temel proses güvenliği konseptidir. Genel olarak proses tesislerinde ve özellikle toz patlamalarıyla ilgili olarak bu ilkenin dikkate alınması önemlidir [41]. Toz bulutu patlama risklerini doğru bir şekilde yönetmek için tozun/tozların patlama özelliklerinin anlaşılması, normal ve anormal çalışma koşulları sırasında yanıcı toz bulutu ortamlarının bulunduğu veya bulunabileceği yerlerin belirlenmesi, normal ve anormal koşullar altında bulunabilecek potansiyel tutuşturma kaynaklarının belirlenmesi, toz patlamalarının meydana gelmesini önlemek ve/veya en aza indirmek ve insanları ve tesisleri bunların sonuçlarına karşı korumak için uygun proses ve tesis tasarımı, tutuşturma kaynaklarını ve toz salınımını en aza indirmek için tesislerin yeterli bakımı gibi adımların uygulanması gerekmektedir. Şekil 3'te metal tozunun kullanıldığı tesislerdeki potansiyel tehlike noktaları gösterilmektedir.

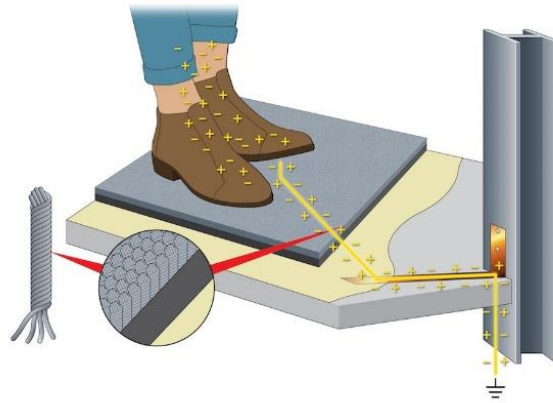
Ortam kontrolünü sağlamanın yöntemleri arasında seyreltme havalandırması ve yerel egzoz havalandırma sistemleri yer almaktadır. Seyreltme havalandırması ortamın içine ve dışına temiz hava akışını sağlayarak çalışma alanındaki yanıcı atmosferin arka plan konsantrasyonunu azaltır, ancak salınım kaynağında yanıcı atmosferin kontrolü sağlanamaz. Yerel egzoz havalandırması ise yakıtı tahliye kaynağında durdurmak, atmosferi seyreltmek ve yakıt malzemesini, geri kazanıldığı veya yok edildiği bir sisteme yönlendirecek şekilde tasarlanmıştır. Doğru şekilde tasarlanmış yerel egzoz havalandırma sistemleri, toz bulutu ortamlarının yayılma kaynağının yayılmasını sınırlamada oldukça etkilidir.

Yanmayı oluşturan temel etmenlerden biri de ortamdaki oksijen varlığıdır. Çoğu metal tozu, hava ile temas ettiğinde hızlı bir şekilde oksitlendiğinden ve kimyasal olarak inert bir metal oksit tabakası oluşturduğundan, metal oksit(ler)in erime ve kaynama noktaları ile alev sıcaklıkları dikkate alınmalıdır. İnert bir elementin veya bileşiğin eklenmesi, bir metal tozunun reaktivitesini önemli ölçüde azaltabilir. Metal oksitleri gevrek yapıları nedeniyle tozların işlenmesi sırasında uygun bir seçenek olmayabilir, ancak toz atıkların bertaraf edilmesi sırasında toz partiküllerinin oksidasyonu, özellikle partikül boyutu küçük olduğunda, bir inertleme etkisine neden olacağı için tercih edilebilmektedir. İnert bir gaz ekleyerek oksidan konsantrasyonunun yanma oluşumu engelleyecek

sınırlayıcı oksidan konsantrasyonu (SOK) seviyesinin altına düşürmek önleyici olabilir. Oksidan seviyesini düşürmek için sisteme azot, argon, helyum gibi asal gazlar veya diğer atıl gazlardan karbondioksit ve baca gazı (yerinde proseslerden kaynaklanan atık gaz) sisteme verilebilmektedir. Ayrıca oksidan vakum altında çalışılarak da uzaklaştırılabilir [43].

Çoğu dökme malzemenin aksine, metal tozları sıcaklık ve nem gibi çevresel koşullara duyarlıdır; metal tozu besleme stokları kullanan herhangi bir tesis, iklim kontrollü yeterli depolama kapasitesi sağlayacak şekilde tasarlanmalıdır. Mevcut uygulamaların çoğunda, iki veya üç Eİ makinesi, küçük hacimli kaplar yoluyla metal tozu ile beslendiği bir odada tipik olarak bulunur. Eİ makinelerinin sayısı düşük olduğunda ve yapım süreleri günler aldığında bu kabul edilebilir. Bununla birlikte, Eİ makineleri üretim ortamında kaçınılmaz olarak arttığından ve sırayla hem üretim oranları hem de basılı bileşenlerin boyutu arttıkça, teknik istenen bir gereklilikten ziyade yoğun metal tozlarının etkin bir şekilde tedarik edilmesi esastır. Bununla birlikte, metal tozunun bu etkili transferi için patlama riski ana faktörünün üstesinden gelinmelidir. Metal tozlarının otomatik olarak kapanan yanıcı dolaplarda ve/veya ek yangın geçirmezlik seviyelerine sahip "kontrol alanlarında" saklanması tavsiye edilmektedir ve bazı yetki alanlarında gereklidir. Ek olarak, belirli yetki alanlarında, "yüksek katlı" bir binada depolanabilecek yanıcı katı miktarları için özel kısıtlamalar geçerlidir. Bazı Eİ makinelerinin toz haznelerinin boyutu bu yasal depolama limitlerine yaklaşabileceğinden veya aşabileceğinden, bu kısıtlamalara özel dikkat gösterilmelidir.

Birçok Eİ makine üreticisi, dökülen tozu boşaltmak için anti-statik elektrikli süpürgelerin kullanılmasını önermektedir. Genel olarak, bu vakumların basınçlı hava ve bir topraklama noktasına erişim gerektirdiğini unutulmamalı; toz dökülmesine maruz kalabilecek herhangi bir alan bu göz önünde bulundurulacak tasarlanmalıdır.



Şekil 5. Toz patlamasını önleme yöntemlerinden biri olan elektrostatik dağıtıcı zemin kaplaması (ESD) şematığı [44]

Aerosol halindeki toz yangınları için en yaygın tutuşma kaynaklarından biri elektrostatik kıvılcım olduğundan, elektrostatik dağıtıcı (ESD) ayakkabı kayışlarıyla birlikte ESD zemin kaplaması yangın riskini azaltabilir. Düzgün tasarlanmış bir döşeme malzemesinde, statik kontrol özellikleri zeminin kendisi kadar uzun süre dayanmalıdır (Şekil 5). Çoğu iletken ve statik enerji tüketen zeminler, karbon, grafit ve gümüş gibi temel iletken veya enerji tüketen malzemeler kullanılarak üretilir. Birçok Eİ makinesi topraklama kayışları ve antistatik paspaslarla donatılmış olsa da, oda çapında çözümler makine operatörlerine daha fazla hareket kabiliyeti sağlar ve kişisel statik korumanın unutulma olasılığını azaltır.

Çoğu metal tozu, solunduğunda veya yutulduğunda zararlı olarak kabul edilir. Tam yüz P100 solunum maskelerinin (veya eşdeğer korumanın) kullanılması maruz kalma riskini azaltır ve toz çevreye maruz kaldığında kullanılmalıdır. Metal tozları kullanan tüm ekipmanın uygun işaretler ve erişim kontrolleri olan ve daha kaliteli hava değişim sistemleriyle donatılmış ayrı bir odaya ayrılması, operatör olmayanlara maruz kalmayı önleyebilir, asılı toz parçacıklarının miktarını azaltabilir ve acil çıkış yollarındaki tehlikeleri ortadan kaldıracaktır. Temiz oda yapışkan paspasları, laboratuvar dışındaki alanların ve personelin kontaminasyonunu önlemek için operatörlerin ve misafirlerin çalışma alanından çıkarken ayakkabılarındaki tozu temizlemek için kullanılabilir [45].

Tüm önlem prosesleri arasındaki en yaygın yaklaşım ise doğal olarak güvenli süreç tasarımıdır. Çoğu zaman, mevcut bir sürece önleyici ve hafifletici önlemler ekleyerek toz patlaması tehlikesiyle mücadele etmeye çalışılır. Ancak, alınan teknik önlemler genellikle pahalıdır ve güvenlik prosedürleri başarısız olabilir. Doğal güvenlik, sürecin kendisinin hiçbir patlama tehlikesi olmayacak şekilde tasarlanmasını ima eden alternatif bir yaklaşımdır. Doğal olarak güvenli süreç tasarımı konseptinin 'babası' olan Kletz (1999), temel felsefesini özetledi ve mümkün olduğunda kullanılmasını tavsiye etti. Toz patlamalarını önleme ve hafifletme bağlamında, doğası gereği güvenli proses tasarımı, toz bulutu oluşumunun minimumda tutulduğu üretim, arıtma, nakliye ve depolama operasyonlarının kullanımını içerebilir.

Eİ yöntemlerinde patlama önlemlerinin alınmasına yönelik birçok madde belirtilmiş olsa da, toz oluşumu nedeniyle patlama tehlikesi oluştursa da, üç boyutlu yazıcıların Patlamadan Korunma Yönetmeliği'ne göre sertifikalandırılmasına gerek yoktur. Çünkü 2006/42/EC AB Makine Direktifi tanımına göre üç boyutlu yazıcı bir makinedir. ATEX Direktifine (2014/34/EU) ek olarak, genel hükümlerinde (Madde 1 – Kapsam) uygulama aralığını “potansiyel olarak patlayıcı ortamlarda kullanılması amaçlanan ekipman ve koruyucu sistemler” olarak tanımlar. Bu nedenle makine, bir “ekipman” olarak bir patlama alanına yerleştirilmeyeceği için herhangi bir patlama koruma standardına uymak zorunda değildir [46].

VI. SONUÇLAR

Birçok Eİ teknolojisinde metal tozları kullanılmaktadır. Bu tozlar yanlış kullanılırsa toz bulutları oluşturarak olası yangınlara ve hatta patlamalara neden olabilir. Uygun işleme prosedürleri çok önemlidir. Prototiplerin yaratılması ve yüksek değerli parça ve bileşenlerin küçük hacimli üretimi için endüstri tarafından zaten iyi bir şekilde benimsenen Eİ, büyük ölçekli üretim operasyonlarında kullanılmak üzere hızla gelişmektedir. Diğer gelişmiş ve gelişmekte olan akıllı endüstriyel teknolojilerin uygulanmasıyla birlikte Eİ, üretim maliyetlerini düşürürken, pazara sunma süresini iyileştirme, kaynak korumasını artırma ve üretim kalitesini iyileştirme potansiyeline sahiptir. Uzun vadeli başarısı için, Eİ teknolojilerinin daha geniş çapta benimsenmesi, büyük ölçüde bu teknolojilerin benzersiz sağlık ve güvenlik sorunlarının ele alınmasına bağlıdır. Endüstri ve standart geliştirme kuruluşlarının işbirlikçi çabaları, gelecekte yeni ve ortaya çıkan Eİ güvenliği sorunlarını ele almak için uygun güvenlik yönergelerinin ve standartlarının sürekli olarak geliştirilmesini ve evrimini sağlamaya yardımcı olmak için çok önemlidir.

Endüstriyel tesislerde hâkim olan toz patlama riskleri, basınç ve sıcaklık gibi proses parametrelerinin yanı sıra hareketli elemanların varlığı, bu tür toz işleme ekipmanlarının mekanik mukavemeti, havalandırma, temizlik ve koruyucu önlemler dahil olmak üzere çok çeşitli faktörlere bağlıdır. Bu nedenle, büyük ölçekli testler, patlama

izolasyon sistemlerini doğrulamak ve ayrıca metal tozlarını işleyen süreçler gibi özel uygulamalar için tasarımları doğrulamak için gereklidir.

Reaktif metal tozu patlamaları için önleme tekniklerinin ve azaltma çözümlerinin geliştirilmesinin zor olduğu tartışmalıdır. Toz bulutu yanma dinamikleri üzerine mevcut literatür, boyut, polidispersite ve karışım bileşiminin önemini belirtmiş ancak malzeme işlemenin doğasının bağımsız etkilerinin incelenmesine yönelik araştırmalar yeterli seviye değildir.

İkincil patlamalara engel olmak toz patlaması tehlikesiyle mücadeleye yönelik tüm çabalarda en önemli sorun olmaya devam etmektedir. Yeterli temizlik, bu amaca ulaşmanın önemli bir yoludur. Bununla birlikte, gereken temizlik düzeyine ilişkin yanıtlanması gereken sorular hala vardır. Çeşitli koşullar altında ikincil toz alev yayılmasını önlemek için yüzeyin birim alanı başına maksimum kabul edilebilir biriken toz kütesinin değerlendirilmesi için daha fazla araştırmaya ihtiyaç vardır.

KAYNAKLAR

- [1] Ergür HS (2012) Makine Endüstrisinde Karşılaşılan Toz Patlaması Olayı ve Atex Yönergeleri. Journal of Engineering and Architecture Faculty of Eskişehir Osmangazi University 25(2):1-18.
- [2] Kıpdaş Mühendislik Çevre ve İş Sağlığı ve Güvenliği Laboratuvar Hizmetleri, Solunabilir toz ölçüm sistemleri. <https://www.kipdasmuhendislik.com/is-hijyeni-olcum-test-ve-analiz-laboratuvari/25-solunabilir-toz-olcumu-toz-tayini.html#>. Erişim 1 Mart 2021
- [3] Grossel SS (1989) Electrostatic hazards in powder handling. J Loss Prev Process Ind 2nd edn. John WileySons, Chichester, UK. pp 171. [https://doi.org/10.1016/0950-4230\(89\)87014-7](https://doi.org/10.1016/0950-4230(89)87014-7)
- [4] Eckhoff RK (2003) Dust Explosions—Origin, Propagation, Prevention, and Mitigation. Dust Explosions in the Process Industries 3rd edn. Gulf Professional Publishing, Houston, Texas, US. pp 1–156. <https://doi.org/10.1016/b978-075067602-1/50002-0>
- [5] Eckhoff RK, Li G (2021) Industrial Dust Explosions. A Brief Review. Appl Sci. <https://doi.org/10.3390/app11041669>
- [6] Sezer P (2019) Alüminyum Toz Patlamalarının İncelenmesi ve Reaktif-Proaktif Önlem Çalışmaları. Dissertation, Gedik Üniversitesi Sağlık Bilimleri Enstitüsü İş Sağlığı Ve Güvenliği Anabilim Dalı, İstanbul, Türkiye
- [7] NFPA 484 Standard for Combustible Metals, National Fire Protection Association, Quincy (2015). MA
- [8] Ibarreta AF, Myers TJ (2017) Mitigating fire and explosion hazards of powdered metals. Met Powder Rep 72(1):57-61. <https://doi.org/10.1016/j.mprp.2016.01.073>
- [9] U.S. Chemical Safety and Hazard Investigation Board (2010). Case Study No. 2011-3-I-WV; AL Solutions, Inc., New Cumberland, WV

- [10] Reding NS, Shiflett MB (2018) Metal Dust Explosion Hazards: A Technical Review. *Ind Eng Chem Res* 57(34):11473–11482. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.8b02465>
- [11] Li G, Yang HX, Yuan CM, Eckhoff RK (2016) A catastrophic aluminium-alloy dust explosion in China. *J Loss Prev Process Ind* 39:121-130. <https://doi.org/10.1016/j.jlp.2015.11.013>
- [12] Eckhoff RK (2009) Understanding dust explosions. The role of powder science and technology. *J Loss Prev Process Ind* 22(1):105–116. <https://doi.org/10.1016/j.jlp.2008.07.006>
- [13] Vijayaraghavan G(2004) Impact assessment, modelling, and control of dust explosions in chemical process industries. Dissertation, Department of Chemical Engineering, Coimbatore Institute of Technology, India
- [14] Abbasi T, Abbasi SA (2007) Dust explosions–Cases, causes, consequences, and control. *J Hazard Mater* 140(1-2):7–44. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2006.11.007>
- [15] Dust explosion and ignition testing, January. https://www.explosiontesting.co.uk/explosion_ind_10.html. Erişim 1 Mart 2021
- [16] Benson JM (2012) Safety considerations when handling metal powders. *The Journal of The Southern African Institute of Mining and Metallurgy* 7A:563-575.
- [17] Eckhoff RK (2009) Understanding dust explosions. The role of powder science and technology. *J Loss Prev Process Ind* 22(1):105–116. <https://doi.org/10.1016/j.jlp.2008.07.006>
- [18] Dobashi R (2009) Risk of dust explosions of combustible nanomaterials. *J Phys Conf Ser.* <https://doi.org/10.1088/1742-6596/170/1/012029>
- [19] Dufaud O, Traoré M, Perrin L, Chazelet S, Thomas D (2010) Experimental investigation and modelling of aluminum dusts explosions in the 20 L sphere. *J Loss Prev Process Ind* 23(2):226-236. <https://doi.org/10.1016/j.jlp.2009.07.019>
- [20] Dastidar AG, Nalda-Reyes B, Dahn CJ (2005) Evaluation of dust and hybrid mixture explosion potential in process plants. *Process Saf Prog* 24(4):294-298. <https://doi.org/10.1002/prs.10097>
- [21] Bagaria P, Prasad S, Sun J, Bellair R, Mashuga C. Effect of particle morphology on dust minimum ignition energy. *Powder Technol* 355:1–6. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2019.07.020>
- [22] Dust Explosion Fundamentals: Ignition Criteria and Pressure Development Robert Zalosh Firexplo Wellesley, MA 02481. <http://dataspan.com/wp-content/uploads/2017/12/Dust-Explosion-White-Paper.pdf>. Erişim 1 Mart 2021
- [23] Nifuku M, Katoh H. (2003) A study on the static electrification of powders during pneumatic transportation and the ignition of dust cloud. *Powder Technol.* [https://doi.org/10.1016/S0032-5910\(03\)00163-3](https://doi.org/10.1016/S0032-5910(03)00163-3)

- [24] Combustible Dust Fire and Explosions (2005). Investigation Report for CTA Acoustics, Inc., Washington, DC
- [25] Yuan Z, Khakzad N, Khan F, Amyotte P (2016) Domino effect analysis of dust explosions using Bayesian networks. *Process Safety and Environmental Protection* 100:108–116. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2016.01.005>
- [26] Abdolhamidzadeh B, Abbasi T, Rashtchian D, Abbasi SA (2011) Domino effect in process-industry accidents – An inventory of past events and identification of some patterns. *J J Loss Prevent Process Ind* 24(5):575–593. <https://doi.org/10.1016/j.jlp.2010.06.013>
- [27] Cao W, Qin Q, Cao W, Lan Y, Chen T, Xu S, Cao X (2017) Experimental and numerical studies on the explosion severities of coal dust/air mixtures in a 20-L spherical vessel. *Powder Technol* 310:17–23. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2017.01.019>
- [28] Nozar M, Pokorna V, Zetkova I (2019) Health Hazards of Additive Manufacturing, 30th Daaam International Symposium on Intelligent Manufacturing and Automation. <https://doi.org/10.2507/30th.daaam.proceedings.090>
- [29] Roth GA, Geraci CL, Stefaniak A, Murashov V, Howard J (2019) Potential occupational hazards of additive manufacturing. *J Occup Environ Hyg* 16(5):321-328. <https://doi.org/10.1080/15459624.2019.1591627>
- [30] Occupational Safety and Health Administration (2014). Hazard Alert: Combustible Dust Explosions, OSHA Fact Sheet, Washington, DC
- [31] Yampolskiy M, Schutzle L, Vaidya U, Yasinsac A (2015) Security Challenges of Additive Manufacturing with Metals and Alloys. *Int J Crit Infrastruct Prot* 9:169–183. https://doi.org/10.1007/978-3-319-26567-4_11
- [32] Cashdollar KL, Zlochower IA, Loss Prevent. *J Proc Ind* 20:337–348
- [33] Cheremisinoff NP (2014) *Dust Explosion and Fire Prevention Handbook: A Guide to Good Industry Practices*, Scrivener Publishing LLC/John Wiley & Sons, Salem, MA/Hoboken, NJ
- [34] NFPA 68 Standard on Explosion Protection by Deflagration Venting (2007). National Fire Protection Association, Quincy, MA
- [35] NFPA 484 Standard for Combustible Metals, National Fire Protection Association, Quincy, MA, 2015 Edition.
- [36] Villamil C, Nylander J, Hallstedt SI, Schulte J, Watz M (2018) Additive Manufacturing From A Strategic Sustainability Perspective. *International Design Conference*. <https://doi.org/10.21278/idc.2018.0353>
- [37] Mittal M (2014) Explosion characteristics of micron- and nano-size magnesium powders. *J Loss Prev Process Ind* 27:55–64. <https://doi.org/10.1016/j.jlp.2013.11.001>
- [38] Reding NS, Farrell TM, Verma A, Shiflett MB (2021) Effect of particle morphology on metal dust deflagration sensitivity and severity. *J Loss Prev Process Ind*. <https://doi.org/10.1016/j.jlp.2021.104396>
- [39] Tascón A (2018) Influence of particle size distribution skewness on dust explosibility. *Powder Technology* 338:438–445. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2018.07.044>

- [40] Popov VV, Grilli ML, Koptyug A, Jaworska L, Katz-Demyanetz A, Klobčar D, Balos S, Postolnyi BO, Goel S (2021) Powder Bed Fusion Additive Manufacturing Using Critical Raw Materials: A Review. *Materials*. <https://doi.org/10.3390/ma14040909>
- [41] Thistle J, Amyottea P, Ripleya R, Hossaina N (2014) Current Status of Nanopowder Dust Explosion Research: A Critical Review. 17th Annual International Symposium, Texas, USA Oct. 28-30.
- [42] Davis SG, Hinze PC, Hansen OR, Wingerden K (2011) Does your facility have a dust problem: Methods for evaluating dust explosion hazard. *J Loss Prev Process Ind* 24(6):837–846. <https://doi.org/10.1016/j.jlp.2011.06.010>
- [43] Ebadat V (2010) Dust explosion hazard assessment. *J Loss Prev Process Ind* 23(6):907–912. <https://doi.org/10.1016/j.jlp.2010.05.006>
- [44] Faq: How Long Do Conductive and Static-Dissipative Properties Last in ESD Flooring? (2021). <https://kb.staticworx.com/faq/duration-conductive-static-dissipative-properties-esd-flooring/>. Erişim 1 Mart 2021.
- [45] Scime L, Wolf SD, Beuth J, Mrdjenovich S, M. Kelley M (2018) Safety and Workflow Considerations for Modern Metal Additive Manufacturing Facilities. *JOM* 70(9):1830–1834. <https://doi.org/10.1007/s11837-018-2971-4>
- [46] Explosion Protection Safety Assessment for 3D printers. <https://www.tuv.com/content-media-files/master-content/services/industrial-services/1164-tuv-rheinland-explosion-protection-testing-and-certification/tuv-rheinland-whitepaper-3d-printers-en.pdf>. Erişim 1 Mart 2021



Original Paper

**Journal of Innovative Engineering
and Natural Science**

(Yenilikçi Mühendislik ve Doğa Bilimleri Dergisi)

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

Modeling water quality parameters in the surface waters of Samanlı and Safran Rivers, Turkey

Ferdî Ozan^a, Nergiz Kanmaz^b, Osman Koçall^c and Julide Hızall^b^a Yalova University, Institute of Science, Chemical Engineering Department, 77100 Yalova, Turkey.^b Yalova University, Engineering Faculty, Chemical Engineering Department, 77100 Yalova, Turkey.^c Yalova University, Engineering Faculty, Computer Engineering Department, 77100 Yalova, Turkey.

ARTICLE INFO

Article history:

Received 07 July 2021

Received in revised form -

Accepted 29 July 2021

Available online

Keywords:

Surface water

Water pollution

Physicochemical properties

Multivariate techniques

ABSTRACT

In this study, the water quality of the Samanlı and Safran Rivers, passing through Yalova Province, were examined in terms of physicochemical parameters, alkalinity and content of inorganic nutrients (nitrate, nitrite, phosphate). The sampling from five station located on the Samanlı and Safran Rivers was performed for fiftythree weeks. Linear and nonlinear Models were applied by the aid of Matlab, Microsoft Excel programs and Multiple Linear Regression Model. The predictions were performed for the samples collected from other points beyond the rivers, and it was shown that the model predicts well the parameters with low error. As a result, it was determined that the linear models predicted the value of parameters for next 8 months. Nonlinear models predict well at least eight months values. Additionally, it was determined that the models work well especially for the samples collected from fresh water.

2021 JIENS All rights reserved.

I. INTRODUCTION

Water is the most basic need for human health as well as for industrial and agricultural activities. Economic and social achievements of sustainability primarily come from ensuring environmental sustainability. Although three-quarters of our planet is covered with water, few of them are usable. Discharge of agricultural, industrial and municipal wastes is the main source of organic and inorganic pollutants, which accumulate in surface waters, sediments, soil and marine organisms. Many organic and inorganic pollutants, which enter to aquatic environment by discharging, mobilize from pollution source by stream currents, and join into food chain. Because all these pollutants have mutagenic and carcinogenic effects onto endocrine system of organism, the entrance of these pollutions into surface and marine water must be controlled by periodic determination of water quality.

Various statistical techniques have been applied to characterize and to evaluate quality of surface waters. Many researchers have dealt with to develop and to improve the water quality prediction models over the past decade. [1]–[3]. Although the parametric, statistical and deterministic models are traditional approaches for modeling the water quality, they require vast information on various hydrological subprocesses to achieve the result. Most commonly, the water quality monitored by the methods based on the physicochemical parameters [4]. Villas-Boas et al. considered thirteen water quality parameters and identified how some of them were redundant and

*Corresponding author. Tel.: +90 226 8155391 e-mail: hizalyucesoy@gmail.com

could be removed without significant loss of information. However, obtaining many in situ measurements is both very costly and difficult to implement in many river basins, so some approaches have been developed based on pollutant simulations given by hydrological models [5]. McCaffrey (2012) determined water quality in terms of many parameters by evaluating their effect on each other (such as temperature dependency of dissolved oxygen) [6]. On the other hand, there are many studies on analysis of water quality using linear and nonlinear regression techniques [7]–[10]. Mustapha and Abdu (2012) evaluated surface water pollution sources in Jakara Basin (Nigeria) by using Principal Component Analysis (PCA). They estimated the contribution of the significant parameters to water quality variation using multiple linear regressions model [11]. Majeed et al. explored the relationship between climate change factors and the Water Quality Index (WQI) of the Euphrates river in Karbala City over the period between 2008 and 2016 using Artificial Neural Network (ANN) and nonlinear multi-regression models [12].

In this study, the water quality was determined as regards pH, conductivity, dissolved oxygen, alkalinity and inorganic nutrients (nitrate, nitrite, phosphate). The analyses were performed for the samples picked from five stations on Samanlı and Safran Rivers. The sampling was carried out every week beyond a year (53 weeks). The results were evaluated by linear and nonlinear equations applied by using Matlab and Microsoft Excel programs and using Multiple Linear Regression Model. Standard deviations belonging the correlations between the experimental data and the theoretical data calculated from the linear and nonlinear models were determined, and their compatibility with each other was examined. Excellent match of the experimental and theoretical values showed that the quality parameters whose analyzes require a long time and/or high cost could be calculated by the aid of these linear and nonlinear models.

II. EXPERIMENTAL METHOD

2.1 Study Area

Samanlı River: It enters the provincial borders of Yalova, named Bedesten River, by feeding from the springs in Taşpınar, Kolaçan and Bedesten Hills in the borders of Gemlik District. It is fed with other rivulets around it. The length of Samanlı River is 22.33 km. It has a water collection area of 81 km² with an average flow rate of 1.43 m³/s and an annual average water volume of 120 million m³.

Safran River: It rises from the northern slopes of Taşpınar and Beşpınar Hills within the borders of Gemlik district and is fed by many rivulets around it. Total length is 23.52 m and its flow rate is 0.81 m³/s [13].

Safran and Samanlı Rivers, which pass through the agricultural fields and the city center, and pour out to Marmara Sea, carry pesticides residues and domestic wastes into the sea (Figure 1.). It is foreseen the rivers will become more polluted in this urbanization process, and it is important to determine the extent of the pollution in rivers and examine pollution prevention elements in order to ensure environmental sustainability.

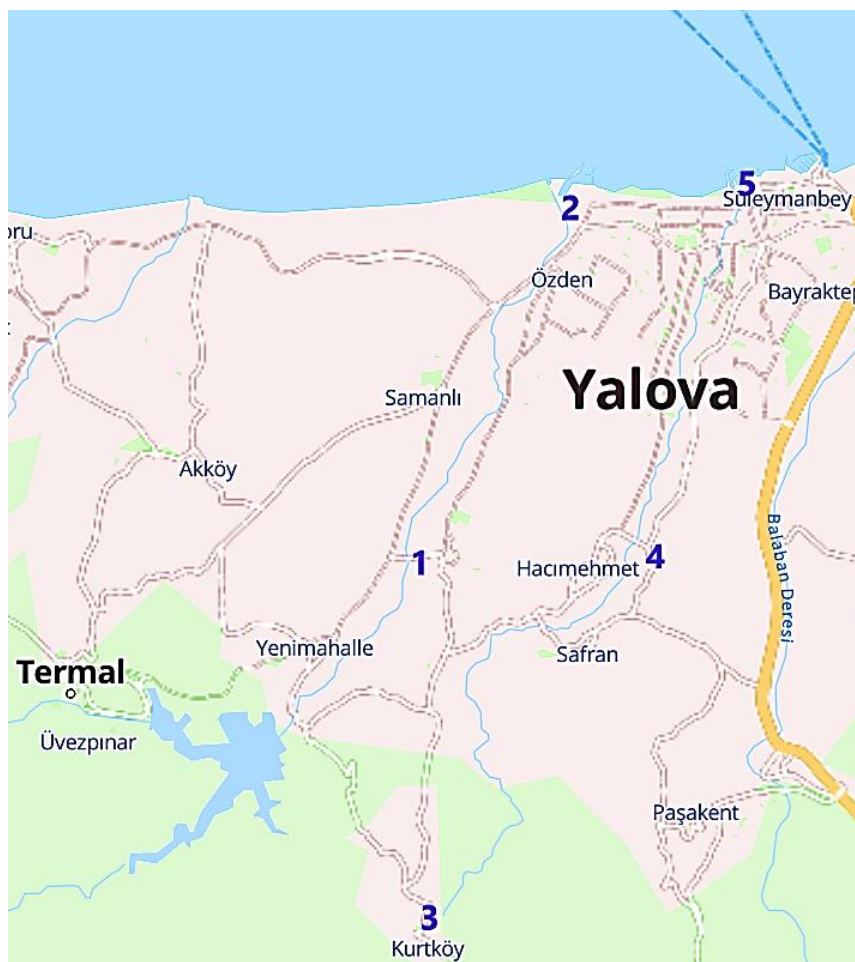


Figure 1. Regions with 5 stations on Samanlı and Safran Rivers

2.2 Sampling and analysis

A total of five stations on Samanlı and Safran Rivers were selected for inspection of water quality (Figure 1). The network of sampling stations was designed to cover a wide range of determinants at key sites to reasonably represent the pollution/sewage characteristics of the study area. The water samples were collected from 1 October 2017 to 31 September 2018. The samples were weekly collected from the depth approximately 10 cm below the surface of the water using bottles. The samples were stored in cooling chests and transported to the laboratory and analyzed within the same day after collection. The determination of quality parameters was according to the EPA methods listed in Table 1.

Table 1. Main analysis items and methods

Parameter	Analysis Method	Reference
pH	EPA Method, 150.2	[14]
Electrical Conductivity	EPA Method, 120.1	[15]
Dissolved Oxygen	EPA Method, 360.1	[16]
Alkalinity	EPA Method, 310.1	[17]
Suspended Solids (SS)	EPA Method, 160.2	[18]
Nitrite & Nitrate	EPA Method, 353.3	[19]
Phosphate	EPA Method, 365.3	[20]

2.3 Modeling of Experimental Data

Multiple Linear Regression Method was used to model the data obtained from the experiments. This method has been evaluated in recent years to estimate the efficiency of removing various pollutants from wastewater and environment[21]–[25].

Multiple Linear Regression Analysis is an extension of the simple linear regression method for two or more independent variables. It provides an explanation of the effect and contribution of more than one independent variable for a single continuously dependent variable of a process. The model is produced from experimental data obtained for a complex system [22]. It is generally expressed as equation (1):

$$y_i = \beta_0 + \beta_1 x_{i1} + \beta_2 x_{i2} + \dots + \beta_k x_{ik} \tag{1}$$

where β is the model coefficients from 0 to n (it also refers to the contribution of the relevant variable (x) to the process), y_i is the estimated dependent variable (y) for any parameter i , x_i denotes different independent (x) variables from 1 to k . In this study, $n=14$ and k were 52. The matrices from which the model equations will be formed are prepared as follows:

$$\underbrace{\begin{pmatrix} y_1 \\ y_2 \\ y_3 \\ \vdots \\ y_k \end{pmatrix}}_b \underbrace{\begin{pmatrix} x_{1,1} x_{2,1} x_{3,1} \dots x_{n,1} 1 \\ x_{1,2} x_{2,2} x_{3,2} \dots x_{n,2} 1 \\ x_{1,3} x_{2,3} x_{3,3} \dots x_{n,3} 1 \\ \vdots \quad \vdots \quad \vdots \quad \vdots \quad \vdots \\ x_{1,k} x_{2,k} x_{3,k} \dots x_{n,k} 1 \end{pmatrix}}_a \underbrace{\begin{pmatrix} \beta_1 \\ \beta_2 \\ \beta_3 \\ \vdots \\ \beta_k \end{pmatrix}}_{\beta} \tag{2}$$

In this way, the model is briefly represented as $b=a \times \beta$. Then, using the equation (3), the matrix systems are solved and the coefficients (β) to be used in the model equations are calculated.

$$\beta = a^{-1} \times (a^T)^{-1} \times a^T \times b \tag{3}$$

Nonlinear equations were calculated using the Matlab 2015 program, and the coefficients of determination were calculated using the Matlab 2015 program, using the formula given in equation (4):

$$R^2 = \frac{(\sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y})(\hat{y}_i - \bar{\hat{y}}))^2}{(\sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y})^2)(\sum_{i=1}^n (\hat{y}_i - \bar{\hat{y}})^2)} \tag{4}$$

The quality parameters corresponding to the x_i independent variables used in modeling studies and the quality parameters corresponding to the y_i variables were given in Table 2.

Table 2. Quality parameters corresponding to x_i and y_i independent variables

x_i	Quality Parameter	x_i	Quality Parameter	y_i	Quality Parameter
x_1	Air temperature	x_9	Phosphate	y_1	Dissolved oxygen
x_2	Humidity	x_{10}	Nitrite	y_2	Electrical conductivity
x_3	River temperature	x_{11}	Nitrate	y_3	pH
x_4	Dissolved oxygen	x_{12}	Air temperature of the week to be predicted	y_4	Alkalinity
x_5	Electrical conductivity	x_{13}	Humidity of the week to be predicted	y_5	Suspended solid
x_6	pH	x_{14}	River temperature of the week to be predicted	y_6	Phosphate
x_7	Alkalinity			y_7	Nitrite
x_8	Suspended solid			y_8	Nitrate

III. RESULTS AND DISCUSSIONS

3.1. Results of Multiple Linear Regression Analysis

The equations obtain from application of Multiple Linear Regression Analysis were introduced in Table 3.

Table 3. The model equations evaluated from the experimental results of collected samples from each station

Station	Equation	R ²
1	$y1 = 0.96 * x1 + 21.39 * x2 - 1.21 * x3 - 0.05 * x4 - 0.01 * x5 + 3.45 * x6 - 0.005 * x7 + 0.01 * x8 - 1.79 * x9 - 8.83 * x10 + 0.03 * x11 + 0.11 * x12 + 1.86 * x13 - 0.22 * x14 - 19.58$	0.283
	$y2 = -1.12 * x1 - 55.88 * x2 + 4.22 * x3 + 1.14 * x4 + 0.23 * x5 - 2.66 * x6 - 0.33 * x7 - 0.06 * x8 - 122.57 * x9 - 131.26 * x10 + 2.43 * x11 - 9.32 * x12 - 78.99 * x13 - 0.36 * x14 + 573.77$	0.655
	$y3 = -0.009 * x1 - 0.25 * x2 - 0.02 * x3 + 0.005 * x4 + 0.001 * x5 + 0.41 * x6 - 0.001 * x7 + 0.003 * x8 - 0.014 * x9 - 0.44 * x10 - 0.008 * x11 - 0.035 * x12 - 0.503 * x13 + 0.073 * x14 + 4.99$	0.463
	$y4 = -0.05 * x1 - 23.22 * x2 + 1.66 * x3 + 0.84 * x4 + 0.13 * x5 - 26.46 * x6 + 0.03 * x7 - 0.07 * x8 - 43.96 * x9 + 48 * x10 - 4.63 * x11 - 3.64 * x12 - 8.42 * x13 - 1.56 * x14 + 443.62$	0.663
	$y5 = 0.65 * x1 - 0.47 * x2 - 0.46 * x3 - 1.34 * x4 + 0.08 * x5 - 20.913 * x6 - 0.07 * x7 - 0.252 * x8 + 33.023 * x9 - 70.13 * x10 - 2.742 * x11 + 1.57 * x12 + 25.06 * x3 - 1.975 * x14 + 172.66$	0.320
	$y6 = 0.013 * x1 + 0.238 * x2 - .013 * x3 - 0.002 * x4 + 0.001 * x5 - 0.034 * x6 + 0.002 * x7 + 0.065 * x9 + 0.413 * x10 - 0.054 * x11 - 0.012 * x12 - 0.194 * x13 + 0.007 * x14 + 0.156$	0.517
	$y7 = 0.002 * x1 + 0.1 * x2 - 0.019 * x6 - 0.024 * x9 - 0.133 * x10 - 0.007 * x11 + 0.003 * x12 + 0.119 * x13 - 0.005 * x14 + 0.041$	0.218
	$y8 = 0.066 * x1 + 1.673 * x2 + 0.031 * x3 - 0.004 * x4 + 0.006 * x5 - 0.42 * x6 - 0.012 * x7 - 0.008 * x8 - 1.605 * x9 - 4.949 * x10 + 0.124 * x11 - 0.09 * x12 + 0.044 * x13 - 0.097 * x14 + 6.618$	0.396
2	$y1 = 0.886 * x1 + 17.873 * x2 - 1.679 * x3 - 0.005 * x4 - 0.714 * x6 - 0.01 * x7 - 0.006 * x8 + 4.903 * x9 - 19.372 * x10 - 0.037 * x11 - 0.003 * x12 + 4.67 * x13 + 0.659 * x14 + 4.498$	0.410
	$y2 = -241.11 * x1 - 7098.40 * x2 + 39.00 * x3 - 64.18 * x4 + 0.17 * x5 - 796.49 * x6 + 65.04 * x7 - 27.11 * x8 - 8954.04 * x9 + 48816.27 * x10 - 311.97 * x11 - 1073.31 * x12 - 25125.40 * x13 + 876.87 * x14 + 35374.40$	0.235
	$y3 = -0.005 * x1 + 0.166 * x2 - 0.01 * x3 + 0.006 * x4 + 0.174 * x6 - 0.001 * x7 - 0.047 * x9 - 0.330 * x10 - 0.004 * x11 - 0.021 * x12 - 0.162 * x13 + 0.029 * x14 + 6.677$	0.283
	$y4 = 3.79 * x1 + 59.537 * x2 - 3.356 * x3 + 0.633 * x4 + 0.001 * x5 - 5.504 * x6 + 0.293 * x7 + 0.051 * x8 - 33.009 * x9 + 96.077 * x10 + 0.721 * x11 - 3.564 * x12 - 33.029 * x13 + 2.767 * x14 + 174.007$	0.309
	$y5 = -2.115 * x1 - 23.631 * x2 + 5.57 * x3 - 1.319 * x4 - 0.001 * x5 + 0.995 * x6 + 0.056 * x7 - 0.001 * x8 + 31.364 * x9 + 37.478 * x10 - 1.488 * x11 + 2.821 * x12 + 49.73 * x13 - 6.962 * x14 + 27.441$	0.116
	$y6 = 0.007 * x1 + 0.134 * x2 - 0.007 * x3 + 0.002 * x4 + 0.028 * x6 + 0.001 * x7 + 0.21 * x9 - 0.327 * x10 - 0.002 * x11 - 0.014 * x12 - 0.198 * x13 + 0.003 * x14 + 0.155$	0.467
	$y7 = -0.001 * x1 + 0.029 * x2 + 0.004 * x3 + 0.001 * x4 + 0.004 * x6 + 0.009 * x9 + 0.019 * x10 - 0.002 * x11 + 0.019 * x13 - 0.002 * x14 - 0.102$	0.370
	$y8 = -0.068 * x1 - 2.845 * x2 - 0.289 * x3 - 0.234 * x4 + 1.289 * x6 - 0.011 * x7 - 0.006 * x8 - 6.506 * x9 - 39.572 * x10 + 0.539 * x11 - 0.275 * x12 + 3.819 * x13 + 0.38 * x14 + 6.805$	0.563
3	$y1 = 0.458 * x1 + 11.85 * x2 - 0.787 * x3 + 0.096 * x4 + 0.005 * x5 - 4.251 * x6 - 0.053 * x7 - 0.001 * x8 - 3.219 * x9 - 5.547 * x10 - 3.611 * x11 + 0.311 * x12 + 3.543 * x13 - x.308 * x14 + 66.508$	0.338
	$y2 = -2.68 * x1 - 40.67 * x2 + 7.47 * x3 + 0.234 * x4 + x0.36 * x5 + 40.64 * x6 + 0.066 * x7 + 0.102 * x8 - 25.133 * x9 + 80.647 * x10 + 12.238 * x11 - 2.729 * x12 - 48.27 * x13 + 7.03 * x14 - 167.161$	0.561
	$y3 = -0.013 * x1 - 0.075 * x2 + 0.055 * x3 + 0.006 * x4 + 0.001 * x5 + 0.337 * x6 - 0.003 * x7 - 0.007 * x9 + 1.731 * x10 - 0.018 * x11 - 0.017 * x12 - 0.284 * x13 + 0.002 * x14 + 5.799$	0.433
	$y4 = -2.13 * x1 - 28.152 * x12 + 2.537 * x3 + 0.852 * x4 - 0.117 * x5 + 28.696 * x6 + 0.633 * x7 + 0.074 * x8 - 32.131 * x9 + 22.551 * x10 + 5.21 * x11 - 0.625 * x12 + 12.643 * x13 + 4.16 * x14 - 142.27$	0.380
	$y5 = 8.25 * x1 + 217.46 * x2 - 24.895 * x3 - 4.82 * x4 + 0.63 * x5 - 141.712 * x6 - 0.44 * x7 - 0.138 * x8 - 51.98 * x9 - 712.462 * x10 - 81.104 * x11 + 10.629 * x12 + 279.636 * x13 - 19.437 * x14 + 1156.66$	0.191
	$y6 = 0.001 * x1 + 0.137 * x2 - 0.009 * x3 + 0.006 * x4 - 0.009 * x6 + 0.001 * x7 + 0.022 * x9 - 0.883 * x10 - 0.157 * x11 - 0.015 * x12 - 0.151 * x13 - 0.011 * x14 + 0.583$	0.423
	$y7 = 0.001 * x1 + 0.043 * x2 - 0.002 * x3 - 0.004 * x6 + 0.003 * x9 - 0.141 * x10 - 0.003 * x11 + 0.002 * x12 + 0.055 * 13 - 0.003 * x14 - 0.069$	0.220
	$y8 = 0.012 * x1 + 0.528 * x2 + 0.003 * x3 + 0.008 * x4 + 0.002 * x5 + 0.005 * x6 - 0.004 * x7 - 0.55 * x9 + 1.248 * x10 + 0.569 * x11 - 0.013 * x12 + 0.209 * x13 - 0.019 * x14 + 0.477$	0.607
4	$y1 = 0.331 * x1 + 7.876 * x2 - 0.429 * x3 + 0.034 * x4 + 0.003 * x5 - 0.176 * x6 + 0.011 * x7 + 0.003 * x8 + 0.5 * x9 - 25.612 * x10 - 0.332 * x11 + 0.531 * x12 + 7.133 * x13 - 0.867 * x14 + 3.055$	0.221
	$y2 = -5.19 * x1 - 93.88 * x2 + 7.964 * x3 - 1.004 * x4 + 0.51 * x5 + 16.816 * x6 + 0.425 * x7 + 0.048 * x8 - 41.439 * x9 - 25.014 * x10 + 4.435 * x11 - 7.829 * x12 - 125.448 * x13 + 10.419 * x14 + 98.229$	0.744

$y_3 = -0.019 * x_1 - 0.23 * x_2 + 0.031 * x_3 + 0.004 * x_4 + 0.498 * x_6 - 0.209 * x_9 + 1.16 * x_{10} + 0.015 * x_{11} - 0.009 * x_{12} - 0.078 * x_{13} - 0.004 * x_{14} + 4.403$	0.430
$y_4 = 0.927 * x_1 + 0.787 * x_2 - 4.094 * x_3 + 1.18 * x_4 + 0.132 * x_5 + 16.36 * x_6 + 0.324 * x_7 - 0.002 * x_8 + 1.131 * x_9 + 69.418 * x_{10} + 2.862 * x_{11} + 0.036 * x_{12} - 17.702 * x_{13} + 2.447 * x_{14} + 18.623$	0.500
$y_5 = 42.98 * x_1 + 828.35 * x_2 - 59.6 * x_3 - 14.015 * x_4 + 1.642 * x_5 - 499.86 * x_6 - 3.78 * x_7 - 0.29 * x_8 + 152.75 * x_9 - 641.23 * x_{10} - 26.06 * x_{11} + 34.75 * x_{12} + 741.29 * x_{13} - 46.285 * x_{14} + 3711.51$	0.223
$y_6 = 0.005 * x_1 + 0.123 * x_2 - 0.013 * x_3 - 0.006 * x_4 + 0.001 * x_5 - 0.279 * x_6 + 0.095 * x_9 + 0.22 * x_{10} - 0.099 * x_{11} - 0.018 * x_{12} - 0.29 * x_{13} + 0.013 * x_{14} + 2.84$	0.511
$y_7 = -0.003 * x_1 - 0.005 * x_2 + 0.006 * x_3 + 0.001 * x_4 + 0.043 * x_6 + 0.004 * x_9 - 0.165 * x_{10} - 0.003 * x_{12} - 0.013 * x_{13} + 0.009 * x_{14} - 0.414$	0.444
$y_8 = 0.044 * x_1 + 0.203 * x_2 - 0.022 * x_3 - 0.021 * x_4 + 0.004 * x_5 - 0.827 * x_6 - 0.004 * x_7 - 0.001 * x_8 - 0.908 * x_9 + 1.21 * x_{10} + 0.483 * x_{11} - 0.053 * x_{12} - 0.548 * x_{13} + 0.034 * x_{14} + 7.794$	0.613
$y_1 = 0.611 * x_1 + 7.793 * x_2 - 0.836 * x_3 - 0.074 * x_4 + 5.682 * x_6 - 0.038 * x_7 + 0.001 * x_8 + 5.919 * x_9 + 16.265 * x_{10} - 0.67 * x_{11} + 0.314 * x_{12} + 1.716 * x_{13} - 0.296 * x_{14} - 33.803$	0.483
$y_2 = -1202.47 * x_1 - 22941.72 * x_2 + 1193.53 * x_3 - 309.05 * x_4 + 0.155 * x_5 - 17824.18 * x_6 + 46.86 * x_7 + 19.07 * x_8 - 16700.59 * x_9 - 32348.43 * x_{10} - 1414.29 * x_{11} + 911.74 * x_{12} + 9358.57 * x_{13} - 456.45 * x_{14} + 162063.48$	0.358
$y_3 = 0.011 * x_1 + 0.1 * x_2 - 0.023 * x_3 + 0.005 * x_4 + 0.233 * x_6 + 0.001 * x_8 + 0.146 * x_9 - 0.07 * x_{10} - 0.03 * x_{11} - 0.021 * x_{12} - 0.276 * x_{13} + 0.033 * x_{14} + 6.244$	0.266
$y_4 = 1.59 * x_1 + 51.34 * x_2 - 1.327 * x_3 - 0.467 * x_4 + 0.001 * x_5 + 29.535 * x_6 - 0.104 * x_7 - 0.103 * x_8 + 18.065 * x_9 + 114.915 * x_{10} + 12.906 * x_{11} - 3.112 * x_{12} - 36.543 * x_{13} + 0.412 * x_{14} + 45.85$	0.449
$y_5 = -2.23 * x_1 + 11.47 * x_2 + 3.05 * x_3 - 3.80 * x_4 - 0.001 * x_5 - 27.343 * x_6 + 0.08 * x_7 + 0.049 * x_8 + 63.01 * x_9 - 164.303 * x_{10} - 17.827 * x_{11} + 4.774 * x_{12} + 132.366 * x_{13} - 6.339 * x_{14} + 208.909$	0.100
$y_6 = 0.003 * x_1 + 0.092 * x_2 - 0.005 * x_3 + 0.003 * x_4 - 0.014 * x_6 + 0.002 * x_7 + 0.001 * x_8 + 0.086 * x_9 - 0.618 * x_{10} - 0.031 * x_{11} - 0.012 * x_{12} - 0.229 * x_{13} + 0.006 * x_{14} + 0.298$	0.359
$y_7 = -0.001 * x_1 + 0.093 * x_2 + 0.002 * x_3 - 0.001 * x_4 - 0.052 * x_6 + 0.032 * x_9 - 0.063 * x_{10} - 0.005 * x_{11} - 0.003 * x_{12} + 0.014 * x_{13} + 0.001 * x_{14} + 0.41$	0.267
$y_8 = 0.03 * x_1 - 0.134 * x_2 + 0.049 * x_3 + 0.006 * x_4 + 0.142 * x_6 - 0.001 * x_7 + 0.021 * x_9 + 2.586 * x_{10} + 0.294 * x_{11} - 0.095 * x_{12} - 1.733 * x_{13} - 0.019 * x_{14} + 1.434$	0.349

3.2. Results of Nonlinear Models

The x and y variables, their coefficient and determination coefficient of equations belonging non-linear models were presented in Tables 4-8.

Table 4. The x and y variables, their coefficient and determination coefficient of equations belonging non-linear models yielded from the data collected Station 1.

	y_1	y_2	y_3	y_4	y_5	y_6	y_7	y_8
x_1	8.88E-02	1.48E+00	5.73E-03	9.72E-01	7.28E-01	2.13E-03	-2.45E-04	2.01E-02
x_2	2.42E-02	1.95E-01	-3.86E-04	6.79E-02	1.23E-01	1.68E-04	-2.21E-04	2.45E-03
x_3	5.64E-02	1.12E+00	4.54E-03	7.53E-01	6.08E-01	1.28E-03	-3.04E-04	1.35E-02
x_4	-4.45E-02	-6.88E-01	8.98E-04	-3.89E-01	-3.14E-01	-1.90E-03	2.20E-04	-1.32E-02
x_5	-1.14E-01	1.41E-01	2.26E-02	7.60E-01	1.31E+00	1.05E-03	1.25E-03	2.81E-02
x_6	1.24E-01	1.04E+00	-7.52E-04	3.46E-01	4.34E-01	7.90E-04	-7.20E-04	1.46E-02
x_7	-1.69E-01	-4.64E-01	2.69E-02	8.60E-01	-1.07E-01	2.37E-03	3.95E-03	5.39E-03
x_8	-6.87E-02	-3.93E-01	3.87E-03	-2.15E-02	-2.42E-01	7.39E-04	5.18E-04	-6.91E-03
x_9	1.36E-02	1.25E-01	2.05E-04	6.99E-02	5.64E-02	3.02E-04	-6.06E-05	1.84E-03
x_{10}	5.44E-04	1.19E-02	1.56E-04	1.77E-02	1.25E-02	6.74E-05	-1.03E-05	2.08E-07
x_{11}	9.47E-03	2.88E-02	-2.23E-04	-4.78E-03	-3.15E-02	1.15E-04	1.23E-04	9.00E-04
x_{12}	1.24E-02	7.40E-01	1.06E-02	1.11E+00	9.40E-01	3.21E-03	9.82E-05	1.68E-03
x_{13}	9.65E-03	4.55E-02	3.01E-04	-3.01E-03	-3.02E-02	5.71E-05	2.87E-05	6.97E-04
x_{14}	1.30E-01	1.31E+00	3.45E-03	6.87E-01	8.19E-01	1.10E-03	-1.08E-03	1.29E-02
x_1 * x_1	2.18E-01	8.28E-01	4.62E-03	3.24E-01	4.51E-01	-3.03E-03	-5.73E-03	-1.05E-02
x_2 * x_2	1.43E-02	1.54E-01	-7.17E-04	9.55E-02	2.04E-01	1.69E-04	-3.41E-04	9.77E-04

X ₃	*	X ₃	3.47E-01	2.71E+00	2.83E-02	2.22E+00	9.16E-01	3.32E-03	-5.12E-03	5.51E-04
X ₄	*	X ₄	-4.86E-02	-8.66E-01	2.06E-03	-3.43E-01	-4.24E-02	1.48E-03	2.85E-03	-1.48E-02
X ₅	*	X ₅	2.44E-03	2.89E-02	-2.02E-05	1.21E-02	1.01E-02	9.91E-06	-4.33E-05	3.45E-04
X ₆	*	X ₆	1.08E+00	8.26E+00	-1.94E-02	2.07E+00	3.10E+00	5.29E-03	-6.77E-03	1.16E-01
X ₇	*	X ₇	4.95E-03	9.27E-02	-1.90E-04	2.60E-02	4.45E-03	3.63E-05	-1.16E-04	8.38E-04
X ₈	*	X ₈	9.22E-03	4.90E-02	-2.59E-04	5.58E-03	6.59E-02	2.14E-04	-3.27E-04	-6.12E-05
X ₉	*	X ₉	-6.15E-03	4.30E-02	4.80E-04	8.87E-02	7.01E-02	2.23E-04	-5.51E-05	-9.20E-04
X ₁₀	*	X ₁₀	1.13E-03	5.80E-06	-5.48E-05	-7.52E-03	-2.00E-02	1.77E-06	4.38E-05	2.07E-04
X ₁₁	*	X ₁₁	3.84E-01	2.11E+00	5.89E-03	1.50E-01	-1.96E+00	3.49E-03	4.73E-03	3.96E-02
X ₁₂	*	X ₁₂	3.01E-01	2.74E+00	-3.76E-03	6.18E-01	8.22E-01	5.90E-03	-2.62E-03	5.95E-02
X ₁₃	*	X ₁₃	2.52E-02	2.37E-01	9.76E-04	1.53E-01	6.27E-02	6.12E-04	4.70E-05	2.81E-03
X ₁₄	*	X ₁₄	6.41E-01	1.38E+00	-9.79E-03	-3.23E-01	1.64E-01	1.28E-02	-1.83E-03	4.08E-02
X ₁	*	X ₂	2.83E-01	3.19E+00	-1.21E-02	1.57E+00	4.28E+00	4.65E-03	-6.71E-03	3.73E-02
X ₁	*	X ₃	-4.57E-01	-1.45E+00	-3.61E-02	-1.57E+00	-6.78E-01	5.79E-03	5.23E-03	6.44E-02
X ₁	*	X ₄	-2.91E-02	-7.88E-01	-1.80E-03	-4.78E-01	-9.08E-01	8.61E-04	1.68E-03	1.83E-03
X ₁	*	X ₅	1.28E-02	-1.96E-01	1.41E-05	-7.18E-02	5.34E-02	-5.27E-05	-4.80E-04	-2.01E-03
X ₁	*	X ₆	-2.77E-01	-1.51E+00	1.36E-03	-1.00E+00	-2.51E+00	9.97E-04	7.30E-03	1.75E-02
X ₁	*	X ₇	-1.29E-02	4.13E-01	3.89E-04	2.19E-01	4.99E-03	1.31E-05	9.75E-04	1.69E-03
X ₁	*	X ₈	-2.13E-02	-2.13E-01	-1.05E-03	-2.81E-01	-3.55E-01	-1.82E-03	1.10E-03	-5.68E-03
X ₁	*	X ₉	3.66E-01	4.04E+00	1.50E-02	3.00E+00	2.41E+00	1.28E-02	-2.47E-03	6.09E-02
X ₁	*	X ₁₀	1.13E-01	8.41E-01	-8.18E-04	3.07E-01	5.44E-01	2.23E-04	-1.44E-03	6.95E-03
X ₁	*	X ₁₁	-2.31E-01	-4.27E+00	1.42E-02	-1.76E+00	-3.42E+00	-8.54E-04	7.04E-03	-5.37E-02
X ₁	*	X ₁₂	-3.82E-02	1.07E+00	1.46E-02	1.32E+00	-1.11E-01	1.12E-03	3.64E-04	-3.16E-02
X ₁	*	X ₁₃	-5.94E-01	-6.07E+00	3.21E-02	-2.23E+00	-4.74E+00	-8.78E-04	9.40E-03	-8.67E-02
X ₁	*	X ₁₄	2.19E-01	6.91E-01	3.28E-03	5.20E-02	1.94E+00	2.36E-03	-4.15E-04	2.52E-02
X ₂	*	X ₃	2.04E-01	2.32E+00	-2.95E-04	1.59E+00	3.14E+00	3.28E-03	-4.79E-03	1.40E-02
X ₂	*	X ₄	4.91E-02	2.37E-01	-6.35E-03	2.68E-01	1.97E+00	1.69E-03	-4.11E-03	-5.93E-03
X ₂	*	X ₅	-5.74E-01	-5.31E+00	-8.70E-03	-2.77E+00	-1.58E+00	-7.29E-03	-6.04E-04	-5.36E-02
X ₂	*	X ₆	2.32E-01	1.86E+00	-5.03E-03	5.83E-01	1.10E+00	1.31E-03	-2.22E-03	2.35E-02
X ₂	*	X ₇	1.16E+00	1.04E+01	1.36E-02	5.13E+00	2.13E+00	1.35E-02	1.22E-03	1.22E-01
X ₂	*	X ₈	-6.83E-01	-4.99E+00	-1.39E-03	-1.78E+00	-8.20E-01	-4.80E-03	-9.41E-06	-7.36E-02
X ₂	*	X ₉	3.95E-02	3.94E-01	-3.90E-04	1.92E-01	2.89E-01	4.76E-04	-6.12E-04	4.60E-03
X ₂	*	X ₁₀	-1.47E-03	-1.23E-02	-1.65E-04	-3.07E-02	-3.01E-02	-1.73E-04	1.64E-05	2.72E-04
X ₂	*	X ₁₁	-3.89E-02	-4.63E-01	-2.26E-03	-4.09E-01	-4.22E-01	-1.49E-03	4.05E-04	-4.52E-03
X ₂	*	X ₁₂	1.62E-01	1.12E+00	-3.14E-03	9.67E-01	3.11E+00	4.17E-03	-4.55E-03	1.11E-03
X ₂	*	X ₁₃	2.67E-02	1.90E-01	-7.65E-04	2.51E-02	4.76E-02	2.85E-05	-9.47E-05	3.07E-03
X ₂	*	X ₁₄	7.75E-02	3.10E-01	-5.23E-03	4.77E-02	1.93E+00	1.35E-04	-3.57E-03	-6.39E-03
X ₃	*	X ₄	1.14E-01	2.02E+00	8.77E-03	1.07E+00	2.74E+00	1.00E-02	-3.75E-03	1.42E-02
X ₃	*	X ₅	-7.87E-03	-1.57E-01	1.41E-03	-9.89E-02	-2.52E-01	-1.60E-04	1.18E-03	-8.59E-03
X ₃	*	X ₆	-7.35E-02	9.18E-01	-2.53E-03	2.30E-01	-2.34E-01	-3.18E-04	1.44E-03	2.31E-02
X ₃	*	X ₇	1.15E-02	-5.41E-03	-3.46E-03	-5.14E-04	3.21E-01	1.12E-04	-1.81E-03	1.42E-02
X ₃	*	X ₈	-4.24E-02	-6.65E-01	6.29E-04	-2.79E-01	4.84E-02	5.91E-04	8.23E-04	-1.24E-02
X ₃	*	X ₉	4.68E-01	4.39E+00	2.58E-03	2.23E+00	2.55E+00	7.88E-03	-4.52E-03	6.22E-02
X ₃	*	X ₁₀	7.00E-02	4.68E-01	-2.13E-03	6.12E-02	4.37E-01	-7.63E-04	-1.39E-03	3.01E-03
X ₃	*	X ₁₁	-2.15E-01	-3.12E+00	1.54E-02	-4.83E-01	-8.71E-01	3.25E-03	2.71E-03	-6.25E-02

X ₃	*	X ₁₂	2.24E-01	-3.68E+00	-2.04E-02	-3.15E+00	-1.98E+00	-8.43E-03	2.72E-03	-2.65E-02
X ₃	*	X ₁₃	-5.47E-01	-4.89E+00	1.34E-02	-2.33E+00	-3.31E+00	-4.47E-03	5.19E-03	-6.46E-02
X ₃	*	X ₁₄	-4.79E-01	6.75E-01	7.62E-03	1.40E+00	-6.25E-01	-1.24E-02	2.10E-03	-4.89E-02
X ₄	*	X ₅	-5.26E-03	1.50E-02	-9.77E-04	-5.53E-02	-9.65E-02	6.60E-05	2.03E-04	2.84E-04
X ₄	*	X ₆	1.33E-01	-9.38E-01	-2.94E-02	-1.80E+00	1.22E+00	-1.20E-02	-8.09E-03	-6.03E-02
X ₄	*	X ₇	1.31E-02	1.02E-01	2.38E-03	2.05E-01	1.43E-01	2.36E-04	-3.75E-04	2.96E-03
X ₄	*	X ₈	-4.24E-02	-6.65E-01	6.29E-04	-2.79E-01	4.84E-02	5.91E-04	8.23E-04	-1.24E-02
X ₄	*	X ₉	-2.73E-01	-2.18E+00	9.68E-03	-2.07E-01	-3.89E-01	2.95E-03	1.07E-03	-2.97E-02
X ₄	*	X ₁₀	-1.32E-02	-1.69E-01	2.90E-03	6.69E-02	-1.96E-01	1.24E-03	5.01E-04	-1.92E-03
X ₄	*	X ₁₁	-2.11E-01	1.43E+00	-1.15E-02	-1.03E+00	4.67E-01	-9.63E-03	-5.50E-03	6.86E-02
X ₄	*	X ₁₂	-6.22E-02	7.93E-01	-1.15E-03	4.86E-01	-6.24E-01	-5.57E-03	-3.94E-03	5.44E-03
X ₄	*	X ₁₃	-5.91E-02	-2.45E+00	3.14E-03	-2.00E+00	-2.12E+00	-5.26E-03	1.05E-03	-3.69E-02
X ₄	*	X ₁₄	-4.99E-03	-1.49E+00	-2.08E-03	-6.55E-01	-1.34E+00	-4.02E-03	5.99E-03	-6.44E-03
X ₅	*	X ₆	-1.21E-02	7.92E-01	-7.28E-04	2.60E-01	-3.06E-01	2.46E-04	-2.65E-04	1.41E-02
X ₅	*	X ₇	-6.47E-03	-1.08E-01	1.59E-05	-4.39E-02	-2.13E-02	-3.25E-05	1.43E-04	-1.21E-03
X ₅	*	X ₈	-1.72E-03	8.49E-02	1.63E-04	7.97E-02	2.93E-02	4.29E-05	-2.48E-04	1.20E-03
X ₅	*	X ₉	5.63E-01	3.81E+00	-1.17E-02	5.09E-01	1.26E+00	-5.48E-03	-5.37E-03	3.01E-02
X ₅	*	X ₁₀	1.41E-01	1.69E-01	-1.50E-02	-9.36E-01	-1.56E+00	-3.95E-03	7.90E-04	1.61E-02
X ₅	*	X ₁₁	-9.79E-02	-1.46E+00	3.42E-03	-5.85E-01	-6.00E-01	6.68E-04	2.72E-03	-1.93E-02
X ₅	*	X ₁₂	4.26E-02	4.26E-01	2.43E-03	3.03E-01	3.76E-01	1.35E-03	-5.66E-04	3.04E-03
X ₅	*	X ₁₃	1.26E-01	1.67E+00	-5.99E-03	1.29E+00	2.55E+00	2.62E-03	-3.62E-03	5.26E-03
X ₅	*	X ₁₄	-4.46E-02	-2.36E-01	-3.35E-03	-2.02E-01	-2.41E-01	-1.43E-03	1.11E-04	2.14E-03
X ₆	*	X ₇	-5.00E-02	-1.65E+00	6.61E-03	-4.34E-01	1.69E-02	-1.29E-03	3.07E-04	-3.28E-02
X ₆	*	X ₈	2.50E-01	1.86E+00	-4.63E-03	-8.89E-02	8.10E-01	9.38E-03	-4.57E-03	3.08E-02
X ₆	*	X ₉	1.35E-01	1.26E+00	-1.55E-04	6.25E-01	6.77E-01	2.30E-03	-1.05E-03	1.70E-02
X ₆	*	X ₁₀	4.00E-03	1.88E-01	1.27E-03	2.40E-01	2.66E-01	6.56E-04	-3.52E-04	-5.11E-05
X ₆	*	X ₁₁	4.13E-03	1.59E-02	1.88E-03	3.13E-01	2.82E-01	1.55E-03	7.78E-05	-4.26E-03
X ₆	*	X ₁₂	-5.16E-01	-3.42E+00	2.96E-02	1.16E+00	8.82E-01	6.78E-03	4.20E-03	-8.92E-02
X ₆	*	X ₁₃	4.61E-02	-2.78E-02	1.59E-03	-2.67E-01	-5.11E-01	4.33E-05	6.28E-04	1.34E-03
X ₆	*	X ₁₄	4.31E-01	8.58E-01	-5.72E-03	-2.00E+00	-1.92E+00	-9.33E-03	-1.36E-05	-4.61E-03
X ₇	*	X ₈	-3.77E-03	-1.78E-01	-1.47E-04	-1.16E-01	-7.74E-02	-5.59E-04	6.44E-04	-2.48E-03
X ₇	*	X ₉	-9.60E-01	-6.46E+00	1.59E-02	-1.14E+00	-2.88E+00	3.51E-03	8.81E-03	-6.83E-02
X ₇	*	X ₁₀	-2.60E-01	3.89E-01	2.79E-02	2.86E+00	2.45E+00	8.60E-03	-2.49E-03	-2.77E-02
X ₇	*	X ₁₁	2.22E-01	2.79E+00	-5.61E-03	1.26E+00	1.40E+00	-3.11E-04	-5.91E-03	2.86E-02
X ₇	*	X ₁₂	-3.65E-02	-6.97E-01	-5.75E-03	-6.27E-01	-6.00E-01	-2.49E-03	1.22E-03	-4.13E-03
X ₇	*	X ₁₃	1.61E-02	-5.16E-01	-4.93E-03	-1.32E+00	-2.06E+00	-1.79E-03	3.27E-03	4.52E-02
X ₇	*	X ₁₄	4.51E-02	6.10E-01	6.40E-03	5.02E-01	5.05E-01	2.93E-03	-1.10E-03	-2.93E-03
X ₈	*	X ₉	-2.55E-01	-1.15E+00	8.12E-03	3.06E-01	3.35E-01	3.47E-03	-2.49E-04	-1.21E-02
X ₈	*	X ₁₀	2.95E-02	1.45E-01	-1.33E-03	8.80E-02	2.99E-01	6.55E-04	-6.25E-04	1.60E-03
X ₈	*	X ₁₁	-8.76E-02	2.65E-01	6.37E-04	-6.67E-02	-9.67E-01	-1.88E-03	4.86E-03	1.54E-02
X ₈	*	X ₁₂	-8.46E-02	-3.29E-01	4.11E-03	2.56E-01	2.21E-01	3.73E-03	-1.54E-03	-4.40E-03
X ₈	*	X ₁₃	-6.29E-01	-4.82E+00	1.75E-02	-6.14E-01	-1.46E+00	5.86E-03	5.12E-03	-6.58E-02
X ₈	*	X ₁₄	1.85E-01	1.53E+00	-3.30E-03	4.54E-01	-1.55E-01	-3.43E-03	-5.29E-04	2.98E-02
X ₉	*	X ₁₀	2.27E-03	1.16E-05	-1.10E-04	-1.50E-02	-4.00E-02	3.55E-06	8.75E-05	4.13E-04
X ₉	*	X ₁₁	-8.15E-04	-1.20E-01	1.38E-03	-5.29E-02	-2.51E-01	9.05E-05	5.28E-04	-1.30E-03
X ₉	*	X ₁₂	6.65E-01	4.90E+00	5.48E-03	2.30E+00	2.58E+00	1.11E-02	-5.03E-03	7.53E-02

X ₉	*	X ₁₃	2.43E-02	2.39E-01	6.22E-05	1.38E-01	1.59E-01	4.43E-04	-2.82E-04	2.83E-03
X ₉	*	X ₁₄	6.89E-01	4.98E+00	3.58E-03	1.95E+00	2.06E+00	8.23E-03	-4.67E-03	7.37E-02
X ₁₀	*	X ₁₁	-3.60E-03	-2.07E-01	-1.15E-03	-2.31E-01	-3.74E-01	-4.30E-04	6.76E-04	3.63E-05
X ₁₀	*	X ₁₂	6.19E-02	3.69E-01	1.07E-03	1.63E-01	2.79E-01	4.69E-04	-8.75E-04	1.76E-03
X ₁₀	*	X ₁₃	-2.36E-03	-3.10E-02	1.21E-04	-2.36E-02	-8.86E-03	-1.15E-04	-4.72E-05	-3.10E-04
X ₁₀	*	X ₁₄	3.98E-02	1.07E-01	7.89E-04	-1.71E-02	5.30E-02	-1.64E-04	-4.40E-04	-1.20E-03
X ₁₁	*	X ₁₂	-1.72E-01	2.33E-01	-5.33E-03	1.44E-01	-4.63E-01	6.52E-05	4.24E-03	1.54E-02
X ₁₁	*	X ₁₃	8.75E-02	6.48E-01	-3.75E-04	2.86E-01	3.24E-01	9.45E-04	-5.15E-04	7.72E-03
X ₁₁	*	X ₁₄	1.81E-01	2.33E-01	-1.78E-02	-1.05E+00	3.93E-02	-1.59E-03	1.46E-03	2.61E-02
X ₁₂	*	X ₁₃	-4.80E-01	-6.24E+00	2.04E-02	-3.44E+00	-4.58E+00	-5.57E-03	5.13E-03	-8.35E-02
X ₁₂	*	X ₁₄	-9.00E-01	-4.25E+00	1.07E-02	-4.48E-01	-4.43E-01	-8.04E-03	3.22E-03	-6.27E-02
X ₁₃	*	X ₁₄	-3.11E-01	-4.36E+00	1.43E-02	-2.46E+00	-3.04E+00	-3.42E-03	3.25E-03	-6.13E-02
	c		1.59E-02	1.49E-01	1.11E-04	6.45E-02	7.19E-02	1.49E-04	-8.98E-05	2.06E-03
	r ²		1	1	1	1	1	1	1	1

Table 5. The x and y variables, their coefficient and determination coefficient of equations belonging non-linear models yielded from the data collected Station 2

		y ₁	y ₂	y ₃	y ₄	y ₅	y ₆	y ₇	y ₈	
X ₁		1.15E-04	-8.45E-02	5.08E-05	1.09E-03	-2.98E-04	1.27E-06	-9.24E-08	1.21E-05	
X ₂		1.08E-05	-4.97E-03	5.80E-06	1.47E-04	4.07E-05	1.70E-07	7.85E-09	3.52E-06	
X ₃		1.69E-04	9.67E-02	6.95E-05	1.61E-03	1.74E-03	2.83E-06	4.58E-07	1.30E-04	
X ₄		2.17E-04	1.64E-01	6.21E-05	1.99E-03	1.13E-03	2.59E-06	3.29E-07	1.18E-04	
X ₅		7.12E-04	2.31E+00	1.60E-03	5.63E-02	-2.69E-02	4.78E-05	-8.19E-05	3.16E-03	
X ₆		1.94E-04	-1.75E-02	6.70E-05	1.89E-03	1.08E-03	3.18E-06	2.44E-07	1.28E-04	
X ₇		2.20E-03	-5.55E-01	8.50E-04	2.21E-02	1.41E-02	4.01E-05	2.20E-06	1.83E-03	
X ₈		2.15E-04	-6.74E-03	1.31E-04	3.87E-03	1.20E-03	2.31E-07	-3.15E-07	2.24E-04	
X ₉		9.02E-06	-1.00E-02	4.26E-06	1.04E-04	4.56E-05	1.87E-07	1.66E-08	3.91E-06	
X ₁₀		-1.07E-06	-2.03E-04	3.76E-08	-4.40E-06	-1.48E-07	-2.80E-08	-4.71E-09	-3.59E-07	
X ₁₁		1.03E-04	2.09E-01	2.25E-05	1.12E-03	6.04E-04	5.57E-07	1.32E-07	6.16E-05	
X ₁₂		2.87E-04	1.55E-01	8.56E-05	2.64E-03	1.20E-03	2.70E-06	6.63E-08	1.56E-04	
X ₁₃		1.99E-05	-1.10E-02	7.23E-06	1.90E-04	1.07E-04	3.57E-07	2.38E-08	1.68E-05	
X ₁₄		2.33E-04	1.44E-01	7.95E-05	2.18E-03	1.06E-03	2.65E-06	2.37E-07	1.58E-04	
X ₁	*	X ₁	2.02E-03	-2.50E-02	4.86E-04	-4.50E-03	-7.67E-03	5.89E-06	-1.61E-05	2.84E-03
X ₂	*	X ₂	1.20E-05	-9.78E-04	6.33E-06	1.54E-04	1.35E-04	2.20E-07	3.55E-08	1.19E-05
X ₃	*	X ₃	-3.03E-03	1.42E+00	-2.36E-04	-3.08E-02	4.31E-03	-3.39E-05	-1.32E-06	-1.98E-03
X ₄	*	X ₄	5.07E-04	-5.59E-02	5.75E-04	5.43E-03	1.82E-02	3.15E-05	7.08E-06	1.20E-03
X ₅	*	X ₅	5.84E-08	-1.28E-04	-1.11E-09	-4.85E-08	1.77E-07	-4.96E-11	-1.10E-11	4.87E-09
X ₆	*	X ₆	1.54E-03	-2.10E-01	5.37E-04	1.48E-02	9.27E-03	2.64E-05	2.94E-06	9.55E-04
X ₇	*	X ₇	8.05E-05	2.71E-02	-9.27E-05	-8.16E-04	-3.80E-04	-3.83E-06	-6.33E-07	-3.23E-05
X ₈	*	X ₈	-4.91E-04	4.81E-01	-4.06E-05	-1.55E-03	5.17E-03	1.18E-06	2.02E-06	1.80E-04
X ₉	*	X ₉	9.40E-07	-1.12E-02	1.89E-06	1.67E-05	4.35E-05	1.16E-07	4.15E-08	-2.95E-06
X ₁₀	*	X ₁₀	1.67E-16	1.17E-13	1.98E-17	1.46E-15	-6.71E-17	9.66E-19	-3.94E-19	8.75E-17
X ₁₁	*	X ₁₁	5.78E-03	2.99E+00	-2.43E-04	4.99E-02	-4.62E-02	-1.31E-06	-3.11E-05	1.19E-03
X ₁₂	*	X ₁₂	2.54E-03	5.41E+00	2.50E-04	1.01E-03	3.24E-03	-1.74E-05	-4.69E-06	3.03E-04
X ₁₃	*	X ₁₃	1.80E-05	-1.45E-02	6.33E-06	1.52E-04	1.27E-04	3.95E-07	4.84E-08	1.71E-05

X ₁₄	*	X ₁₄	-8.79E-04	4.22E+00	-7.04E-05	-1.30E-02	-2.19E-02	-5.29E-05	-1.11E-05	-8.49E-04
X ₁	*	X ₂	1.96E-04	-9.47E-03	7.78E-05	1.94E-03	1.82E-03	3.60E-06	3.21E-07	1.60E-04
X ₁	*	X ₃	-7.20E-04	-6.92E-01	-5.71E-05	-2.04E-02	-9.76E-03	-1.16E-05	-1.34E-05	2.00E-04
X ₁	*	X ₄	7.68E-03	9.93E+00	1.13E-03	5.19E-02	3.71E-02	6.59E-05	1.20E-05	4.65E-03
X ₁	*	X ₅	-6.65E-05	2.07E-01	-1.69E-05	-5.99E-04	1.21E-04	-2.22E-07	5.94E-08	-3.84E-05
X ₁	*	X ₆	2.28E-03	-5.09E-02	7.10E-04	1.80E-02	1.35E-02	3.53E-05	3.91E-06	1.66E-03
X ₁	*	X ₇	1.30E-03	-5.53E+00	5.83E-05	9.79E-03	-7.88E-03	-1.34E-05	-8.21E-06	6.74E-04
X ₁	*	X ₈	1.39E-02	-1.60E+01	2.67E-04	8.03E-02	-7.44E-02	1.89E-04	-4.53E-05	6.26E-03
X ₁	*	X ₉	1.44E-04	-1.18E-01	5.74E-05	1.30E-03	1.26E-03	3.11E-06	6.97E-07	1.08E-04
X ₁	*	X ₁₀	-3.85E-05	-3.00E-02	-5.48E-06	-2.63E-04	-1.94E-04	-6.81E-07	-1.90E-07	-1.56E-05
X ₁	*	X ₁₁	-1.35E-03	9.86E+00	3.12E-04	9.00E-03	3.14E-02	-5.28E-05	2.02E-05	-1.34E-03
X ₁	*	X ₁₂	2.63E-03	4.07E+00	4.28E-04	5.11E-03	-1.17E-02	-2.01E-05	-1.84E-05	1.11E-03
X ₁	*	X ₁₃	1.61E-04	-4.88E-01	5.81E-05	1.18E-03	7.14E-04	5.15E-06	2.51E-07	2.14E-04
X ₁	*	X ₁₄	6.23E-04	6.31E-01	-2.11E-05	-9.58E-03	-2.80E-02	-1.69E-05	-2.05E-05	6.56E-04
X ₂	*	X ₃	1.03E-04	1.29E-01	7.11E-05	1.42E-03	2.36E-03	2.12E-06	7.76E-07	1.01E-04
X ₂	*	X ₄	1.37E-04	-7.62E-02	5.01E-05	1.50E-03	7.32E-04	2.50E-06	5.01E-08	1.11E-04
X ₂	*	X ₅	8.41E-04	-4.02E-01	-1.90E-04	-2.35E-03	-1.80E-03	-1.60E-06	-3.48E-06	1.23E-03
X ₂	*	X ₆	1.53E-04	-3.01E-02	5.76E-05	1.63E-03	9.79E-04	2.65E-06	1.72E-07	1.09E-04
X ₂	*	X ₇	2.48E-03	-9.93E-01	9.72E-04	2.58E-02	1.96E-02	5.16E-05	2.63E-06	2.41E-03
X ₂	*	X ₈	-1.53E-04	4.25E-01	1.24E-04	1.74E-03	3.83E-03	-6.75E-06	1.46E-06	-1.92E-06
X ₂	*	X ₉	5.23E-06	-1.28E-02	3.39E-06	8.09E-05	2.18E-05	1.37E-07	-1.86E-09	2.14E-06
X ₂	*	X ₁₀	-1.09E-06	5.06E-04	-1.07E-07	-8.46E-07	-1.55E-05	-3.75E-08	-1.14E-08	-1.08E-06
X ₂	*	X ₁₁	9.91E-05	1.51E-02	1.82E-05	1.01E-03	8.75E-05	1.34E-06	-3.20E-07	1.00E-04
X ₂	*	X ₁₂	1.84E-04	4.89E-02	7.80E-05	2.11E-03	1.67E-03	2.67E-06	3.47E-07	1.27E-04
X ₂	*	X ₁₃	2.00E-05	-8.03E-03	6.66E-06	2.04E-04	8.48E-05	3.19E-07	8.90E-09	1.40E-05
X ₂	*	X ₁₄	1.56E-04	1.50E-01	8.16E-05	1.84E-03	2.11E-03	2.20E-06	7.34E-07	1.35E-04
X ₃	*	X ₄	5.64E-03	9.13E+00	7.07E-04	3.59E-02	3.68E-02	4.89E-05	1.59E-05	3.12E-03
X ₃	*	X ₅	1.11E-05	-2.56E-01	1.54E-05	6.90E-04	-1.26E-03	-7.08E-09	2.85E-07	9.36E-06
X ₃	*	X ₆	1.29E-03	7.09E-01	5.49E-04	1.18E-02	1.57E-02	2.43E-05	6.28E-06	8.61E-04
X ₃	*	X ₇	-5.57E-03	6.97E+00	-5.22E-04	-2.52E-02	6.72E-02	1.12E-05	2.79E-05	-5.90E-03
X ₃	*	X ₈	8.13E-04	-5.19E+00	4.16E-04	1.19E-02	1.29E-02	-4.76E-05	5.01E-07	4.16E-03
X ₃	*	X ₉	8.86E-05	-1.03E-01	4.71E-05	9.79E-04	1.04E-03	2.25E-06	5.68E-07	5.67E-05
X ₃	*	X ₁₀	-4.05E-05	-1.64E-02	-5.25E-06	-2.67E-04	-1.44E-04	-7.46E-07	-1.62E-07	-1.89E-05
X ₃	*	X ₁₁	-2.78E-04	9.42E+00	3.83E-04	1.67E-02	2.90E-02	-3.01E-05	1.60E-05	-6.36E-04
X ₃	*	X ₁₂	2.47E-04	5.74E+00	1.16E-04	-4.73E-03	-5.40E-03	-5.05E-05	-1.12E-05	-1.17E-03
X ₃	*	X ₁₃	9.42E-05	-3.85E-01	4.96E-05	6.87E-04	1.19E-03	4.43E-06	5.48E-07	1.70E-04
X ₃	*	X ₁₄	-2.02E-03	3.14E+00	-2.07E-04	-2.23E-02	-1.00E-02	-4.83E-05	-6.34E-06	-1.56E-03
X ₄	*	X ₅	3.17E-05	-1.25E-01	-1.04E-07	4.03E-05	1.78E-05	2.71E-07	-2.87E-07	1.49E-05
X ₄	*	X ₆	1.70E-03	1.05E+00	5.12E-04	1.53E-02	1.05E-02	2.36E-05	4.33E-06	8.30E-04
X ₄	*	X ₇	-3.63E-03	2.33E+00	-2.89E-04	-1.50E-02	-2.35E-02	-1.92E-05	1.43E-06	-3.09E-03
X ₄	*	X ₈	8.13E-04	-5.19E+00	4.16E-04	1.19E-02	1.29E-02	-4.76E-05	5.01E-07	4.16E-03
X ₄	*	X ₉	-3.68E-06	-1.06E-01	1.75E-05	-8.64E-05	4.37E-04	8.95E-07	5.18E-07	-7.06E-05
X ₄	*	X ₁₀	-2.03E-05	-1.75E-02	-2.92E-06	-1.86E-04	-1.39E-05	-2.91E-07	-4.03E-08	-4.55E-06
X ₄	*	X ₁₁	-1.06E-03	2.09E+00	-2.35E-04	-2.41E-03	-1.49E-02	-4.07E-05	-6.77E-06	-2.20E-03
X ₄	*	X ₁₂	7.43E-03	9.33E+00	1.07E-03	5.63E-02	3.26E-02	5.45E-05	5.82E-06	5.58E-03

X ₄	*	X ₁₃	1.35E-04	1.34E-02	5.27E-05	1.17E-03	9.24E-04	2.18E-06	4.95E-07	5.41E-05
X ₄	*	X ₁₄	6.27E-03	9.71E+00	8.51E-04	4.18E-02	3.06E-02	4.63E-05	1.14E-05	4.22E-03
X ₅	*	X ₆	-4.89E-04	-1.29E+00	-1.37E-04	-1.94E-03	-3.40E-03	5.45E-06	8.29E-06	-1.04E-04
X ₅	*	X ₇	-5.32E-06	4.93E-02	-2.66E-07	-5.47E-05	5.54E-05	-1.56E-07	8.78E-10	-9.36E-06
X ₅	*	X ₈	4.97E-08	2.10E-02	-9.68E-07	-4.62E-05	8.76E-05	-4.88E-10	-4.37E-08	3.11E-06
X ₅	*	X ₉	-1.02E-04	6.00E+00	-1.04E-04	-2.53E-02	2.12E-02	-5.43E-06	2.19E-05	-3.05E-03
X ₅	*	X ₁₀	-2.89E-04	-9.90E+00	-3.23E-04	-7.07E-03	-1.32E-02	-6.36E-05	-3.30E-05	-1.39E-03
X ₅	*	X ₁₁	1.88E-05	3.05E-02	-7.60E-06	-4.04E-04	7.06E-04	-1.45E-06	2.09E-07	-4.08E-05
X ₅	*	X ₁₂	4.74E-05	1.46E-01	-1.46E-05	-6.79E-04	6.58E-04	-3.35E-06	3.17E-07	1.64E-06
X ₅	*	X ₁₃	2.23E-03	-1.17E+00	-4.53E-05	-5.73E-03	1.36E-02	-2.76E-05	1.21E-05	1.15E-03
X ₅	*	X ₁₄	1.69E-05	-1.13E-01	8.20E-06	1.87E-04	1.22E-03	2.61E-06	-1.81E-07	-5.59E-06
X ₆	*	X ₇	1.69E-02	-5.74E+00	6.87E-03	1.65E-01	1.35E-01	3.42E-04	4.54E-05	1.28E-02
X ₆	*	X ₈	1.99E-03	-5.13E-01	1.12E-03	3.30E-02	1.01E-02	8.22E-06	-1.49E-06	1.97E-03
X ₆	*	X ₉	7.28E-05	-8.53E-02	3.46E-05	8.18E-04	4.13E-04	1.58E-06	1.89E-07	2.76E-05
X ₆	*	X ₁₀	-6.24E-06	1.89E-03	7.57E-07	-1.22E-05	8.64E-06	-2.21E-07	-2.70E-08	-3.41E-06
X ₆	*	X ₁₁	7.39E-04	1.53E+00	1.86E-04	7.81E-03	6.45E-03	5.91E-06	2.56E-06	4.40E-04
X ₆	*	X ₁₂	2.20E-03	1.09E+00	6.82E-04	1.99E-02	1.14E-02	2.31E-05	2.96E-06	1.10E-03
X ₆	*	X ₁₃	1.58E-04	-9.10E-02	5.80E-05	1.49E-03	9.16E-04	2.93E-06	2.81E-07	1.26E-04
X ₆	*	X ₁₄	1.82E-03	1.06E+00	6.38E-04	1.66E-02	1.04E-02	2.33E-05	4.40E-06	1.11E-03
X ₇	*	X ₈	-6.60E-04	7.36E-01	4.24E-05	-6.12E-03	-6.35E-03	5.74E-06	-3.41E-06	-5.51E-04
X ₇	*	X ₉	7.04E-04	-2.08E+00	5.51E-04	9.76E-03	5.51E-03	2.17E-05	3.90E-06	7.98E-06
X ₇	*	X ₁₀	-3.20E-04	4.78E-02	-3.25E-05	-1.90E-03	-6.38E-04	-8.05E-06	-1.12E-06	-1.63E-04
X ₇	*	X ₁₁	-1.27E-03	-3.16E+00	6.52E-05	-1.91E-03	-3.02E-02	9.25E-06	-1.65E-05	1.83E-03
X ₇	*	X ₁₂	2.92E-04	-1.24E+01	2.02E-04	1.37E-03	1.10E-02	4.49E-05	8.86E-06	1.41E-03
X ₇	*	X ₁₃	2.45E-03	-4.99E-01	9.17E-04	2.26E-02	1.59E-02	3.74E-05	4.52E-06	2.29E-03
X ₇	*	X ₁₄	-3.15E-04	7.79E+00	-1.01E-04	5.36E-03	-8.09E-02	-3.79E-05	-1.30E-05	9.28E-04
X ₈	*	X ₉	3.04E-05	1.37E-01	9.66E-05	2.70E-03	3.88E-04	-3.48E-06	-5.41E-07	9.71E-05
X ₈	*	X ₁₀	7.06E-05	6.97E-02	-1.66E-07	6.65E-04	-8.17E-04	-1.14E-07	-5.50E-07	-4.83E-05
X ₈	*	X ₁₁	-1.53E-03	-4.15E+00	-1.30E-03	-7.31E-02	7.48E-02	1.23E-04	4.44E-05	8.01E-03
X ₈	*	X ₁₂	-4.53E-04	7.87E+00	-7.15E-04	-6.67E-03	-1.57E-02	-6.60E-05	1.77E-05	-1.26E-02
X ₈	*	X ₁₃	5.07E-04	-1.14E-01	1.87E-04	7.06E-03	-3.32E-04	1.32E-06	-2.16E-06	5.45E-04
X ₈	*	X ₁₄	-1.15E-03	2.98E+00	2.63E-04	8.32E-03	3.79E-03	-1.21E-04	7.27E-06	-3.41E-03
X ₉	*	X ₁₀	-8.55E-07	-1.57E-03	7.50E-08	-1.04E-05	1.07E-05	1.18E-08	5.17E-09	3.40E-07
X ₉	*	X ₁₁	3.03E-05	-1.77E-01	1.63E-05	4.47E-04	-4.05E-04	1.23E-06	-1.38E-07	-3.68E-05
X ₉	*	X ₁₂	1.60E-04	-5.06E-02	5.37E-05	1.79E-03	3.60E-04	1.84E-06	4.56E-08	8.02E-05
X ₉	*	X ₁₃	6.19E-06	-1.20E-02	3.67E-06	6.67E-05	6.35E-05	2.00E-07	3.58E-08	4.06E-06
X ₉	*	X ₁₄	1.21E-04	-1.01E-01	5.36E-05	1.37E-03	5.86E-04	2.15E-06	2.91E-07	8.38E-05
X ₁₀	*	X ₁₁	-2.07E-05	5.85E-03	-4.83E-07	-1.19E-04	9.89E-05	-3.65E-07	3.01E-08	-6.47E-06
X ₁₀	*	X ₁₂	-3.62E-05	-2.15E-02	-3.46E-06	-2.21E-04	-1.53E-04	-7.32E-07	-1.85E-07	-1.23E-05
X ₁₀	*	X ₁₃	-1.54E-06	4.95E-04	-1.95E-07	-3.27E-06	-1.39E-05	-4.30E-08	-9.83E-09	-1.20E-06
X ₁₀	*	X ₁₄	-3.97E-05	-2.35E-02	-3.98E-06	-2.56E-04	-1.44E-04	-7.07E-07	-1.75E-07	-1.14E-05
X ₁₁	*	X ₁₂	1.01E-03	1.12E+01	2.95E-04	2.77E-02	1.92E-02	-4.02E-05	1.20E-05	-1.12E-03
X ₁₁	*	X ₁₃	5.25E-05	3.04E-02	2.84E-05	3.14E-04	9.82E-04	1.14E-06	4.37E-07	1.04E-04
X ₁₁	*	X ₁₄	3.32E-04	9.95E+00	4.56E-04	1.93E-02	2.57E-02	-2.85E-05	1.64E-05	-3.32E-04
X ₁₂	*	X ₁₃	1.81E-04	-3.07E-01	6.81E-05	1.94E-03	1.91E-06	2.95E-06	-3.91E-07	1.63E-04
X ₁₂	*	X ₁₄	1.26E-03	6.25E+00	2.02E-04	7.70E-04	-1.36E-02	-4.75E-05	-1.21E-05	-5.09E-04

x_{13}	*	x_{14}	1.40E-04	-3.67E-01	5.52E-05	1.22E-03	2.54E-04	3.98E-06	5.89E-08	1.90E-04
	c		2.45E-05	-1.11E-03	8.36E-06	2.42E-04	1.24E-04	3.82E-07	1.50E-08	1.72E-05
	r^2		0.631	0.615	0.28	0.462	0.431	0.884	0.549	0.738

Table 6. The x and y variables, their coefficient and determination coefficient of equations belonging non-linear models yielded from the data collected Station 3

			y_1	y_2	y_3	y_4	y_5	y_6	y_7	y_8
x_1			-9.25E-02	-9.72E-02	6.99E-04	-7.34E-03	-2.17E+00	3.63E-04	4.11E-04	-1.44E-03
x_2			-1.68E-02	-1.11E-01	1.02E-05	-1.51E-01	8.03E-01	6.62E-04	-3.99E-05	-8.80E-05
x_3			-8.95E-02	-1.90E-01	1.40E-03	-3.51E-01	-3.20E-01	1.83E-03	2.76E-04	-5.30E-05
x_4			7.57E-03	4.91E-01	-1.08E-03	8.25E-01	-4.29E+00	-1.82E-03	-1.39E-04	-2.76E-03
x_5			3.54E-01	2.29E-01	2.17E-02	-2.10E-01	9.08E+00	-6.64E-03	5.68E-04	-4.20E-03
x_6			-3.27E-02	-2.90E-01	1.25E-03	-3.64E-01	1.79E+00	6.83E-04	1.33E-04	-7.51E-04
x_7			6.70E-02	-1.64E+00	1.07E-02	-1.68E+00	1.70E+01	4.17E-03	2.05E-04	-1.49E-02
x_8			-1.39E-01	-3.90E-01	-3.79E-03	-1.26E-01	5.56E-01	3.64E-03	-2.64E-04	-6.33E-03
x_9			-7.31E-03	-6.42E-02	1.44E-04	-7.39E-02	4.07E-01	1.31E-04	1.59E-05	-1.49E-04
x_{10}			-1.78E-03	-4.52E-03	4.30E-05	-3.71E-03	-4.22E-02	8.50E-06	1.01E-05	-2.80E-05
x_{11}			1.55E-02	1.55E-01	1.06E-04	1.95E-01	-1.33E+00	-7.64E-04	1.01E-04	5.43E-05
x_{12}			2.41E-02	8.36E-01	3.88E-03	5.78E-01	-5.72E+00	-1.45E-03	-6.59E-05	5.45E-03
x_{13}			-2.32E-02	-1.53E-01	2.10E-07	-1.33E-01	6.39E-01	3.11E-04	4.34E-05	-6.12E-04
x_{14}			-6.31E-02	-4.62E-02	1.63E-03	-1.78E-01	-6.89E-01	1.28E-03	5.03E-05	1.20E-03
x_1	*	x_1	1.61E-02	-5.96E-01	2.33E-03	-8.01E-01	4.77E+00	1.27E-03	-5.23E-04	-2.49E-04
x_2	*	x_2	-5.16E-03	-3.13E-02	2.13E-03	4.03E-02	-1.20E+00	-2.02E-03	5.53E-04	2.30E-04
x_3	*	x_3	1.32E+00	5.01E+00	1.10E-02	4.80E+00	-1.40E+01	-2.18E-02	4.37E-04	1.44E-02
x_4	*	x_4	-7.43E-02	-1.86E-01	-6.30E-04	-3.84E-01	1.92E+00	3.75E-03	-4.79E-04	-1.65E-03
x_5	*	x_5	5.19E-04	3.53E-02	-6.10E-05	2.09E-02	-2.50E-01	2.53E-04	-1.41E-05	1.39E-04
x_6	*	x_6	-2.30E-01	-1.56E+00	4.75E-03	-2.29E+00	9.65E+00	7.20E-03	3.69E-04	-2.08E-03
x_7	*	x_7	-1.14E-02	-3.71E-02	5.94E-05	-1.01E-02	-3.31E-02	-1.74E-04	2.95E-05	-1.74E-04
x_8	*	x_8	-1.66E-04	1.88E-03	7.42E-06	2.17E-03	-1.55E-02	1.49E-06	-4.24E-06	2.19E-05
x_9	*	x_9	4.40E-02	-1.60E-01	-2.54E-04	-8.42E-02	2.71E+00	-1.80E-03	-1.59E-04	-7.41E-04
x_{10}	*	x_{10}	-2.14E-12	-1.66E-11	-4.40E-15	-1.15E-11	6.82E-11	4.88E-15	5.04E-15	-7.99E-14
x_{11}	*	x_{11}	-1.04E-01	3.47E-01	-3.65E-03	3.47E-01	-5.51E+00	5.27E-03	-2.19E-04	-2.33E-03
x_{12}	*	x_{12}	2.63E-02	-4.74E-01	-4.86E-04	-6.64E-01	2.92E+00	8.18E-03	-6.12E-04	2.86E-03
x_{13}	*	x_{13}	-7.60E-02	-4.52E-01	6.99E-04	-3.65E-01	1.48E+00	1.73E-04	2.71E-04	-2.27E-03
x_{14}	*	x_{14}	5.02E-01	7.79E+00	2.85E-04	5.51E+00	-6.26E+01	-6.75E-03	2.99E-03	2.16E-02
x_1	*	x_2	4.95E-01	1.46E+00	-2.15E-02	2.95E+00	-8.61E+00	-1.04E-03	-1.33E-03	-2.46E-02
x_1	*	x_3	-2.70E-01	1.57E+00	6.81E-03	1.76E+00	-1.70E+01	7.31E-04	3.08E-04	-2.93E-03
x_1	*	x_4	1.62E-02	-1.97E-01	-2.51E-03	3.38E-01	8.83E-01	-2.03E-04	-5.84E-04	1.54E-03
x_1	*	x_5	6.89E-02	1.06E-01	-6.15E-04	5.16E-02	-1.38E-02	-1.61E-04	-1.09E-05	1.63E-03
x_1	*	x_6	3.98E-01	1.90E+00	-1.99E-02	2.33E+00	-1.71E+00	-4.61E-03	-1.84E-03	7.49E-03
x_1	*	x_7	-8.49E-02	-2.90E-01	1.13E-03	-2.09E-01	1.12E+00	-2.79E-04	1.82E-04	-2.66E-03
x_1	*	x_8	1.61E-01	-2.50E-01	2.86E-03	-5.33E-02	9.52E-01	-4.23E-03	1.90E-03	4.48E-04
x_1	*	x_9	-4.33E-02	8.75E-01	1.05E-02	2.62E+00	-2.92E+01	-1.95E-02	6.10E-03	-8.63E-03
x_1	*	x_{10}	-3.82E-02	-6.60E-02	3.86E-04	-2.27E-01	-8.65E-01	2.18E-03	1.77E-04	-1.98E-04
x_1	*	x_{11}	-7.42E-01	-3.50E+00	8.04E-03	-3.92E+00	1.26E+01	5.95E-03	-1.60E-03	-2.85E-02
x_1	*	x_{12}	3.10E-01	1.65E+00	-1.01E-02	9.55E-02	6.17E-01	7.31E-03	-2.21E-03	3.97E-03

X ₁	*	X ₁₃	-3.95E-01	-5.50E+00	-1.58E-02	-7.53E+00	5.53E+01	4.25E-02	-6.42E-03	-1.58E-02
X ₁	*	X ₁₄	-7.67E-01	-1.04E+00	7.04E-03	6.11E-01	-1.33E+01	-6.30E-04	2.64E-03	1.73E-03
X ₂	*	X ₃	3.48E-01	2.42E+00	-2.76E-03	3.15E+00	-1.94E+01	-9.70E-03	8.19E-04	-4.57E-03
X ₂	*	X ₄	-1.12E-01	-8.62E-01	2.62E-03	-1.23E+00	1.14E+00	2.86E-03	5.05E-04	-9.51E-04
X ₂	*	X ₅	5.12E-01	2.71E+00	-8.17E-03	5.14E-01	1.79E+00	8.45E-03	-2.13E-03	3.04E-02
X ₂	*	X ₆	-5.14E-02	-4.53E-01	-8.31E-04	-7.41E-01	5.27E+00	3.67E-03	-6.64E-04	8.78E-04
X ₂	*	X ₇	-8.30E-01	-5.62E+00	1.50E-02	-2.17E+00	7.80E+00	-1.27E-02	3.79E-03	-4.08E-02
X ₂	*	X ₈	3.86E-01	8.33E-01	-2.98E-03	-2.21E+00	2.90E+01	2.05E-02	-6.80E-03	1.98E-02
X ₂	*	X ₉	-3.78E-02	-3.46E-01	-1.66E-03	-5.01E-01	3.72E+00	3.14E-03	-5.02E-04	-2.20E-04
X ₂	*	X ₁₀	-2.76E-02	-1.41E-01	-5.02E-05	-1.28E-01	4.66E-01	4.35E-04	2.62E-05	-5.01E-04
X ₂	*	X ₁₁	9.27E-02	5.25E-01	-6.37E-05	4.30E-01	-1.12E+00	-1.11E-03	-3.65E-04	3.29E-03
X ₂	*	X ₁₂	-2.29E-01	6.43E-01	-7.68E-03	2.11E+00	-2.67E+01	3.90E-03	2.94E-03	-2.17E-02
X ₂	*	X ₁₃	4.28E-02	1.36E-01	3.80E-04	1.16E-01	1.02E-01	-1.07E-03	-1.19E-04	1.03E-03
X ₂	*	X ₁₄	1.71E-01	7.81E-01	-7.41E-03	1.11E+00	-5.59E+00	2.25E-03	-3.51E-04	-6.85E-03
X ₃	*	X ₄	2.10E-01	2.38E+00	8.78E-03	4.85E-01	-1.20E+01	-3.45E-03	-1.18E-03	-6.96E-03
X ₃	*	X ₅	-1.25E-01	-9.93E-01	-8.06E-04	-6.80E-01	4.55E+00	7.92E-04	5.20E-04	-6.11E-03
X ₃	*	X ₆	-4.77E-01	-1.07E+00	2.49E-03	-2.06E+00	-5.92E-01	1.04E-02	1.32E-03	3.38E-03
X ₃	*	X ₇	8.01E-02	1.18E+00	3.38E-04	7.68E-01	-7.56E+00	3.63E-04	-8.12E-04	8.14E-03
X ₃	*	X ₈	-1.47E-01	1.36E-01	-6.33E-03	-4.84E-01	2.53E+00	5.83E-03	-2.13E-03	-4.21E-04
X ₃	*	X ₉	-7.99E-02	-4.77E-01	6.94E-04	-6.77E-01	-2.29E-01	1.67E-03	1.16E-03	-8.30E-04
X ₃	*	X ₁₀	1.25E-02	-3.53E-03	8.97E-05	1.59E-01	-1.16E+00	-1.27E-03	2.96E-04	-1.43E-03
X ₃	*	X ₁₁	1.47E-01	3.09E-01	1.04E-02	3.96E-01	-4.37E-01	-1.12E-02	-9.78E-05	-2.60E-03
X ₃	*	X ₁₂	-6.53E-01	-3.12E+00	1.41E-02	-1.57E+00	-1.19E+00	-8.89E-03	7.63E-03	-9.81E-03
X ₃	*	X ₁₃	-2.83E-02	-1.73E+00	-7.82E-03	-2.71E+00	2.22E+01	1.57E-02	-3.00E-03	-3.70E-03
X ₃	*	X ₁₄	7.40E-01	-2.57E+00	-2.96E-02	-2.72E+00	6.26E+01	1.78E-02	-9.69E-03	6.72E-03
X ₄	*	X ₅	-6.38E-03	-1.40E-01	-8.88E-05	-6.99E-02	-1.30E-01	1.70E-04	1.72E-04	-1.09E-03
X ₄	*	X ₆	1.60E-01	4.81E-01	-2.31E-02	8.57E-01	1.95E+01	9.31E-03	-5.90E-03	-1.32E-02
X ₄	*	X ₇	2.71E-02	2.02E-01	1.11E-03	1.52E-01	-8.71E-01	-1.48E-03	1.37E-04	2.33E-03
X ₄	*	X ₈	-1.47E-01	1.36E-01	-6.33E-03	-4.84E-01	2.53E+00	5.83E-03	-2.13E-03	-4.21E-04
X ₄	*	X ₉	-7.24E-01	-1.16E-02	8.53E-03	1.51E+00	-3.60E+01	2.75E-05	5.89E-03	-1.64E-02
X ₄	*	X ₁₀	-1.54E-01	-6.16E-01	3.07E-03	-5.11E-01	-1.12E+00	1.55E-04	7.78E-04	-2.15E-03
X ₄	*	X ₁₁	3.70E-01	-8.39E-01	-4.72E-02	2.44E+00	2.35E+01	-8.56E-03	-9.75E-03	-2.39E-02
X ₄	*	X ₁₂	2.55E-01	1.18E+00	2.59E-03	1.38E+00	-9.05E+00	-1.08E-02	2.06E-03	6.57E-03
X ₄	*	X ₁₃	4.67E-01	7.98E+00	1.16E-03	7.63E+00	-7.05E+01	-5.31E-03	2.30E-03	1.96E-02
X ₄	*	X ₁₄	-8.10E-01	-3.74E+00	-6.17E-03	-3.63E+00	2.82E+01	2.55E-02	-2.80E-03	-3.46E-03
X ₅	*	X ₆	-3.22E-01	-2.78E+00	3.08E-03	-1.43E+00	1.26E+01	-1.59E-02	5.97E-04	-4.53E-03
X ₅	*	X ₇	6.68E-03	-1.15E-02	-5.71E-05	-1.74E-02	3.78E-01	-2.30E-04	-2.50E-05	2.40E-05
X ₅	*	X ₈	-3.71E-04	3.58E-02	2.53E-04	2.84E-02	-1.42E-01	6.20E-04	4.85E-05	-1.03E-04
X ₅	*	X ₉	8.97E-01	5.78E+00	4.38E-03	5.88E+00	-2.68E+01	-2.69E-02	-1.84E-03	2.57E-02
X ₅	*	X ₁₀	-1.89E-02	-7.12E-01	1.40E-02	1.04E-01	-5.45E+00	-1.20E-02	2.44E-03	-5.88E-03
X ₅	*	X ₁₁	-2.37E-01	-2.56E-01	-4.65E-03	-7.07E-01	3.39E+00	7.31E-03	-1.18E-03	1.79E-02
X ₅	*	X ₁₂	6.01E-02	5.86E-01	6.26E-04	4.99E-01	-2.88E+00	-4.54E-04	-2.76E-04	2.12E-03
X ₅	*	X ₁₃	5.33E-01	6.22E+00	1.47E-02	4.92E+00	-4.44E+01	1.58E-03	3.19E-03	1.83E-02
X ₅	*	X ₁₄	-8.09E-02	-3.81E-01	1.61E-03	-3.49E-01	7.00E-01	-5.13E-05	4.92E-04	-6.17E-03
X ₆	*	X ₇	4.51E-01	4.25E+00	-1.36E-03	2.61E+00	-2.36E+01	2.28E-02	-1.98E-04	6.18E-03

X ₆	*	X ₈	1.30E-01	1.06E+00	2.41E-03	1.01E-01	-1.59E+00	5.97E-03	1.48E-03	-4.44E-03
X ₆	*	X ₉	-1.11E-01	-6.82E-01	1.39E-03	-6.87E-01	2.66E+00	1.05E-03	4.42E-04	-2.80E-03
X ₆	*	X ₁₀	-3.37E-02	-2.72E-01	8.18E-06	-4.23E-01	2.81E+00	2.03E-03	-2.60E-04	8.12E-04
X ₆	*	X ₁₁	2.37E-01	1.67E+00	-3.01E-03	1.74E+00	-8.41E+00	-3.97E-03	-3.40E-04	4.01E-03
X ₆	*	X ₁₂	2.65E-01	3.44E+00	3.66E-03	1.49E+00	-5.56E+00	-2.82E-03	-4.69E-03	3.59E-02
X ₆	*	X ₁₃	-1.50E-01	-1.02E+00	-3.08E-04	-9.98E-01	5.14E+00	3.00E-03	1.36E-04	-2.50E-03
X ₆	*	X ₁₄	-5.03E-01	-8.57E-01	-2.64E-03	-1.67E+00	2.23E+00	1.48E-02	-1.76E-03	8.75E-03
X ₇	*	X ₈	-8.01E-03	-4.91E-02	-3.12E-04	-2.06E-02	2.87E-02	-8.97E-04	-1.78E-04	4.70E-04
X ₇	*	X ₉	-1.41E+00	-9.58E+00	-8.75E-03	-1.01E+01	4.99E+01	4.92E-02	2.02E-03	-4.37E-02
X ₇	*	X ₁₀	-1.13E-01	3.39E-01	-2.33E-03	-6.51E-01	9.37E-01	1.28E-02	-2.77E-03	6.56E-03
X ₇	*	X ₁₁	3.93E-01	4.50E-01	5.98E-03	1.00E+00	-6.30E+00	-1.02E-02	2.77E-03	-2.05E-02
X ₇	*	X ₁₂	-6.90E-02	-7.58E-01	-1.37E-03	-5.93E-01	3.46E+00	4.31E-04	4.86E-04	-3.99E-03
X ₇	*	X ₁₃	-6.76E-01	-8.34E+00	-1.65E-02	-5.66E+00	5.85E+01	-1.71E-02	-3.48E-03	-2.13E-02
X ₇	*	X ₁₄	1.44E-01	2.86E-01	-1.32E-03	2.46E-01	1.49E+00	3.79E-04	-5.99E-04	6.62E-03
X ₈	*	X ₉	5.56E-01	6.09E+00	-1.95E-02	3.63E+00	-1.62E+01	2.05E-02	-7.45E-03	2.94E-02
X ₈	*	X ₁₀	-7.65E-02	-8.26E-01	2.54E-03	-5.99E-01	3.60E+00	-1.31E-03	7.55E-04	-3.66E-03
X ₈	*	X ₁₁	-1.71E-01	-5.17E+00	-2.62E-03	-2.46E+00	3.83E+01	1.66E-03	1.53E-03	-4.56E-02
X ₈	*	X ₁₂	-1.46E-01	1.31E-01	-3.36E-03	-1.97E-01	1.08E+00	6.95E-03	-1.59E-03	-2.91E-03
X ₈	*	X ₁₃	-1.30E-01	-2.33E+00	3.56E-03	-2.80E+00	1.19E+01	1.03E-02	3.05E-03	-1.21E-02
X ₈	*	X ₁₄	2.91E-01	-6.73E-01	1.13E-02	1.11E+00	-7.28E+00	-2.16E-02	4.69E-03	3.02E-03
X ₉	*	X ₁₀	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00
X ₉	*	X ₁₁	8.74E-02	1.56E-01	-3.42E-03	1.08E-01	3.09E+00	1.28E-03	-9.42E-04	9.86E-04
X ₉	*	X ₁₂	1.70E-01	1.77E+00	7.73E-03	1.19E+00	-2.00E+01	1.05E-03	2.64E-03	1.50E-02
X ₉	*	X ₁₃	2.77E-02	1.05E-01	-9.91E-04	6.92E-02	4.90E-01	2.64E-04	-1.65E-04	6.18E-04
X ₉	*	X ₁₄	2.19E-01	1.44E+00	-9.89E-04	7.47E-01	-5.51E+00	3.36E-03	-6.85E-04	1.17E-02
X ₁₀	*	X ₁₁	-7.11E-02	-1.94E-01	5.76E-04	-1.17E-01	-1.04E+00	4.05E-04	2.99E-04	-1.73E-03
X ₁₀	*	X ₁₂	-1.41E-01	-5.52E-01	-2.90E-05	-6.50E-01	1.62E-01	4.19E-03	2.56E-04	-2.19E-03
X ₁₀	*	X ₁₃	7.18E-04	5.31E-02	-1.24E-04	3.79E-02	-3.24E-01	1.74E-04	-3.74E-05	2.38E-04
X ₁₀	*	X ₁₄	1.03E-02	9.05E-02	-1.58E-04	7.33E-02	-9.60E-01	5.99E-04	-3.60E-05	-2.44E-04
X ₁₁	*	X ₁₂	6.21E-02	4.60E+00	2.15E-02	3.57E+00	-2.66E+01	-8.62E-03	-2.62E-03	7.09E-03
X ₁₁	*	X ₁₃	8.35E-02	6.27E-01	-5.51E-04	6.51E-01	-4.80E+00	-1.07E-03	2.85E-04	1.88E-04
X ₁₁	*	X ₁₄	-5.65E-02	2.29E+00	1.36E-02	2.67E+00	-3.08E+01	-1.31E-02	3.53E-03	-6.89E-03
X ₁₂	*	X ₁₃	-5.49E-01	-4.43E+00	-2.42E-02	-7.08E+00	4.28E+01	5.70E-02	-7.31E-03	-4.98E-03
X ₁₂	*	X ₁₄	-4.07E-01	-2.96E+00	3.42E-03	-1.25E+00	1.75E+01	-1.69E-02	-1.54E-03	-1.32E-02
X ₁₃	*	X ₁₄	-1.33E-01	-1.22E+00	-1.05E-02	-2.32E+00	1.42E+01	2.22E-02	-3.01E-03	-8.78E-04
c			-4.00E-03	-4.16E-02	2.12E-04	-4.86E-02	2.63E-01	6.20E-05	2.17E-05	-1.46E-04
r ²			1	1	1	1	1	1	1	1

Table 7. The x and y variables, their coefficient and determination coefficient of equations belonging non-linear models yielded from the data collected Station 4

	Y ₁	Y ₂	Y ₃	Y ₄	Y ₅	Y ₆	Y ₇	Y ₈
X ₁	-2.26E-01	-1.64E+00	2.24E-03	-1.17E+00	3.24E+00	-2.14E-03	1.83E-03	-2.47E-02
X ₂	4.55E-03	1.26E-01	-6.58E-04	-1.84E-02	3.07E+00	8.01E-05	-9.87E-05	3.25E-03
X ₃	-1.04E-01	-3.16E-01	2.48E-03	-5.24E-01	-2.94E+00	-5.87E-04	1.06E-03	-9.22E-03
X ₄	1.86E-02	9.83E-01	2.89E-03	-1.02E-01	3.38E+00	4.07E-03	-1.18E-03	-2.83E-03

x ₅			-2.05E-01	-2.42E+00	5.62E-03	-1.46E+00	7.97E+01	-7.82E-04	1.45E-03	3.88E-02
x ₆			1.99E-02	-2.82E-01	-6.67E-04	-2.72E-02	9.95E+00	1.07E-03	-7.46E-04	5.47E-03
x ₇			-1.18E-01	-2.36E+00	-3.58E-03	-9.82E-01	8.18E+01	-2.67E-03	4.24E-04	3.82E-02
x ₈			1.07E-02	2.51E+00	5.00E-03	8.40E-01	-1.78E+01	8.31E-04	5.88E-05	1.29E-02
x ₉			-2.75E-03	5.98E-02	-2.97E-05	9.39E-05	4.09E-01	-2.37E-05	1.53E-05	6.75E-04
x ₁₀			4.06E-04	3.36E-02	5.62E-05	5.70E-03	-2.31E-01	2.68E-05	5.10E-06	1.09E-04
x ₁₁			-6.74E-03	7.57E-02	1.20E-03	1.69E-01	-7.20E+00	-5.90E-04	3.48E-04	-5.57E-04
x ₁₂			2.66E-02	-7.23E-01	3.70E-04	-5.97E-01	3.47E+00	1.97E-03	2.56E-04	-1.59E-02
x ₁₃			-1.87E-03	-1.37E-01	-1.22E-04	-7.55E-03	1.58E+00	-3.36E-05	-8.59E-05	1.05E-03
x ₁₄			-3.12E-02	-1.39E+00	1.41E-03	-3.66E-01	1.20E+00	3.30E-04	2.18E-04	-1.40E-02
x ₁	*	x ₁	3.28E-02	-1.48E+00	4.86E-03	-1.55E-01	-1.56E+00	3.64E-03	-1.69E-03	-9.62E-03
x ₂	*	x ₂	3.27E-02	1.17E+00	-3.83E-03	-9.94E-03	1.45E+01	6.95E-05	-2.98E-04	2.19E-02
x ₃	*	x ₃	3.92E-01	2.73E+00	2.96E-02	5.66E+00	-1.16E+02	8.14E-03	-3.70E-03	-5.90E-02
x ₄	*	x ₄	-6.44E-02	-1.25E+00	-2.98E-03	-1.58E-01	9.74E+00	-1.48E-03	-2.95E-04	-1.52E-03
x ₅	*	x ₅	1.85E-04	1.18E-02	-5.79E-05	5.34E-03	2.15E-02	-5.87E-05	3.96E-06	1.70E-04
x ₆	*	x ₆	1.93E-01	-2.49E+00	-2.42E-03	1.45E-01	5.36E+01	9.48E-03	-6.30E-03	2.52E-02
x ₇	*	x ₇	-3.13E-03	6.42E-03	4.31E-05	-1.92E-02	-2.04E-01	6.30E-05	-1.64E-05	-5.36E-04
x ₈	*	x ₈	6.85E-05	4.53E-04	4.58E-06	4.46E-04	-1.51E-02	5.31E-06	-2.69E-06	-7.20E-07
x ₉	*	x ₉	-4.17E-02	-1.17E-01	-9.91E-04	-5.59E-02	2.91E+00	-1.19E-03	2.46E-04	2.74E-04
x ₁₀	*	x ₁₀	2.99E-12	-9.47E-11	3.75E-13	3.96E-11	-1.53E-09	4.94E-14	-1.55E-14	-1.64E-12
x ₁₁	*	x ₁₁	4.17E-01	5.03E+00	-2.00E-03	9.66E-01	1.45E+01	1.11E-02	-4.52E-03	4.90E-02
x ₁₂	*	x ₁₂	2.20E-01	7.09E-01	1.81E-02	2.23E+00	-6.85E+01	7.30E-03	-1.32E-03	-8.78E-03
x ₁₃	*	x ₁₃	-6.24E-02	-1.30E+00	9.12E-04	-2.64E-01	-8.94E-01	-8.85E-04	3.40E-04	-1.54E-02
x ₁₄	*	x ₁₄	4.73E-01	1.89E-03	-7.22E-03	3.49E+00	-6.30E+00	5.78E-05	-5.05E-03	2.35E-02
x ₁	*	x ₂	3.30E-03	1.43E+00	-2.95E-03	-1.76E-01	2.48E+01	6.34E-03	-3.90E-03	3.47E-02
x ₁	*	x ₃	-5.35E-01	6.95E-01	-6.75E-03	-2.69E+00	5.47E+00	-9.67E-03	7.47E-03	-1.00E-02
x ₁	*	x ₄	4.57E-02	1.39E+00	-1.31E-02	3.50E-01	2.93E+01	-9.63E-04	-7.58E-04	3.94E-02
x ₁	*	x ₅	-2.35E-02	-4.03E-02	-1.59E-04	-8.83E-02	-1.26E+00	-9.71E-04	4.41E-05	-1.76E-03
x ₁	*	x ₆	-7.81E-01	-4.59E+00	-9.75E-03	-4.01E+00	8.13E+01	-1.01E-02	3.98E-03	-1.66E-02
x ₁	*	x ₇	5.25E-02	1.41E-01	6.20E-04	2.75E-01	-9.89E-01	1.19E-03	-1.64E-04	1.38E-03
x ₁	*	x ₈	3.12E-02	1.73E-01	2.46E-03	3.58E-01	-1.07E+01	-1.35E-04	8.51E-04	-4.09E-03
x ₁	*	x ₉	2.46E-01	-1.82E-01	1.21E-02	1.65E+00	-5.55E+01	1.86E-03	8.44E-04	-1.90E-02
x ₁	*	x ₁₀	5.34E-02	7.40E-01	-1.55E-03	1.34E-01	3.80E+00	2.36E-04	-2.37E-04	1.21E-02
x ₁	*	x ₁₁	4.07E-01	6.71E+00	1.06E-02	1.15E+00	-2.13E+01	1.59E-02	-1.27E-03	7.15E-02
x ₁	*	x ₁₂	3.33E-01	3.93E+00	-5.08E-03	2.02E+00	1.38E+01	7.33E-03	-3.68E-03	3.95E-02
x ₁	*	x ₁₃	3.22E-01	5.30E+00	3.00E-02	2.67E+00	-1.10E+02	1.42E-02	-2.42E-03	-2.59E-02
x ₁	*	x ₁₄	1.29E-01	-2.80E+00	-5.84E-05	-8.04E-01	-9.04E+00	1.36E-04	9.10E-04	-8.68E-03
x ₂	*	x ₃	1.69E-01	3.04E+00	-2.88E-03	7.09E-01	1.58E+01	6.19E-03	-3.58E-03	4.57E-02
x ₂	*	x ₄	-4.44E-02	2.95E+00	9.75E-03	4.55E-01	-3.98E+01	5.88E-04	1.48E-03	-1.39E-02
x ₂	*	x ₅	1.01E-01	-2.67E+00	-1.23E-02	-1.77E+00	5.92E+01	-1.48E-03	-2.60E-04	1.75E-02
x ₂	*	x ₆	5.35E-02	1.73E+00	-4.45E-03	-6.18E-02	2.03E+01	1.60E-03	-9.52E-04	2.80E-02
x ₂	*	x ₇	-2.23E-01	1.11E+00	2.12E-02	2.23E+00	-9.92E+01	1.75E-03	1.82E-03	-6.01E-02
x ₂	*	x ₈	2.28E-01	6.93E+00	-1.78E-02	7.87E-01	7.82E+01	2.30E-03	-1.56E-03	1.01E-01
x ₂	*	x ₉	1.94E-02	8.54E-01	-7.37E-04	1.12E-01	2.31E+00	2.49E-04	-5.13E-05	1.08E-02
x ₂	*	x ₁₀	-6.14E-03	4.12E-01	-6.97E-05	-1.22E-01	8.71E-01	3.17E-04	6.42E-05	1.22E-03

X ₂	*	X ₁₁	6.38E-02	2.12E-01	-5.85E-03	1.29E-01	1.88E+01	-1.06E-03	-6.19E-04	2.33E-02
X ₂	*	X ₁₂	1.22E-01	8.19E+00	-2.17E-02	-5.27E-01	7.78E+01	3.21E-03	-3.04E-03	1.39E-01
X ₂	*	X ₁₃	3.13E-02	2.94E-01	-1.88E-03	5.24E-02	8.07E+00	1.87E-04	-3.14E-04	1.03E-02
X ₂	*	X ₁₄	1.42E-01	3.37E+00	-8.85E-03	3.41E-01	3.36E+01	4.25E-03	-3.47E-03	6.33E-02
X ₃	*	X ₄	-1.96E-01	4.09E-01	2.95E-02	2.24E+00	-1.12E+02	-4.28E-03	2.83E-03	-8.76E-02
X ₃	*	X ₅	3.22E-02	-4.27E-01	1.82E-03	5.75E-02	-1.84E+00	3.91E-04	2.43E-04	-1.45E-03
X ₃	*	X ₆	-2.42E-01	2.39E-01	4.81E-03	-1.23E+00	-5.25E+00	-1.18E-03	2.31E-03	2.54E-03
X ₃	*	X ₇	-3.89E-02	5.15E-01	-5.21E-03	-3.35E-01	1.20E+01	-6.49E-05	-5.14E-04	8.06E-03
X ₃	*	X ₈	-7.65E-03	1.68E-01	-1.34E-03	-1.20E-01	3.35E+00	2.43E-05	-5.54E-04	1.67E-03
X ₃	*	X ₉	1.44E-01	6.01E-01	1.19E-02	1.25E+00	-5.30E+01	1.70E-03	1.03E-03	-1.88E-02
X ₃	*	X ₁₀	8.79E-03	1.53E-01	-4.23E-03	-1.71E-01	1.47E+01	-1.21E-03	-4.94E-05	1.44E-02
X ₃	*	X ₁₁	3.98E-01	-4.55E+00	2.74E-04	1.43E+00	-3.94E+00	4.88E-03	-3.10E-03	-1.33E-02
X ₃	*	X ₁₂	-1.70E-01	-5.82E+00	-5.70E-03	-1.32E+00	2.87E+01	-1.15E-02	1.85E-03	-5.61E-03
X ₃	*	X ₁₃	3.49E-01	6.87E+00	1.89E-02	2.29E+00	-6.91E+01	1.22E-02	-2.51E-03	2.54E-02
X ₃	*	X ₁₄	8.03E-02	3.92E+00	-1.71E-02	-2.28E+00	8.23E+01	3.19E-03	-2.85E-03	8.59E-02
X ₄	*	X ₅	1.90E-02	-1.95E-01	-5.47E-04	-3.94E-02	1.42E+00	4.14E-05	-5.89E-05	-9.54E-04
X ₄	*	X ₆	1.46E-01	9.87E-01	3.14E-03	-8.39E-01	1.02E+02	2.59E-02	-1.16E-02	-1.05E-02
X ₄	*	X ₇	-2.44E-02	3.48E-01	1.12E-03	6.55E-02	-5.69E+00	-5.50E-04	4.95E-04	1.51E-03
X ₄	*	X ₈	-7.65E-03	1.68E-01	-1.34E-03	-1.20E-01	3.35E+00	2.43E-05	-5.54E-04	1.67E-03
X ₄	*	X ₉	-2.17E-01	2.66E+00	-5.90E-03	-5.35E-01	2.28E+01	-4.27E-03	1.70E-03	3.01E-02
X ₄	*	X ₁₀	5.05E-02	6.61E-01	-4.12E-03	1.71E-01	1.55E+01	-3.47E-04	-4.01E-04	2.25E-02
X ₄	*	X ₁₁	3.82E-02	-4.39E+00	-5.98E-02	9.47E-01	1.96E+02	-2.25E-02	-6.60E-04	2.38E-01
X ₄	*	X ₁₂	5.52E-02	4.27E-01	-9.99E-04	7.40E-01	-2.32E+01	-6.47E-03	3.83E-03	5.51E-03
X ₄	*	X ₁₃	4.15E-02	-7.72E+00	2.31E-02	9.56E-01	-8.99E+01	3.32E-03	-1.06E-03	-1.22E-01
X ₄	*	X ₁₄	1.30E-02	-1.49E+00	-3.15E-03	-2.84E+00	6.52E+01	1.35E-02	-6.64E-03	1.19E-02
X ₅	*	X ₆	-1.02E-01	9.20E-01	9.10E-03	-2.85E-01	-3.42E+01	5.08E-03	-7.81E-04	-2.83E-02
X ₅	*	X ₇	2.18E-03	-2.68E-02	1.19E-06	-1.37E-03	2.04E-01	1.02E-04	-7.54E-06	-9.35E-07
X ₅	*	X ₈	-5.55E-03	-1.85E-02	1.77E-06	2.79E-02	3.98E-01	-7.59E-05	1.98E-05	1.14E-03
X ₅	*	X ₉	-4.21E-01	-2.57E+00	-5.66E-03	-1.81E+00	1.41E+01	-6.73E-03	1.75E-03	-2.87E-02
X ₅	*	X ₁₀	6.06E-02	-1.95E+00	-1.14E-02	1.14E-01	4.08E+01	-4.99E-03	-8.23E-04	3.98E-02
X ₅	*	X ₁₁	-2.16E-03	3.43E-01	6.03E-03	3.58E-01	-2.34E+01	3.86E-03	-5.80E-04	-1.77E-02
X ₅	*	X ₁₂	2.83E-03	1.06E+00	2.04E-03	2.88E-01	-8.97E+00	-4.73E-05	-3.36E-04	1.38E-03
X ₅	*	X ₁₃	1.69E-01	2.74E+00	-2.53E-02	4.50E-01	8.15E+01	-4.30E-03	-1.72E-03	4.84E-02
X ₅	*	X ₁₄	-5.45E-03	-1.15E+00	-4.22E-03	-2.51E-01	1.65E+01	-1.12E-04	5.05E-04	4.33E-03
X ₆	*	X ₇	2.00E-01	3.07E-01	-8.02E-03	1.41E+00	1.90E+01	-9.51E-03	1.28E-03	3.93E-02
X ₆	*	X ₈	-1.05E-01	-1.30E+00	3.79E-03	-1.02E-01	-2.60E+01	-6.27E-03	4.01E-03	-3.13E-02
X ₆	*	X ₉	-5.91E-02	-9.13E-02	1.75E-03	-5.66E-02	-4.75E+00	-4.09E-04	3.90E-04	-7.18E-03
X ₆	*	X ₁₀	1.93E-03	3.84E-01	-8.90E-04	-2.69E-02	3.40E+00	6.29E-05	4.74E-07	3.96E-03
X ₆	*	X ₁₁	6.89E-02	2.09E+00	7.27E-03	1.81E+00	-5.33E+01	-2.96E-03	1.66E-03	1.52E-02
X ₆	*	X ₁₂	7.83E-01	1.35E+00	-2.03E-02	-1.54E+00	5.08E+01	1.63E-02	-2.96E-03	-8.18E-03
X ₆	*	X ₁₃	-2.58E-02	-2.20E+00	2.62E-03	1.17E-01	-3.12E+00	-4.14E-04	-4.73E-04	-1.15E-02
X ₆	*	X ₁₄	2.40E-01	-3.39E+00	-4.66E-03	-3.26E-01	2.06E+01	5.47E-03	-2.42E-03	-7.96E-03
X ₇	*	X ₈	1.09E-02	9.73E-02	-2.25E-05	-3.54E-02	-3.34E-01	3.49E-04	-1.66E-04	-1.06E-03
X ₇	*	X ₉	7.53E-01	3.74E+00	3.93E-03	2.73E+00	-6.20E+00	9.09E-03	-2.64E-03	6.18E-02
X ₇	*	X ₁₀	-7.83E-02	3.20E+00	1.42E-02	1.27E-01	-5.00E+01	5.43E-03	7.94E-04	-2.90E-02
X ₇	*	X ₁₁	-2.12E-03	-7.56E-01	-1.07E-02	-7.41E-01	4.41E+01	-7.95E-03	7.86E-04	3.00E-02

X ₇	*	X ₁₂	-2.47E-02	-1.74E+00	-3.53E-03	-5.00E-01	1.66E+01	-7.62E-04	4.66E-04	-1.55E-03
X ₇	*	X ₁₃	-4.27E-01	-5.73E+00	4.06E-02	-9.43E-01	-1.22E+02	1.98E-03	4.10E-03	-8.71E-02
X ₇	*	X ₁₄	-1.13E-02	1.87E+00	9.24E-03	6.25E-01	-3.56E+01	2.59E-04	-2.65E-04	-1.11E-02
X ₈	*	X ₉	-2.86E-01	-1.90E+00	1.34E-02	1.19E+00	-6.98E+01	-8.29E-03	3.21E-03	-6.84E-02
X ₈	*	X ₁₀	-2.50E-01	-3.39E+00	7.88E-03	-1.56E-01	-3.49E+01	-5.44E-03	2.35E-03	-5.80E-02
X ₈	*	X ₁₁	1.45E-01	1.50E+00	1.96E-03	-2.87E-01	-6.00E+01	-5.38E-03	3.99E-03	-6.74E-02
X ₈	*	X ₁₂	-4.43E-02	1.11E-01	-3.64E-03	-1.66E-01	1.22E+01	-7.72E-04	-4.53E-04	1.03E-02
X ₈	*	X ₁₃	2.87E-01	-3.66E+00	-1.77E-02	5.82E-01	5.83E+01	-3.07E-03	-1.44E-03	8.02E-02
X ₈	*	X ₁₄	1.85E-02	-1.45E+00	3.17E-03	-2.23E-01	3.05E+00	1.30E-03	4.10E-04	-7.19E-03
X ₉	*	X ₁₀	-6.91E-03	-1.23E-01	1.35E-04	-6.02E-03	-4.68E-01	-1.34E-04	3.57E-05	-1.42E-03
X ₉	*	X ₁₁	5.20E-02	7.15E-01	-1.79E-03	4.35E-02	6.71E+00	8.30E-04	-5.19E-04	1.18E-02
X ₉	*	X ₁₂	4.75E-01	5.73E+00	7.53E-03	1.62E+00	-5.27E+01	5.15E-03	1.27E-03	4.10E-02
X ₉	*	X ₁₃	-5.52E-03	-6.57E-01	2.27E-03	2.51E-01	-1.04E+01	-5.21E-04	1.89E-04	-9.24E-03
X ₉	*	X ₁₄	3.30E-01	1.47E+00	2.38E-03	1.21E+00	-2.13E+01	2.44E-03	-1.54E-05	2.30E-02
X ₁₀	*	X ₁₁	2.67E-02	4.35E-01	-8.15E-04	1.11E-01	2.38E+00	2.41E-04	-2.37E-04	8.32E-03
X ₁₀	*	X ₁₂	1.02E-01	2.10E+00	-8.43E-03	1.81E-02	3.06E+01	3.74E-05	-7.71E-04	4.84E-02
X ₁₀	*	X ₁₃	-2.81E-03	4.99E-01	-1.96E-03	-1.61E-01	8.04E+00	-8.71E-05	-5.44E-05	8.82E-03
X ₁₀	*	X ₁₄	7.66E-02	2.53E+00	-4.96E-03	8.10E-02	1.68E+01	6.32E-04	-4.50E-04	3.96E-02
X ₁₁	*	X ₁₂	-6.14E-01	-6.40E+00	2.16E-02	-7.90E-01	-6.58E+01	-7.01E-04	3.65E-03	-1.38E-01
X ₁₁	*	X ₁₃	4.71E-02	2.39E+00	4.75E-03	4.65E-01	-2.41E+01	1.82E-03	3.06E-04	3.62E-03
X ₁₁	*	X ₁₄	-3.49E-01	7.14E+00	2.34E-02	-5.49E-01	-8.09E+01	8.86E-03	2.97E-03	-3.80E-02
X ₁₂	*	X ₁₃	8.14E-01	9.31E+00	1.76E-02	3.81E+00	-7.74E+01	1.54E-02	-4.56E-03	8.04E-02
X ₁₂	*	X ₁₄	-8.27E-01	-3.60E-01	-1.42E-02	-5.05E+00	6.40E+01	-1.06E-02	6.32E-03	-3.69E-02
X ₁₃	*	X ₁₄	5.13E-01	4.56E+00	1.80E-02	2.88E+00	-7.16E+01	1.10E-02	-3.50E-03	2.88E-02
	c		1.83E-03	-3.60E-02	-9.69E-05	-9.60E-03	1.54E+00	1.30E-04	-8.86E-05	8.29E-04
	r ²		1	1	1	1	1	1	1	1

Table 8. The x and y variables, their coefficient and determination coefficient of equations belonging non-linear models yielded from the data collected Station 5

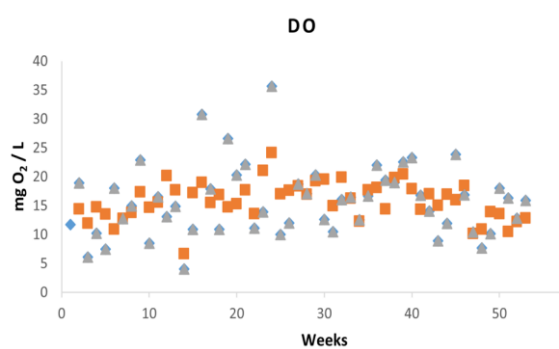
	Y ₁	Y ₂	Y ₃	Y ₄	Y ₅	Y ₆	Y ₇	Y ₈		
X ₁	-5.64E-06	6.70E-03	-4.40E-06	-2.65E-04	1.93E-03	-3.58E-06	-7.32E-07	1.81E-06		
X ₂	-7.62E-06	7.77E-03	-3.01E-06	-1.54E-04	9.25E-04	-1.83E-06	-3.55E-07	1.02E-06		
X ₃	-9.42E-06	9.70E-03	5.86E-06	1.62E-04	9.62E-05	6.90E-07	1.35E-07	1.12E-06		
X ₄	3.56E-06	-9.88E-03	4.30E-06	1.64E-04	-1.31E-04	3.38E-07	5.58E-08	6.85E-07		
X ₅	6.78E-04	2.03E+00	8.51E-04	1.02E-02	5.75E-02	1.77E-05	3.94E-06	1.96E-04		
X ₆	9.46E-06	7.31E-03	5.33E-06	1.70E-04	5.47E-05	2.92E-07	2.78E-08	1.99E-06		
X ₇	9.58E-05	9.80E-02	8.58E-05	2.77E-03	1.51E-03	4.39E-06	1.55E-07	3.57E-05		
X ₈	1.00E-04	9.24E-02	2.76E-05	8.72E-04	2.20E-04	3.98E-07	8.86E-08	8.89E-06		
X ₉	1.90E-06	1.13E-03	4.89E-07	1.45E-05	7.13E-06	4.83E-09	8.80E-11	1.76E-07		
X ₁₀	-1.38E-07	-3.82E-04	-1.03E-07	-3.28E-06	-9.93E-06	8.39E-09	4.43E-09	-8.99E-08		
X ₁₁	-1.41E-05	-4.90E-03	1.41E-06	1.14E-04	-9.32E-05	3.77E-07	-3.32E-08	1.59E-06		
X ₁₂	-7.26E-07	-1.56E-03	3.38E-06	7.54E-05	-1.68E-04	1.05E-06	1.57E-07	2.19E-07		
X ₁₃	1.32E-06	1.82E-03	5.10E-07	1.45E-05	2.78E-05	-4.42E-08	-4.36E-09	2.07E-07		
X ₁₄	1.35E-05	1.52E-02	4.34E-06	1.71E-04	-6.24E-04	9.76E-07	2.63E-07	-1.78E-07		
X ₁	*	X ₁	-5.84E-04	-1.74E+00	-2.35E-04	-5.30E-03	-4.49E-02	8.00E-05	1.53E-05	-2.31E-04

X ₂	*	X ₂	5.77E-07	1.25E-03	3.77E-07	8.99E-06	1.22E-05	4.77E-09	6.41E-09	9.47E-08
X ₃	*	X ₃	-1.34E-03	-7.18E-01	-1.77E-04	-5.81E-03	-1.62E-02	4.46E-05	9.96E-06	-1.51E-04
X ₄	*	X ₄	-6.07E-04	-5.85E-01	-1.12E-05	2.34E-04	1.29E-03	2.21E-06	-2.81E-07	-1.60E-05
X ₅	*	X ₅	-1.94E-09	-8.18E-07	-3.39E-09	6.14E-09	-2.41E-07	-1.04E-09	8.88E-11	-6.89E-10
X ₆	*	X ₆	8.10E-05	5.65E-02	4.11E-05	1.30E-03	6.47E-04	1.69E-06	1.28E-07	1.58E-05
X ₇	*	X ₇	3.96E-05	1.16E-01	8.90E-06	4.26E-04	-9.28E-04	3.11E-06	6.42E-07	-4.54E-06
X ₈	*	X ₈	-1.59E-04	-7.64E-02	-6.54E-05	-2.01E-03	-1.26E-03	-6.33E-06	-2.20E-07	3.94E-06
X ₉	*	X ₉	1.29E-06	7.91E-04	3.75E-07	1.02E-05	1.13E-05	4.93E-09	-1.73E-10	1.27E-07
X ₁₀	*	X ₁₀	4.24E-08	-3.19E-05	-5.41E-08	-2.51E-06	-7.43E-07	-2.38E-09	1.06E-09	-4.10E-08
X ₁₁	*	X ₁₁	-7.66E-05	-2.48E-02	6.43E-06	5.70E-04	-4.55E-04	1.77E-06	-1.98E-07	8.10E-06
X ₁₂	*	X ₁₂	-1.46E-03	-1.45E+00	-2.79E-04	-8.39E-03	-3.43E-02	7.92E-05	1.34E-05	-2.02E-04
X ₁₃	*	X ₁₃	9.04E-07	2.13E-03	3.83E-07	6.51E-06	6.29E-05	-1.02E-07	-1.45E-08	1.84E-07
X ₁₄	*	X ₁₄	-5.11E-04	-5.03E-01	-1.70E-04	-3.63E-03	-3.98E-02	5.81E-05	1.43E-05	-1.69E-04
X ₁	*	X ₂	-3.15E-06	2.77E-02	5.71E-06	7.72E-05	1.08E-03	-1.13E-06	-1.72E-07	2.99E-06
X ₁	*	X ₃	-1.04E-03	-1.11E+00	-2.01E-04	-5.74E-03	-2.79E-02	5.92E-05	1.23E-05	-1.82E-04
X ₁	*	X ₄	5.09E-04	-1.65E-01	8.59E-05	4.13E-03	-1.29E-02	1.65E-05	3.12E-06	1.11E-06
X ₁	*	X ₅	-1.21E-05	-3.10E-02	-5.00E-06	-2.18E-04	-3.36E-05	5.28E-07	-2.19E-07	5.37E-06
X ₁	*	X ₆	1.38E-04	-8.08E-02	3.72E-05	1.35E-03	-3.19E-03	8.74E-06	1.48E-06	-2.17E-06
X ₁	*	X ₇	3.32E-03	-1.71E+00	4.97E-04	1.70E-02	3.28E-03	8.24E-06	-3.29E-06	2.96E-05
X ₁	*	X ₈	2.43E-03	1.55E+00	7.92E-04	3.12E-02	-6.15E-02	1.63E-04	2.53E-05	8.67E-05
X ₁	*	X ₉	4.98E-05	1.65E-02	8.84E-06	2.93E-04	-3.26E-05	-1.40E-08	-1.45E-08	3.01E-06
X ₁	*	X ₁₀	-3.06E-06	-7.26E-03	-1.11E-06	-2.24E-05	-1.44E-04	1.35E-07	4.92E-08	-9.25E-07
X ₁	*	X ₁₁	-7.69E-05	-3.49E-02	1.13E-05	8.59E-04	-6.13E-04	2.40E-06	-3.30E-07	1.16E-05
X ₁	*	X ₁₂	-1.08E-03	-1.30E+00	-2.16E-04	-5.73E-03	-3.58E-02	7.30E-05	1.41E-05	-1.90E-04
X ₁	*	X ₁₃	3.34E-05	2.04E-02	6.70E-06	1.65E-04	3.87E-04	-5.92E-07	-6.81E-08	1.84E-06
X ₁	*	X ₁₄	-6.63E-04	-9.49E-01	-1.80E-04	-4.21E-03	-3.76E-02	6.47E-05	1.42E-05	-1.80E-04
X ₂	*	X ₃	-1.31E-05	3.02E-02	5.55E-06	7.02E-05	1.10E-03	-1.07E-06	-1.44E-07	2.70E-06
X ₂	*	X ₄	-5.03E-06	-7.98E-04	2.73E-06	6.64E-05	2.20E-04	-2.27E-07	-4.45E-09	5.81E-07
X ₂	*	X ₅	2.84E-04	-8.11E-01	-1.36E-05	8.23E-04	-3.45E-03	1.51E-05	2.67E-06	7.19E-05
X ₂	*	X ₆	4.76E-06	1.41E-02	3.79E-06	7.95E-05	3.28E-04	-2.63E-07	-1.99E-08	1.56E-06
X ₂	*	X ₇	-4.38E-05	2.88E-01	3.98E-05	-6.76E-05	9.62E-03	-1.15E-05	-9.76E-07	2.01E-05
X ₂	*	X ₈	5.88E-05	1.33E-01	1.43E-06	-3.96E-04	3.34E-03	-6.30E-06	-8.15E-07	-2.02E-06
X ₂	*	X ₉	9.18E-07	1.26E-03	3.05E-07	7.63E-06	1.50E-05	-1.45E-08	-7.17E-10	1.23E-07
X ₂	*	X ₁₀	-7.22E-08	-5.45E-04	-1.11E-07	-2.30E-06	-2.12E-05	2.23E-08	7.24E-09	-9.85E-08
X ₂	*	X ₁₁	-9.32E-06	-2.65E-03	8.76E-07	6.90E-05	-4.18E-05	2.13E-07	-2.20E-08	1.03E-06
X ₂	*	X ₁₂	-1.47E-05	1.32E-02	6.05E-07	-8.45E-05	9.13E-04	-1.04E-06	-1.75E-07	9.68E-07
X ₂	*	X ₁₃	1.89E-06	3.00E-03	5.07E-07	9.80E-06	4.59E-05	-7.80E-08	-4.78E-09	2.05E-07
X ₂	*	X ₁₄	7.92E-06	3.28E-02	4.09E-06	7.53E-05	4.08E-04	-6.84E-07	-1.09E-08	1.31E-06
X ₃	*	X ₄	2.92E-04	1.80E-02	9.50E-05	3.82E-03	-7.21E-03	1.08E-05	2.43E-06	1.48E-05
X ₃	*	X ₅	2.63E-05	1.16E-02	-4.40E-06	-1.03E-04	-7.17E-04	-6.36E-07	2.66E-07	-2.12E-06
X ₃	*	X ₆	-7.38E-05	6.98E-02	4.23E-05	1.18E-03	1.15E-03	4.18E-06	8.44E-07	9.11E-06
X ₃	*	X ₇	-4.86E-03	1.69E+00	2.99E-04	1.24E-03	1.26E-01	-1.19E-04	-2.01E-05	2.24E-04
X ₃	*	X ₈	2.02E-03	2.78E+00	8.79E-04	3.00E-02	-1.06E-02	8.39E-05	1.15E-05	1.89E-04
X ₃	*	X ₉	3.35E-05	2.94E-02	8.88E-06	2.55E-04	3.68E-04	-4.77E-07	-8.09E-08	3.83E-06
X ₃	*	X ₁₀	-3.73E-06	-6.68E-03	-1.18E-06	-2.68E-05	-1.52E-04	1.61E-07	6.02E-08	-1.04E-06

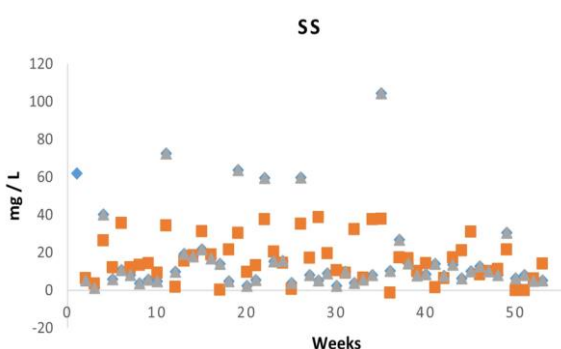
X ₃	*	X ₁₁	-1.51E-04	-3.71E-02	1.53E-05	1.15E-03	-4.04E-04	3.05E-06	-4.69E-07	1.74E-05
X ₃	*	X ₁₂	-1.39E-03	-9.71E-01	-2.35E-04	-7.29E-03	-2.36E-02	5.36E-05	1.10E-05	-1.76E-04
X ₃	*	X ₁₃	1.68E-05	3.63E-02	8.26E-06	1.88E-04	7.03E-04	-8.30E-07	-8.43E-08	3.20E-06
X ₃	*	X ₁₄	-9.48E-04	-6.15E-01	-1.73E-04	-4.72E-03	-2.70E-02	5.05E-05	1.19E-05	-1.58E-04
X ₄	*	X ₅	1.56E-05	2.20E-02	-3.72E-06	-2.90E-04	3.01E-04	-1.96E-08	-8.67E-08	1.67E-06
X ₄	*	X ₆	1.86E-05	-9.06E-02	3.13E-05	1.22E-03	-8.29E-04	2.16E-06	3.49E-07	4.71E-06
X ₄	*	X ₇	-4.77E-04	-3.58E+00	3.74E-04	1.92E-02	-2.83E-02	9.93E-06	3.71E-06	-3.97E-05
X ₄	*	X ₈	2.02E-03	2.78E+00	8.79E-04	3.00E-02	-1.06E-02	8.39E-05	1.15E-05	1.89E-04
X ₄	*	X ₉	9.85E-06	-4.95E-03	1.90E-06	7.46E-05	-2.75E-04	4.70E-07	9.64E-08	-4.36E-07
X ₄	*	X ₁₀	9.28E-07	-2.66E-03	-2.01E-07	7.59E-07	-1.20E-04	1.37E-07	4.28E-08	-4.69E-07
X ₄	*	X ₁₁	-9.36E-05	-6.27E-02	3.31E-06	4.96E-04	-9.15E-04	2.73E-06	-3.70E-08	5.07E-06
X ₄	*	X ₁₂	-2.20E-05	-3.59E-01	5.14E-05	2.66E-03	-7.85E-03	1.47E-05	2.03E-06	3.39E-06
X ₄	*	X ₁₃	2.43E-05	1.07E-02	3.79E-06	1.43E-04	-2.27E-04	-1.71E-07	6.11E-08	4.50E-07
X ₄	*	X ₁₄	6.21E-04	9.53E-02	8.60E-05	4.41E-03	-1.79E-02	1.65E-05	4.57E-06	1.59E-07
X ₅	*	X ₆	-5.41E-06	-2.05E-01	-2.89E-05	1.32E-03	-6.08E-03	4.96E-07	4.66E-07	-1.53E-05
X ₅	*	X ₇	-3.81E-06	7.59E-04	-1.25E-06	-5.15E-05	-7.01E-06	1.14E-07	-3.00E-08	-4.09E-07
X ₅	*	X ₈	-3.38E-06	-4.50E-04	-1.46E-06	-5.01E-05	2.39E-06	-9.03E-08	-2.18E-08	-4.16E-08
X ₅	*	X ₉	3.64E-04	-7.35E-01	4.09E-05	-1.71E-03	8.89E-03	7.70E-06	-1.42E-06	3.74E-06
X ₅	*	X ₁₀	-4.55E-05	-4.49E+00	-7.47E-05	9.26E-03	-1.77E-02	-7.52E-05	-5.03E-06	-5.94E-05
X ₅	*	X ₁₁	-8.70E-06	1.26E-01	-2.22E-05	1.31E-03	-3.75E-03	-1.17E-05	1.37E-06	3.34E-05
X ₅	*	X ₁₂	8.20E-06	9.57E-02	1.72E-06	2.28E-05	-1.87E-04	-5.63E-07	-3.10E-07	-5.61E-06
X ₅	*	X ₁₃	3.03E-05	9.77E-01	2.55E-05	1.14E-03	8.23E-04	7.37E-07	6.77E-07	-6.68E-05
X ₅	*	X ₁₄	-2.58E-05	-8.66E-02	1.72E-06	7.49E-06	9.17E-04	3.62E-08	7.02E-08	3.41E-06
X ₆	*	X ₇	9.67E-04	7.75E-01	6.52E-04	2.05E-02	2.00E-02	1.37E-05	-1.73E-06	2.84E-04
X ₆	*	X ₈	9.37E-04	7.36E-01	2.16E-04	6.73E-03	1.36E-03	6.46E-07	7.06E-07	6.99E-05
X ₆	*	X ₉	1.54E-05	8.98E-03	3.82E-06	1.12E-04	7.04E-05	7.73E-09	-3.56E-09	1.38E-06
X ₆	*	X ₁₀	-8.97E-07	-2.96E-03	-8.10E-07	-2.75E-05	-7.15E-05	5.63E-08	3.49E-08	-7.19E-07
X ₆	*	X ₁₁	-1.10E-04	-3.82E-02	1.14E-05	9.05E-04	-7.11E-04	2.94E-06	-2.69E-07	1.27E-05
X ₆	*	X ₁₂	-9.44E-06	-2.62E-02	2.17E-05	4.75E-04	-1.13E-03	7.42E-06	1.07E-06	1.22E-06
X ₆	*	X ₁₃	1.15E-05	1.49E-02	4.00E-06	1.11E-04	2.55E-04	-4.44E-07	-4.85E-08	1.70E-06
X ₆	*	X ₁₄	1.12E-04	1.14E-01	2.99E-05	1.25E-03	-4.78E-03	6.68E-06	1.92E-06	-1.86E-06
X ₇	*	X ₈	2.06E-04	-5.75E-01	1.15E-04	2.87E-03	2.21E-03	9.29E-06	-1.10E-07	2.83E-05
X ₇	*	X ₉	3.60E-04	2.01E-01	7.59E-05	1.95E-03	1.76E-03	-5.71E-07	-2.20E-10	2.32E-05
X ₇	*	X ₁₀	-5.02E-05	-1.29E-01	-4.73E-05	-1.64E-03	-2.99E-03	1.61E-06	1.38E-06	-3.54E-05
X ₇	*	X ₁₁	-4.30E-03	-1.69E+00	3.27E-04	3.18E-02	-3.67E-02	1.20E-04	-8.20E-06	4.31E-04
X ₇	*	X ₁₂	1.05E-03	5.94E-01	1.90E-04	-8.45E-04	1.33E-02	3.62E-05	-2.11E-06	1.44E-04
X ₇	*	X ₁₃	8.07E-05	3.20E-01	4.07E-05	5.38E-04	9.19E-03	-1.97E-05	-2.12E-06	2.00E-05
X ₇	*	X ₁₄	1.71E-03	3.26E+00	-1.65E-04	3.02E-03	-8.77E-02	-2.28E-05	1.93E-05	-1.98E-04
X ₈	*	X ₉	8.09E-05	6.12E-02	2.32E-06	-2.21E-05	8.28E-04	-3.36E-06	-3.90E-07	1.57E-06
X ₈	*	X ₁₀	-1.27E-05	-2.78E-03	-9.19E-06	-3.74E-04	1.43E-04	-8.07E-07	1.97E-08	-6.00E-06
X ₈	*	X ₁₁	-9.79E-04	-3.26E-01	9.23E-06	3.80E-03	-4.84E-04	8.12E-06	-3.91E-06	6.83E-05
X ₈	*	X ₁₂	-3.38E-03	2.28E-02	-1.18E-03	-4.42E-02	7.02E-02	-1.45E-04	-3.07E-05	-5.72E-04
X ₈	*	X ₁₃	2.15E-04	1.53E-01	3.96E-05	1.33E-03	-8.74E-04	-4.61E-08	4.37E-07	1.46E-05
X ₈	*	X ₁₄	2.89E-04	2.26E+00	-9.52E-05	-4.97E-03	2.39E-02	-4.83E-05	-8.30E-06	-1.78E-04
X ₉	*	X ₁₀	-1.37E-07	-1.48E-04	-3.28E-08	-5.99E-07	-3.40E-06	2.08E-09	9.83E-10	-2.33E-08
X ₉	*	X ₁₁	-4.64E-06	-2.96E-05	1.32E-06	6.92E-05	2.33E-05	9.02E-08	-3.39E-08	1.11E-06

X ₉	*	X ₁₂	4.73E-05	3.25E-02	7.18E-06	1.91E-04	2.16E-04	-6.03E-07	-7.81E-08	3.16E-06
X ₉	*	X ₁₃	8.52E-07	8.48E-04	2.80E-07	7.36E-06	1.75E-05	-2.20E-08	-3.40E-09	1.12E-07
X ₉	*	X ₁₄	4.45E-05	3.40E-02	7.59E-06	2.31E-04	5.98E-05	-4.63E-07	-2.84E-08	2.97E-06
X ₁₀	*	X ₁₁	-2.14E-06	-1.12E-03	8.39E-08	1.34E-05	-3.25E-05	7.43E-08	2.24E-09	1.24E-07
X ₁₀	*	X ₁₂	-2.43E-06	-7.35E-03	-1.55E-06	-3.73E-05	-1.93E-04	1.62E-07	6.49E-08	-1.23E-06
X ₁₀	*	X ₁₃	1.38E-07	-1.39E-04	-6.27E-08	-2.08E-06	-8.62E-06	1.66E-09	3.84E-09	-6.21E-08
X ₁₀	*	X ₁₄	-2.14E-06	-6.56E-03	-1.46E-06	-3.52E-05	-2.08E-04	1.85E-07	7.55E-08	-1.30E-06
X ₁₁	*	X ₁₂	-9.75E-05	-3.77E-02	1.29E-05	1.08E-03	-1.34E-03	3.87E-06	-2.72E-07	1.51E-05
X ₁₁	*	X ₁₃	-1.28E-05	-3.68E-03	9.70E-07	8.55E-05	-4.70E-05	2.34E-07	-3.53E-08	1.24E-06
X ₁₁	*	X ₁₄	-1.40E-04	-3.95E-02	1.26E-05	1.20E-03	-1.47E-03	3.84E-06	-3.25E-07	1.62E-05
X ₁₂	*	X ₁₃	3.10E-05	3.92E-02	6.02E-06	1.12E-04	5.32E-04	-1.19E-06	-8.78E-08	2.36E-06
X ₁₂	*	X ₁₄	-8.94E-04	-8.84E-01	-2.38E-04	-6.26E-03	-3.80E-02	6.31E-05	1.37E-05	-1.90E-04
X ₁₃	*	X ₁₄	3.38E-05	4.13E-02	7.26E-06	1.98E-04	1.91E-04	-7.29E-07	8.73E-09	2.28E-06
c			1.10E-06	9.50E-04	6.90E-07	2.21E-05	3.89E-06	4.60E-08	4.84E-09	2.50E-07
r ²			0.594	0.469	0.07	0.464	0.315	0.628	0.51	0.507

As observed from the tables, higher determination coefficients were obtained from the nonlinear equations. The other situation which should be taken into account is that the R² values of the equations yielded from the data collected from fresh water stations (1st, 3th and 4th stations) equal 1. The second and the fifth stations are the delta region of Samanlı and Safran Rivers, respectively. This situation can be explained by the fact that the interfering effect of the complex matrices and dynamic medium of delta regions. In order to inspect conformity of the experimental and theoretical values of each parameters, theoretical data were calculated for all samples for each week by using these linear and nonlinear equations. The representative conformity graphs were drawn for dissolved oxygen, suspended solid, nitrite, nitrate and phosphate parameters, and the first and fourth stations. The consistence of the experimental and theoretical values was introduced in Figures 2a-e and Figures 3a-e.



(a)



(b)

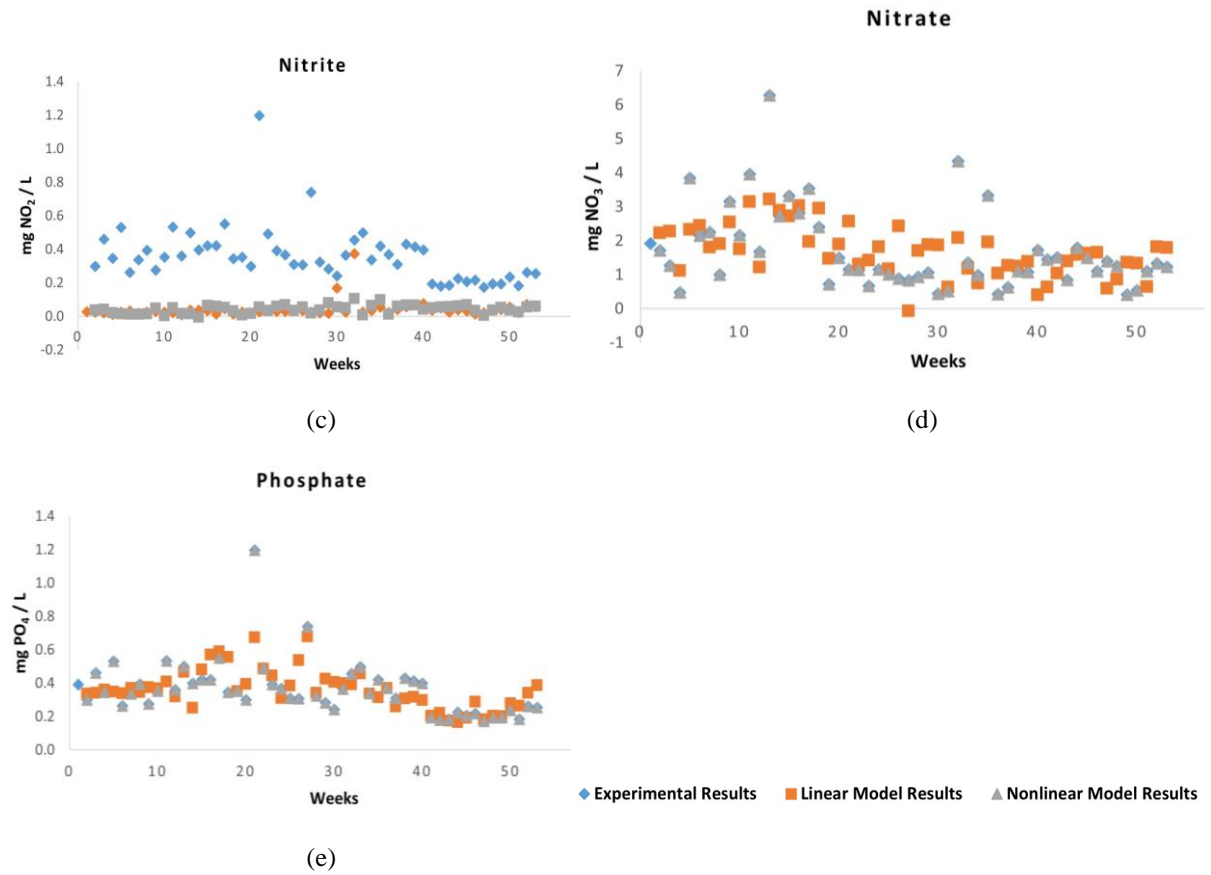
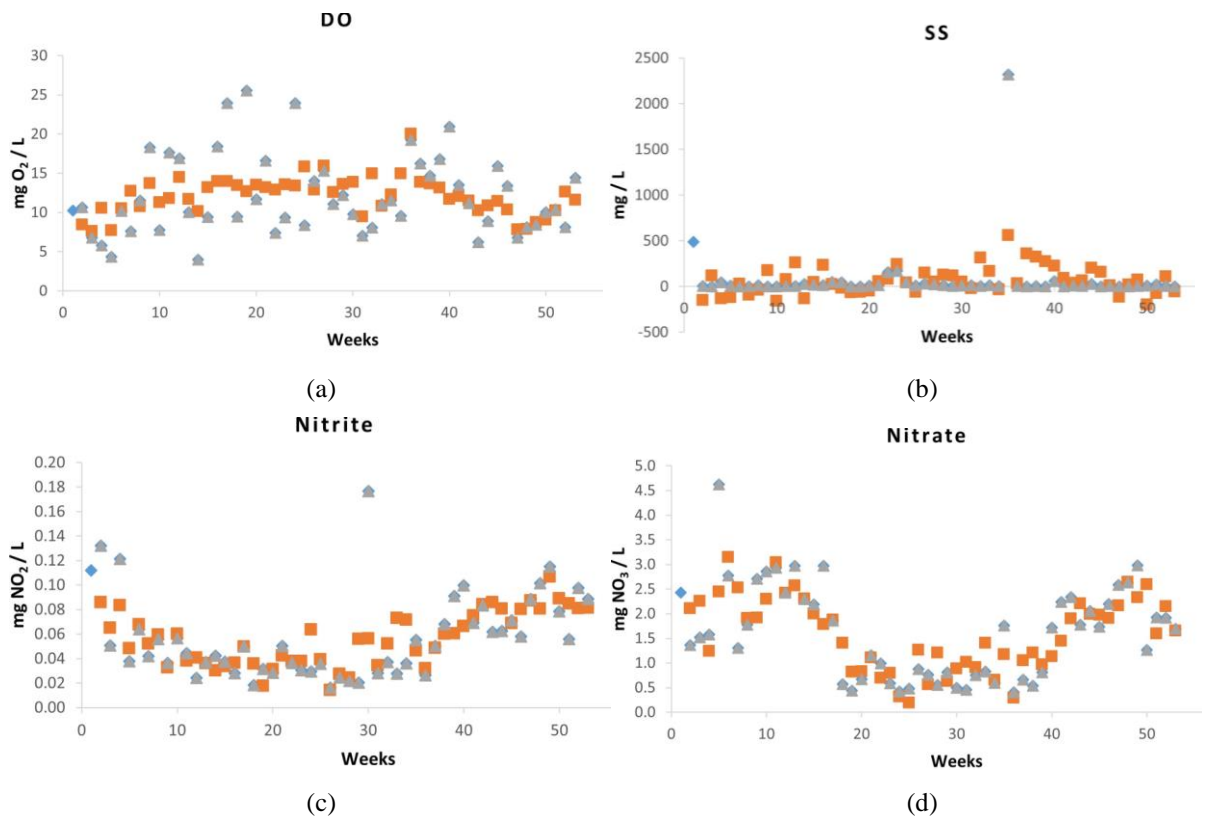


Figure 2. The conformity of the experimental and theoretical values for a) dissolved oxygen, b) suspended solid, c) nitrite, d) nitrate, e) phosphate parameters of the water samples collected from the first sitation.



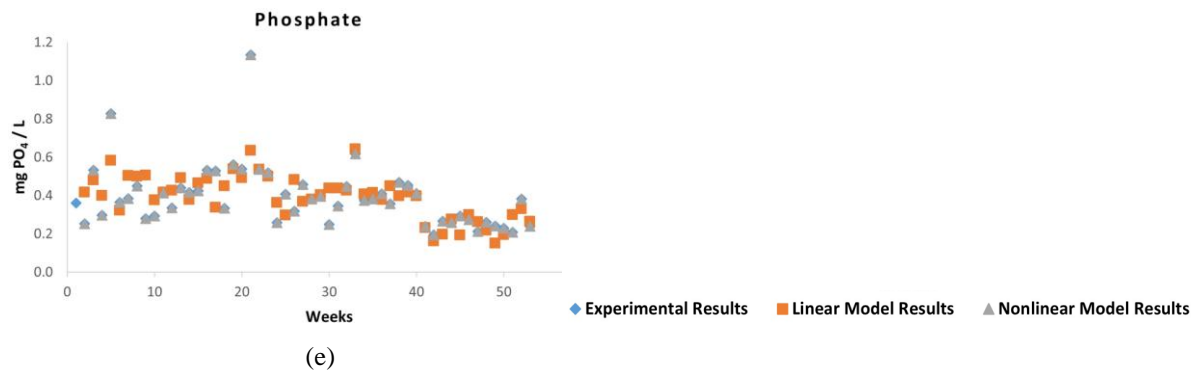


Figure 3. The conformity of the experimental and theoretical values for a) dissolved oxygen, b) suspended solid, c) nitrite, d) nitrate, e) phosphate parameters of the water samples collected from the fourth station

As seen from the figures, both linear and nonlinear models conform well the experimental results. Especially, nonlinear equations gave satisfactory results with high determination coefficient. Additionally, as seen from the figures, at least eight months estimation can be performed almost certainly for fresh water samples. Thus, these equations can be used for determination of quality parameters. This situation shows that the usage of these model equations allows the determination of tedious quality parameters such as nitrite, nitrate and phosphate without doing any analysis.

IV. CONCLUSIONS

The water quality of the Samanlı and Safran Rivers in Yalova were examined in terms of physicochemical parameters, alkalinity and nitrate, nitrite, phosphate parameters, in order to monitor water quality by the aid of forecasting models. As a result, it was determined that the linear models predicted value of parameters for next 8 months. The models works well especially for the samples collected from fresh water. Consequently, it can be said that these models can be used for readily forecasting quality parameters requiring effort and time to perform.

ACKNOWLEDGMENT

This study was supported with Yalova University BAP Master Thesis Project (2018/YL/0014).

REFERENCES

- [1] Singh KP, Malik A, S. Sinha S (2005) Water quality assessment and apportionment of pollution sources of Gomti river (India) using multivariate statistical techniques - A case study. *Anal Chim Acta* 538:355–374. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2005.02.006>
- [2] Shrestha S, Kazama F (2007) Assessment of surface water quality using multivariate statistical techniques: A case study of the Fuji river basin, Japan. *Environ Model Softw* 22:464–475. <https://doi.org/10.1016/j.envsoft.2006.02.001>
- [3] Singh KP, Malik A, Mohan D, Sinha S (2004) Multivariate statistical techniques for the evaluation of spatial and temporal variations in water quality of Gomti River (India) - A case study. *Water Res* 38:

- 3980–3992. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2004.06.011>
- [4] Nguyen TH, Helm B, Hettiarachchi H, Caucci S, Krebs P (2019) The selection of design methods for river water quality monitoring networks: a review. *Environ Earth Sci* 78:1–17. <https://doi.org/10.1007/s12665-019-8110-x>
- [5] Villas-boas MD, Olivera F, De Azevedo JPS (2017) Assessment of the water quality monitoring network of the Piabanha River experimental watersheds in Rio de Janeiro, Brazil, using autoassociative neural networks. *Environ Monit Assess* 189: 439. <https://doi.org/10.1007/s10661-017-6134-9>
- [6] Mccaffrey S (2012) Water quality parameters & indicator. <https://sswm.info/node/4300> Accessed 15 June 2021
- [7] Yang G, Moyer DL (2020) Estimation of nonlinear water-quality trends in high-frequency monitoring data. *Sci Total Environ* 715:136686. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.136686>
- [8] Juntunen P, Liukkonen M, Pelo M, Lehtola MJ, Hiltunen Y (2012) Modelling of water quality: an application to a water treatment process. *Appl Comput Intell Soft Comput* 2012:1–9. <https://doi.org/10.1155/2012/846321>
- [9] Maqbool F, Malik AH, Bhatti ZA, Pervez A, Suleman M (2012) Application of regression model on stream water quality parameters. *Pakistan J Agric Sci* vol. 49:95–100
- [10] El-Korashey R (2009) Using regression analysis to estimate water quality constituents in Bahr El Baqar drain. *J Appl Sci Res* 5:1067–1076
- [11] Mustapha A, Abdu A (2012) Application of principal component analysis & multiple regression models in surface water quality assessment. *J Environ Earth Sci* 2:16–23
- [12] Majeed SAAD, Saleh LAM, Aswed GK (2018) Modeling the water quality index and climate variables using an artificial neural network and non-linear regression. *Int J Eng Technol* 7:1346–1350. <https://doi.org/10.14419/ijet.v7i3.9519>
- [13] Yalova Çevre ve Şehircilik İl Müdürlüğü (2016) Yalova İli 2015 yılı çevre durum raporu. [Online]. Available: <https://yalova.csb.gov.tr/>
- [14] U.S. Environmental Protection Agency (1982) Method 150.2: pH, continuous monitoring (electrometric) by pH meter. [Online]. Available: www.epa.gov
- [15] U.S. Environmental Protection Agency (1982) Method 120.1: Conductance (specific conductance, μmhos at 25 °C) by conductivity meter
- [16] U.S. Environmental Protection Agency (1971) Method 360.1 Oxygen, dissolved (membrane electrode).
- [17] U.S. Environmental Protection Agency (1978) Alkalinity (titrimetric, pH 4.5).
- [18] U.S. Environmental Protection Agency (1971) Residue, non-filterable (gravimetric, dried at 103-105°C).
- [19] U.S. Environmental Protection Agency (1974) Nitrogen, nitrate-nitrite (spectrophotometric, cadmium reduction).
- [20] U.S. Environmental Protection Agency (1978) Method 365.3: Phosphorous, all forms (colorimetric, ascorbic acid, two reagent).
- [21] Amini H, Taghavi-Shahri SM, Henderson SB, Naddafi K, Nabizadeh R, Yunesian M (2014) Land use regression models to estimate the annual and seasonal spatial variability of sulfur dioxide and particulate matter in Tehran, Iran. *Sci Total Environ* 488–489: 343–353. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2014.04.106>
- [22] More AG, Gupta SK (2018) Predictive modelling of chromium removal using multiple linear and nonlinear regression with special emphasis on operating parameters of bioelectrochemical reactor. *J Biosci Bioeng* 126:205–212. <https://doi.org/10.1016/j.jbiosc.2018.02.013>

- [23] Ramesh N, Ramesh S, Vennila G, Abdul Bari J, MageshKumar P (2016) Energy production through organic fraction of municipal solid waste—A multiple regression modeling approach. *Ecotoxicol Environ Saf* 134:350–357. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2015.08.027>
- [24] Kicsiny R (2018) Black-box model for solar storage tanks based on multiple linear regression. *Renew Energy* 125:857–865. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2018.02.037>
- [25] Salem S, Berends D, Heijnen JJ, Van Loosdrecht MCM (2002) Model-based evaluation of a new upgrading concept for N-removal. *Water Sci Technol* 45:169–176. <https://doi.org/10.2166/wst.2002.0104>