

**BİTKİLERLE MODİFİYE EDİLEN METAL OKSİTLERİN
ÇİMENTO HARCININ ANTİBAKTERİYEL ÖZELLİKLERE
ETKİSİNİN ARAŞTIRILMASI**

YILMAZ ÖLPER

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
İNŞAAT MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI**

**DANIŞMAN
DOÇ. DR. BAYRAM POYRAZ**

DÜZCE, 2024

T.C.
DÜZCE ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ

BİTKİLERLE MODİFİYE EDİLEN METAL OKSİTLERİN
ÇİMENTO HARCININ ANTİBAKTERİYEL ÖZELLİKLERE
ETKİSİNİN ARAŞTIRILMASI

Yılmaz ÖLPER tarafından hazırlanan tez çalışması aşağıdaki jüri tarafından Düzce Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Enstitüsü İnşaat Mühendisliği Anabilim Dalı'nda **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Tez Danışmanı

Doç. Dr. Bayram POYRAZ
Düzce Üniversitesi

Jüri Üyeleri

Doç. Dr. Bayram POYRAZ
Düzce Üniversitesi

Doç. Dr. Ümit YURT
Bolu Abant İzzet Baysal Üniversitesi

Dr. Öğr. Üyesi Mustafa DAYI
Düzce Üniversitesi

Tez Savunma Tarihi: 19/07/2024

BEYAN

Bu tez çalışmasının kendi çalışmam olduğunu, tezin planlanmasından yazımına kadar bütün aşamalarda etik dışı davranışımın olmadığını, bu tezdeki bütün bilgileri akademik ve etik kurallar içinde elde ettiğimi, bu tez çalışmasıyla elde edilmeyen bütün bilgi ve yorumlara kaynak gösterdiğimi ve bu kaynakları da kaynaklar listesine aldığımı, yine bu tezin çalışılması ve yazımı sırasında patent ve telif haklarını ihlal edici bir davranışımın olmadığını beyan ederim.

19 Temmuz 2024

Yılmaz ÖLPER

TEŐEKKÖR

Yüksek lisans öğrenimimde ve bu tezin hazırlanması sürecinde deneyimleri, öğreticiliği ve yardımlarından dolayı değerli danışmanım Doç. Dr. Bayram POYRAZ'a en içten dileklerle teşekkür ederim.

Bu tez çalışması, Düzce Üniversitesi Bilimsel Araştırmaları Destekleme Fonu (DÜBAP) tarafından 2023.06.05.1422 no'lu araştırma projesi kapsamında desteklenerek gerçekleştirilmiştir.

19 Temmuz 2024

Yılmaz ÖLPER

İÇİNDEKİLER

Sayfa No

ŞEKİLLER LİSTESİ.....	vii
TABLolar LİSTESİ.....	viii
KISALTMALAR.....	ix
SİMGELER	x
ÖZET	xi
ABSTRACT.....	xii
1. GİRİŞ.....	1
2. KURAMSAL TEMELLER.....	3
2.1. ANTİBAKTERİYELLİK KAVRAMI	3
2.1.1. Mikroorganizmalar	3
2.1.2. Antibakteriyel Yapı Malzemelerinin Önemi.....	4
2.2. HARÇ.....	4
2.2.1. Harç Türleri	5
2.2.2. Harç ve Betonun Karşılaştırılması.....	6
2.3. HARÇ ÜRETİMİNDE KULLANILAN MALZEMELER.....	6
2.3.1. Çimento.....	6
2.3.1.1. Çimentonun Hidratasyon Reaksiyonları	11
2.3.2. Agrega.....	12
2.3.2.1. Agrega Türleri.....	12
2.3.3. Harçlarda Kullanılan Diğer Maddeler	14
2.3.3.1. Montmorillonit	14
2.4. HARÇLARA UYGULANAN TEST VE ANALİZLER.....	15
2.4.1. Kimyasal Analizler	16
2.4.1.1. XRD Analizi	16
2.4.1.2. FTIR Analizi	16
2.4.2. Fiziksel Analizler	17
2.4.2.1. Gözenek Boyutu Analizi	17
2.4.2.2. UPV Analizi	17
2.4.2.3. Su Absorbsiyon Testi	18
2.4.3. Mekanik Analizler	18
2.4.4. Morfolojik Analizler	19
2.4.5. Antibakteriyel Analizler.....	20
2.5. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI	21
2.5.1. Harç Üzerine Yapılan Kimyasal, Fiziksel, Mekanik ve Antibakteriyel Çalışmalar.....	21
2.5.1.1. Çimento Harcının Kimyasal Özelliklerini Belirlemek İçin Yapılan Çalışmalar	21
2.5.1.1.1. Harçların XRD Analizi Üzerine Yapılan Çalışmalar	21
2.5.1.1.2. Harçların FT-IR Analizi Üzerine Yapılan Çalışmalar	22
2.5.1.2. Harcın Fiziksel Özelliklerini Belirlemek İçin Yapılan Çalışmalar	23
2.5.1.2.1. Harcın UPV Analizi Üzerine Yapılan Çalışmalar.....	23

2.5.1.2.1. Harcın Gözenek Yapısının İncelenmesi Üzerine Yapılan Çalışmalar.....	23
2.5.1.3. Çimento Harcının Mekanik Özellikleri Üzerine Yapılan Çalışmalar	24
2.5.1.4. Çimento Harcının Antibakteriyel Özellikleri Üzerine Yapılan Çalışmalar	24
3. MATERYAL VE METOD	26
3.1. ÇALIŞMADA KULLANILAN MALZEMELER	26
3.2. ÇİMENTO HARCI ÜRETİMİ	28
3.3. YAPILAN DENEYLER VE ANALİZLER.....	30
3.3.1. Kimyasal Analizler	30
3.3.2. Mekanik Analizler	31
3.3.3. Fiziksel Analizler	31
3.3.3.1. UPV Analizi	31
3.3.3.2. Su Absorbsiyon	32
3.3.3.3. Gözenek Boyutu	32
3.3.4. Morfolojik Analizler	33
3.3.5. Antibakteriyel Analizler.....	33
3.3.5.1. Çalışmada Kullanılan Suşlar ve Besiyerlerinin Hazırlanması	34
3.3.5.2. Beton Disklerinin Hazırlanması	34
3.3.5.3. Agar Disk Difüzyon Yöntemi ve Agar Kuyu Difüzyon Yöntemi	35
4. BULGULAR VE TARTIŞMA	36
4.1. KİMYASAL KARAKTERİZASYON	36
4.1.1. FTIR.....	36
4.1.2. XRD.....	37
4.2. MEKANİK TESTLER.....	38
4.2.1 Eğilme Dayanımı.....	38
4.2.2 Basınç Dayanımı	38
4.3 FİZİKSEL TESTLER.....	39
4.3.1. Su Absorbsiyon	39
4.3.2. UPV	40
4.3.3. Gözenek Boyutu	41
4.4. MORFOLOJİK ANALİZ.....	42
4.5. ANTİBAKTERİYEL TESTLER	44
5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....	47
6. KAYNAKLAR.....	49
ÖZGEÇMİŞ.....	55

ŞEKİLLER LİSTESİ

Sayfa No

Şekil 2.1. Gram pozitif ve gram negatif bakterinin hücre yapısı.....	3
Şekil 2.2. Harç Tipleri.....	6
Şekil 2.3. Çimento üretim prosesi.....	8
Şekil 2.4. Tane boyutlarına göre agrega sınıflandırılması.....	13
Şekil 2.5. Harçlara katılan katkı maddeleri ve performansları.....	14
Şekil 2.6. Montmorillonit'in yapısı.....	15
Şekil 2.7. XRD cihazı çalışma prensibi.....	16
Şekil 2.8. FTIR cihazı çalışma diyagramı.....	17
Şekil 2.9. BET analizi çalışma diyagramı.....	17
Şekil 2.10. UPV analizi çalışma diyagramı.....	18
Şekil 2.11. Universal test cihazı; a) Eğilme b) Basınç.....	19
Şekil 2.12. SEM cihazı çalışma prensibi.....	19
Şekil 2.13. C-S-H'nin farklı kristal yapıları.....	21
Şekil 3.1. Laboratuvar tipi çimento mikseri.....	29
Şekil 3.2. Kür Havuzu.....	30
Şekil 3.3. Kimyasal Analizler için Kullanılan Cihazlar a) XRD, b) FTIR.....	31
Şekil 3.4. UPV test düzeneği.....	31
Şekil 3.5. Gözenek Boyutu Tayin Cihazı.....	32
Şekil 3.6. Universal test cihazı; a) eğilme b) basınç.....	33
Şekil 3.7. Sem cihazı.....	33
Şekil 3.8. Taze kültürlerde Mcfarland ayarlaması.....	34
Şekil 3.9. Anti bakteriyel test için numune kalıbı.....	35
Şekil 4.1. Harçların FT-IR Spektrumları.....	36
Şekil 4.2. XRD spektrumları.....	37
Şekil 1. Eğilme dayanımı test sonuçları.....	38
Şekil 4.4. Basınç dayanımı sonuçları.....	39
Şekil 4.5. Su absorpsiyon testi sonuçları.....	40
Şekil 4.6. Ultrasonik ses dalgası yayılma hızı (UPV) sonuçları.....	41
Şekil 4.7. SEM görüntüleri makro ölçek (100 µm).....	43
Şekil 2. SEM görüntüleri mikro ölçek (10 µm).....	44
Şekil 4.9. <i>Bacillus subtilis</i> bakterisi bulunan metal oksit katkılı harçlar.....	45
Şekil 4.10. <i>E.coli</i> bakterisi bulunan metal oksit katkılı harçlar.....	45
Şekil 4.11. Staph grubu bakterisi bulunan metal oksit katkılı harçlar.....	46

TABLÖLAR LİSTESİ

	<u>Sayfa No</u>
Tablo 2.1. Harç türleri ve özellikleri.....	5
Tablo 2.2. Çimento bileşenleri, görevleri ve oranları.....	7
Tablo 2.3. Çimento sınıfları ve malzeme oranları.....	10
Tablo 3.1. Çimentonun kimyasal özellikleri.....	27
Tablo 1.2. Elek analizi	28
Tablo 3.3. Harçların bileşim oranları.....	28
Tablo 4.1. Harçların tekstür yapıları.....	42

KISALTMALAR

NK	Nano-Kil
EDX	Enerji Dağılımlı X-ışını Spektroskopisi
FT-IR	Fourier Dönüşümü Kızılötesi Spektroskopisi
Np	Nanopartikül
SEM	Taramalı Elektron Mikroskobu
TS	Türk standardı
<i>B.subtilis</i>	<i>Bacillus subtilis</i>
XRD	X-Işını Kırınımı
<i>E.Coli</i>	<i>Escherichia coli</i>
<i>S.aerus</i>	<i>Staphylococcus aureus</i>
TEOS	Tetra Etil Orto Silikat
BET	Brunauer, Emmet, Teller
UPV	Ultrasonik Pulse Velocity

SİMGELER

Cu	Bakır
Fe	Demir
°C	Santigrat derece
g	Gram
nm	Nanometre
mm	Milimetre
ml	Mililitre
Zn	Çinko
µg	Mikrogram
CuO	Bakır oksit
FeO	Demir oksit
ZnO	Çinko oksit

ÖZET

BİTKİLERLE MODİFİYE EDİLEN METAL OKSİTLERİN ÇİMENTO HARCININ ANTİBAKTERİYEL ÖZELLİKLERE ETKİSİNİN ARAŞTIRILMASI

Yılmaz ÖLPER

Düzce Üniversitesi

Lisansüstü Eğitim Enstitüsü, İnşaat Mühendisliği Anabilim Dalı

Yüksek Lisans Tezi

Danışman: Doç. Dr. Bayram POYRAZ

Temmuz 2024, 54 sayfa

Harçlar pek çok alanda kullanılan yapı malzemeleri olduğundan mikrobiyolojik aktivitelere maruz kalabilmektedir. Bu maruziyet sonucunda deformasyona uğrayarak mekanik özelliklerini yitirmektedirler. Bu çalışmada bu sorunun ortadan kaldırılması amacıyla bitkilerle modifiye edilmiş nano metal oksitler kullanılmıştır. Bu amaçla, ilk aşamada bitkilerden yararlanılarak yeşil kimya yöntemleriyle nano boyutta metal oksitler (MeO) hazırlanmıştır. Sonraki aşamada hazırlanan MeO'lar, nano kil ile birlikte, çimentoya ağırlıkça %1 oranda ilave edilerek harç numuneleri hazırlanmıştır. Üretilen harçların kimyasal (FTIR ve XRD), fiziksel (su absorpsiyon, UPV ve BET), mekanik (basınç ve eğilme), morfolojik (SEM) ve antibakteriyel özellikleri (disk difüzyon) incelenmiştir.

Çalışma sonunda FT-IR spektrumunda yapı içindeki temel hidrasyon ürünleri olan C-S-H ve CH'a ait, Si-O ve Ca-O etkileşimlerinden kaynaklanan gerilmeler ile XRD paternlerinde C-S-H, AFt (etrenjit) ve CH (portlandit)'e ait pikler belirlenmiştir. Fiziksel özellikler incelendiğinde, ZnO yapısının gözenek hacminin diğer MeO'lara oranla daha düşük olduğu; MeO'ların katkısıyla su absorpsiyon değerlerinde de düşme gözlemlendi; ve MeO'ların UPV değerini az da olsa artırdığı gözlemlenmiştir. Mekanik özellikler incelendiğinde, MeO'ların eğilme dayanımı üzerinde farklı davranışlara neden olduğu, FeO ilavesiyle artış gösteren eğilme dayanımının, CuO ve ZnO ilavesiyle azalma gösterdiği belirlenmiştir. ZnO katkılı harcın basınç dayanımı değerinin ise diğer metal oksitlere oranla daha yüksek olduğu belirlenmiştir. Harçların mikroyapı incelemesinde MeO'ların harç içinde homojen olarak dağıldığı ve önemli bir topaklanmanın olmadığı görülmüştür. Ayrıca MeO'ların boşlukları doldurucu etki yaptığı belirlenmiştir. Antibakteriyel aktivitelerini belirlemek için çimentoya ağırlıkça %1 oranında MeO kullanılarak agregasız harç üretilmiştir. Bu harçların antibakteriyel etkileri incelendiğinde *E.Coli* ve *S.aerus*'e karşı MeO katkılı harçların zon oluşturmaya karşı antibakteriyel bir direnç göstermediği belirlenmiştir. Diğer toprak bakterisi olan *Bacillus subtilis*'e karşı ise FeO katkılı harcın az da olsa bir zon oluşturduğu tespit edilmiştir. Bu yapılan çalışma sonuçlarının literatüre ve yapı endüstrisine katkı sunacağı düşünülmektedir.

Anahtar sözcükler: Harç, Metal oksit, Mekanik, Antibakteriyellik

ABSTRACT

INVESTIGATION OF THE EFFECT OF METAL OXIDES MODIFIED WITH PLANTS ON ANTIBACTERIAL PROPERTIES OF CEMENT MORTAR

Yılmaz ÖLPER

Duzce University

Graduate Education Institute, Department of Civil Engineering

Master's Thesis

Advisor: Assoc. Dr. Bayram POYRAZ

Temmuz 2024, 54 pages

Mortars, used in many areas as construction materials, can be exposed to microbiological activities. As a result of this exposure, mortars undergo deformation and lose their mechanical properties. In this study, nano metal oxides which modified with plants were used to eliminate the aforementioned problem. For this purpose, in the first stage, nano-sized metal oxides (MeO), were prepared by utilizing plants. In the second stage, MeOs were incorporated to mortar together with nanoclay at a rate of 1% by weight of the cement. In the last stage, the chemical (FTIR and XRD), physical (water absorption, UPV and BET), mechanical (compression and bending), morphological (SEM) and antibacterial (disk diffusion) properties of the produced mortars were investigated.

At the end of the study, the vibrations of Si-O and Ca-O originating from interactions the main hydration products, C-S-H and CH, were determined in the FT-IR spectrum, and the peaks of C-S-H, AFt (ettringite) and CH (portlandite) were determined in the XRD patterns. When the physical properties were examined, the pore volume of the ZnO was lower than other MeOs. A decrease in water absorption values was observed with the incorporation of MeOs. When the UPV results were examined, mortars with MeO revealed higher UPV value. When the mechanical properties were examined, MeO caused different behaviors on the mechanical properties. The flexural strength increased with the addition of FeO, but decreased with the addition of CuO and ZnO. The compressive strength of the ZnO incorporated mortar was higher than other MeOs. In the microstructure examination, it was observed that MeOs were distributed homogeneously in the mortar without forming agglomeration. It has also been determined that MeOs have a gap-filling effect. For antibacterial activities, aggregate-free mortar was produced using 1% MeO. When the antibacterial effects of these mortars were examined, MeO incorporated mortars did not show antibacterial resistance against E.Coli and S.aerus without forming a zone. However, the FeO incorporated mortar created a small zone against soil bacterium, Bacillus subtilis. It is thought that the results of this study will contribute to the literature and the construction industry.

Keywords: Mortar, metal oxide, Mechanical strength, Antibacterial properties

1. GİRİŞ

Harçlar birçok alanda kullanılan yapı malzemeleridir. Özellikle atık sistemler ve deniz ortamında suya, suyla temas etmeyen yada az teması olan duvar ve tavan köşeleri gibi bölgelerde ise nem gibi çevresel faktörlere maruz kalması kaçınılmaz bir olaydır [1,2].

Bu maruziyetler, yapının pH seviyesinin düşmesinden ya da ortamdaki nem miktarının yükselmesine bağlı mikrobiyal faaliyetlerin artmasından kaynaklanmakta olup, yapıyı da olumsuz şekilde etkilemektedir. Yapının kötüleşmesi ya da bozulması farklı mekanizmalara sahiptir. Bu mekanizmalarından biri pH değişimi ile de açıklanabilmektedir. Normal şartlar altında taze betonun hidratasyon sonucu oluşan $\text{Ca}(\text{OH})_2$ nedeniyle pH'sının 10-12 aralığında olması gerekirken, zamanla atmosferdeki karbondioksit (CO_2) ve hidrojen sülfürün (H_2S 'ün), su ortamında bikarbonik asit'e (H_2CO_3) dönüşümü nedeniyle pH seviyesi 9'un altına düşmektedir [3]. Bu düşme sonucunda yapı, bakteri ve mantarlara karşı daha savunmasız duruma gelir. Bu değişimlerden dolayı bakteri ve mantar gibi mikroorganizmalara karşı savunmasız hale gelen yapı, yeterli mekanik dayanımı gösterememektedir. Bu pH'ya bağlı gerçekleşen bozunma, yapı endüstrisinde sıklıkla kullanılan kanalizasyon boruları, deniz yapıları, köprü ayakları ve boru hatları gibi yapı yüzeyinin yoğun olarak su ortamına maruz kaldığı yapı malzemelerinde istenmeyen bir durumdur. Bazı durumlarda pH seviyesi çok düşmeden de mikrobiyal bozunma gerçekleşebilmektedir. Mikrobiyal faaliyetlere pek çok organizma sebep olmaktadır. Bu nedenlerden biri bakteri kaynaklı yapı bozulmalarıdır ve bu durum korozyon ya da yapı dejenerasyonu gibi farklı şekillerde karşımıza çıkmaktadır. Korozyon aynı zamanda sülfid gaz sorunu olarakta ifade edilmektedir. Bu olay oksijensiz ortamdaki sülfat indirgeyici bakteriler tarafından gerçekleşmektedir. Bakteriler önce sülfatı hidrojen sülfid gazına dönüştürür. Sonrasında bu hidrojen sülfid gazı ise *Acidithiobacillus* bakterisi tarafından sülfürik asit'e dönüşür. Oluşan sülfürik asit betonu zamanla deforme eder. Ayrıca denizin yüzey bölümünde, yapıyla temas ettiği hem alt ve hem de üst kısmında, *e. Coli*, *pseudoalteromonas*, *vibrio*, *pseudomonas* ve *arthrobacter* bakterilerine de yapılar maruz kalabilmektedir.

Hidroelektrik ve sulama kanallarında da lekeler oluşarak bozulmalar gerçekleşmektedir. Bu bozulmaların sebebi ise, alg ve siyanobakterilerden kaynaklanmaktadır [4,5]. Bu nedenle bu tür mikroorganizmaların çoğalmasını durdurmak ya da yok etme amacıyla metal oksitler kullanılmaktadır [6]. Bu çalışmada da metal oksitler kullanılmıştır. İlave edilen metal oksitler, yeşil kimya ilkelerinden yararlanma suretiyle, bitkilerle nano boyutlara indirilmiştir. Bu literatürde pek karşılaşılan bir yöntem değildir. Bu nedenle yapı malzemelerinin anti-bakteriyel özelliklerini, yeşil kimya ilkelerinden faydalanarak modifiye ederek metal oksitler ile geliştirmek, çalışmanın özgün değerini artıracığı düşünülmektedir.



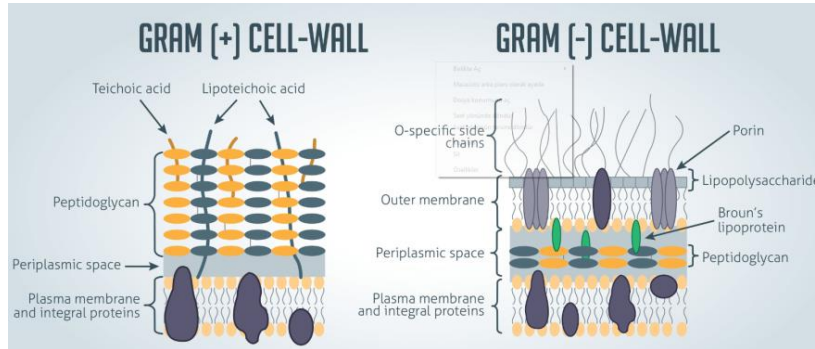
2. KURAMSAL TEMELLER

2.1. ANTİBAKTERİYELLİK KAVRAMI

Bakterilerin çoğalmasını engelleme ya da yok edilmesine antibakteriyellik denir. Bu amaçla kullanılan malzemelere ise antibakteriyel malzemeler denilmektedir. Kullanılan malzeme bakteri çoğalmasını durdurabilirken, yok olmasını da sağlayabilir. Çoğalmasını durduran malzemelere bakteriyostatik malzeme, ölmesini sağlayan malzemelere ise bakteriyosidal malzeme denilmektedir.

2.1.1. Mikroorganizmalar

Mikroorganizmalar gözle görülemeyen prokaryot hücre yapısına sahip tek hücreli canlılardır. Doğada farklı türleriyle, topraktan, suya; sudan havaya pek çok ortamda bulunabilirlerken en bilinen örnekleri bakterilerdir. Bakterilerde gram pozitif ve gram negatif bakteri olmak üzere olarak 2'ye ayrılmaktadır. Gram pozitif bakteriler kalın peptoglukan hücre duvarıyla karakterize edilirken, gram negatif bakterilerde ise dış kısımda duvar üzerinde lipopolisakkarit katman bulunmaktadır (Şekil 2.1).



Şekil 2.1. Gram pozitif ve gram negatif bakterinin hücre yapısı [URL-1]

Temelde gram pozitif bakteriler elips (basili), yuvarlak (kokus) ve elyaf uzantılı şekillere sahip olmaktadır. Basili ve elyafli olanlar hem oksijenli hem de oksijensiz ortamda yaşayabilirlerken kokuslar ise sadece oksijenli ortamda yaşarlar. Gram pozitif bakteriler hem zararsız olabilir, hem de hastalık yapıcı, bir diğer ifadeyle patojenik

etkiye sahip olabilmektedir.

2.1.2. Antibakteriyel Yapı Malzemelerinin Önemi

Binaların içinde geçirilen süre sonucunda, duvarlar gibi bina iç yüzeyindeki kısımlar, bakteri, virüs, mantar, liken, mikroalg ve yosun gibi çeşitli mikroorganizmalara ev sahipliği yapmaktadır. Bu durum sonucunda bu mikroorganizmalar, görülebilen (korozyon, leke, çatlak) ve görülemeyen (kılcal çatlak ve mikroyapısal) bozulma ve deformasyonlarla yapı malzemeleri ve ekipmanlarının işlevselliğini yitirmesine sebep olurken; uzun süreli maruziyette ise insan sağlığını olumsuz etkilemektedir. Mikrobiyal yayılımın önlenmesi binalar, tıbbi tesisler ve suya maruz kalan yapı sistemlerinde büyük önem taşımaktadır. Bu nedenle bu tür ortamlarda bu mikrobiyal yayılıma sebebiyet veren patojen mikroorganizmaların yok edilmesi gerekmektedir. Bu amaçla son dönemlerde etkili dezenfeksiyon yöntemleri kullanılmaktadır. Fakat bu yöntemler kalıcı bir çözüm sağlayamamaktadır. Bu nedenle yaşanan zorluğa bir çözüm olarak, son yıllarda mikroorganizmaların patojenik özelliğini minimize edebilen katkı maddeleri ekleme suretiyle, antimikrobiyal beton ya da harç üretimi üzerine çalışmalar gerçekleştirilmektedir. Fakat ilave edilen bu maddelerin, harcın antimikrobiyal özelliklerini geliştirirken, mevcut mekanik ve durabilite özelliklerini de olumsuz etkilememesi gerekmektedir [7,8].

2.2. HARÇ

Harçlar genel olarak tuğla, bims, doğal veya yapay taşların birbirlerine bağlayıcılıklarını sağlamak, duvar ve tavan birimlerine uygulama esnasında aralarında oluşan boşluklarını doldurmak, iç ve dış yüzeylerin görünümünü iyileştirmek ve dayanıklı bir alt katman oluşturmak amacıyla kullanılmaktadır. Bu sayede kemer, duvar ve zemin gibi yapısal elemanların belirli bir mekanik ve durabilite değerinde oluşmasını sağlayarak yapının genel performansına etki etmektedirler. Harçlar oluşturulurken, belirli özelliklere sahip olması gerekmektedir. Duvar yapısının ağırlığını desteklemekte önemli olan ve sıkıştırılma altındaki davranışını belirleyen basınç dayanımı, yanal kuvvet ve titreşimlere karşı etkili olan ve eğilme/esnemeye karşı dayanımı belirleyen eğilme dayanımı gibi mekanik özelliklerin, harçta belirli bir optimizasyona sahip olması gerekir. Bunlarla birlikte yapısal bütünlüğü korumak amacıyla tuğla, taş gibi yığma

birimlerin aralarında aderans özelliklerini taşıması beklenir. Ayrıca harcın üretim aşamasında belirli bir işlenebilirliğe sahip olması ve rötreye karşı dirençli olması, harcın istenilen reolojik ve kimyasal özellikleri arasındadır. Harcın bu mekanik, reolojik ve kimyasal özelliklerini yapısındaki bileşenlerin türü belirlemektedir. Bu amaçla farklı uygulamalar için farklı bileşenlere sahip harçlar bulunmaktadır [9].

2.2.1. Harç Türleri

Harçlar genellikle bağlayıcı amaçla kullanılmaktadır. Bu nedenle bir bağlayıcının, su ve agrega ile karıştırılması sonucu elde edilir. Genel olarak bağlayıcıların türünü ve oranlarını değiştirerek, çimento harcı, kireç harcı, alçı harcı, çamur harcı, ve surkhi (horasan) harcı elde edilmektedir (Tablo 2.1.).

Tablo 2.1. Harç türleri ve özellikleri

Harç Adı	Özellikleri
Çimento Harcı	Çimento ve agregadan oluşan harçtır. Agregada olarak kum kullanılmaktadır. Genel olarak çimento/kum oranı 1/3 oranında tercih edilmekle beraber bu oran 1/2 ila 1/6 arasında amaçlanan şartlara göre değişkenlik göstermektedir.
Kireç Harcı	Yağlı kireç ya da hidrolik kireç ile agregadan oluşan harçtır. Hidrolik harç nemli ve sulu koşullar için daha uygun harçtır. İşlenebilirlik özelliği yüksektir.
Surkhi Harcı (Horasan harcı)	Kireç ve agrega olarak surki olarak bilinen yanmış ve ezilmiş tuğla ya da kiremit taneleri karşımıdır. Tuğla ya da kiremit tanelerinin kullanılmasının nedeni yüksek kil içermesi ve kumdan daha fazla mukavemet sağlamasından kaynaklanmaktadır. Çimentoyla kullanılmaz.
Alçı Harcı	Alçıtaşıdan oluşur. Düşük küreleşme ve dayanım ile yüksek su emme oranına sahiptir. Su ve rutubete karşı dayanıksızdır. Dış mekanlarda suyla toksik etki yarattığı için pek tercih edilmez.
Çamur harcı	Bu tip harçlarda bağlayıcı malzeme olarak çamur ve agrega olarak testere tozu, ve pirinç kabuğu veya gübresi gibi çeşitli doğal lifler kullanılır. Çamur harcı, kireç veya çimentonun bulunmadığı yerlerde kullanışlıdır.



Şekil 2.2. Harç Tipleri (URL 2).

- a) Çimento Harcı, b) Kireç harcı, c) Surkhi Harcı (Horasan harcı), d) Alçı Harcı,
e) Çamur harcı, f) Finisaj Harcı

2.2.2. Harç ve Betonun Karşılaştırılması

Harç ve beton arasındaki temel fark içerisindeki agrega tane boyutlarıdır. Bu nedenle harç ve betonun birbirine göre avantajları ve dezavantajları bulunmaktadır. Harcın betona oranla daha düşük dayanıma sahip olması ve don seviyesinin altındaki havalarda içindeki suyun donup genişlemesinin çatlamalara sebep olması dezavantajlarıdır. Fakat harcın daha yüksek hava içeriğine sahip olması ve işlenebilirliğinin yüksek olması da avantajları olarak karşımıza çıkmaktadır [URL-2]. Ayrıca harçların bir diğer avantajı ise betonun genellikle yük altında, bazı durumlarda da termal gerilmelerden ve/veya kuruma büzülmesi sonucunda, matris ve agrega ara yüzeyinde küçük çatlaklar oluşturmasıdır.

2.3. HARÇ ÜRETİMİNDE KULLANILAN MALZEMELER

2.3.1. Çimento

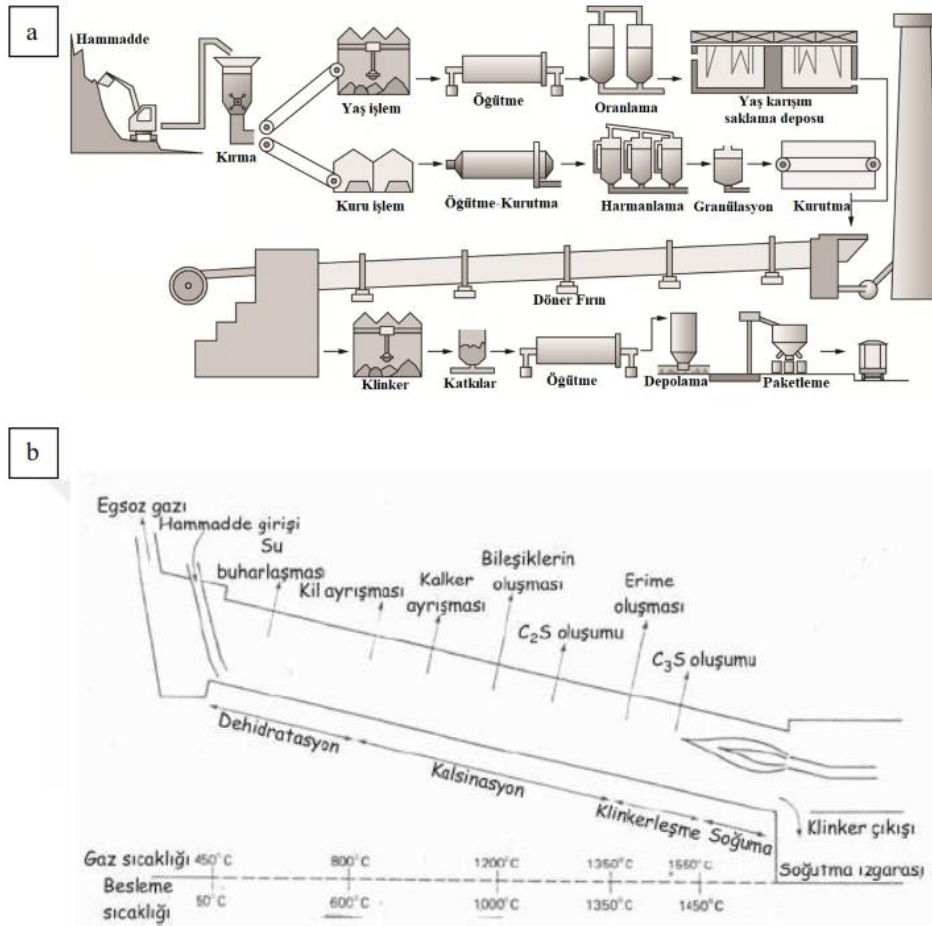
Çimento, fiziksel olarak harçtaki kum, çakıl gibi bileşenlerin birbirine yapışmasını sağlayan, su ortamında başlangıçta viskoz ve zamanla viskozitesinin artmasıyla nihayetinde katı bir malzemeye dönüşen bağlayıcı maddedir. Kimyasal olarak ise kalsiyum, silisyum, alüminyum ve demir oksitleri içeren minerallerin, belli oranlarda karıştırılması ve ısıtılmasıyla oksitleri haline getirilmiş yapıdır. Çimento üretiminde pek çok ana çıkış maddesi bulunmaktadır. Bu temel maddeler; kalker, kil, alumina, demir ve

alçıtaşı olup oranları ve görevleri Tablo 2.2 de verilmektedir.

Tablo 2.2. Çimento bileşenleri, görevleri ve oranları [10].

	İsim	Kaynağı	Görev	Çimentodaki Oranı
1	Kalsit (CaCO ₃)	Büyük oranda kireçten temin edilir.	Kalsiyum (Ca) kaynağıdır.	Çimentonun yaklaşık %60-65'ini oluşturur.
2	Kil	Tabakalı, zincir, ve seskoksit silikatları türündeki minerallerden elde edilir.	Si kaynağıdır. Dayanımı artırır.	%17-25'ini oluşturur.
3	Alumina (Al ₂ O ₃)	Boksit cevherinden temin elde edilir.	Kürleşmeyi hızlandırır	% 3-8 oranında ilave edilir.
4	Demir (Fe)	Demir cevheri, manyetit (Fe ₃ O ₄) veya hematit (Fe ₂ O ₃) şeklinde temin edilir.	Yapıya renk ve akıcılık verir. Eğilme dayanımını artırır.	%0.5-5 oranında ilave edilir.
5	Alçıtaşı (CaSO ₄ . 2H ₂ O)	Gypsum mineralinden temin edilir.	Sertleşme sonrası hacim stabilitesini sağlar. CaO.Al ₂ O ₃ ile reaksiyona girerek Aft oluşturur ve prizlenmeyi geciktirir	% 3-5 oranında ilave edilir.

Çimento üretiminde, Tablo 2.2. deki maddeler (alçıtaşı hariç) karıştırılıp farin adlı maddeyi oluştururlar. Ardından farinin sinterlenme sıcaklığına gelinceye kadar pişirilmesiyle, klinker denilen bir malzeme elde edilir. Sonrasında elde edilen klinker 70-200 µm tane boyutuna getirilir. Son aşamada ise ezilmiş klinkere, öğütülmüş alçıtaşı ilave edilmesiyle üretim süreci tamamlanır. Çimento üretim prosesi Şekil 2.3. de gösterilmiştir.



Şekil 2.3. Çimento üretim prosesi (a), Döner fırında gerçekleşen reaksiyonlar (b) Döner fırında gerçekleşen reaksiyonlar [11].

Tablo 1.2. de belirtilen temel bileşenlerin ilavesi sonrasındaki üretim sonucunda çimento:

Trikalsiyum silikat ($3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$)(Ca_3SiO_5)

Dikalsiyum silikat ($2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$)(Ca_2SiO_4)

Trikalsiyum alüminat ($3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$)($\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$)

Tetrakalsiyum alüminoferrit ($4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$) ($\text{Ca}_4\text{Al}_2\text{Fe}_2\text{O}_{10}$)

bileşikleri olmak üzere 4 ana temel oksit bileşiğe dönüşmektedir. Bunlar aynı zamanda sırasıyla C₃S, C₂S, C₃A ve C₄AF olarak da kısaltılmaktadır. Ayrıca C₃S, C₂S, C₃A, ve C₄AF yanısıra, çimento Mg, Na, K ve eser elementlerinin de bünyesinde bulundurabilmektedir. Bu oksit bileşiklerinden C₃S çimentonun yaklaşık % 50-70'i, C₂S % 5-30'u, C₃A % 5-10'unu, C₄AF ise % 5-15 ini oluşturmaktadır. Bu temel oksitlerin

yanında % 3-8 oranlarında diğer katkı maddeleri veya mineralleri barındırmaktadır. Diğer tüm maddelerde olduğu gibi, farklı kullanım alanlarında daha iyi performans elde etmek için farklı maddeler farklı oranlarda dahil edilerek çeşitli çimento türleri geliştirilmiştir. Türk standartlarına göre çimento türleri, çimento içeriğine eklenen malzemelerin bileşenlerine ve oranlarına göre beş ana kategoride sınıflandırılmaktadır [URL-3]

Bunlar:

Portland Çimento (CEM 1)

Portland-X-Çimento (CEM 2)

Yüksek Fırın Cüruf Çimento (CEM 3)

Puzolanik Çimento (CEM 4 ve CEM 5)

Portland Çimentosu: Klinker içeriğinin en yüksek kullanıldığı çimento tipidir. Yüksek binalar, öngerilmeli beton yapılarda sıklıkla tercih edilir. Portland çimentosu en yaygın kullanılan çimento türüdür. CEM I olarak kısaltılır.

Portland-X- Çimentosu: % 80 oranında klinker içeriğinin haricinde yüksek fırın cürufu, doğal ya da yapay puzolanlar, silis dumanı, uçucu kül ve pişmiş silistli çimento eklenmesiyle elde edilen çimento tipidir. İlave edilen katkı maddesine göre alt gruplara ayrılmaktadır. CEM II olarak kısaltılır.

Yüksek Fırın Cüruf Çimentosu: % 5-65 oranında çimento klinkerine ek olarak yüksek oranda fırın cürufu ilave edilmesiyle oluşan çimento tipidir. CEM III olarak adlandırılır. Bu tip çimentodaki yüksek fırın cürufu oranı, CEM II'dekine oranla daha yüksektir. CEM III tip çimentolar genellikle tuzlu suya maruz kalan yapılarla birlikte sülfat içeren topraklar, arıtma tesisleri ile baraj gibi yapılarda kullanılır.

Puzolanik Çimento: Klinkere ek olarak, puzolanik malzemeler ve az miktarda alçı taşı ilavesiyle oluşan çimento tipidir. CEM IV olarak adlandırılır. Puzolanik maddeler çimentonun priz süresini süresini hızlandırdığından ve bu çimento türlerinde yüksek oranda kullanılması nedeniyle, prizi yavaşlatması için alçı taşının oranı biraz daha artırılır. CEM IV çimentoları içerdikleri puzolanik malzeme miktarına göre A grubu Puzolanik Çimento ile B grubu Puzolanik Çimento şeklinde ikiye ayrılır. %11-35 oranında puzolanik maddeler içerenler A, %36-55 puzolanik maddeler içerenler ise B

grubunda yer almaktadır. CEM IV çimentoları genel olarak yapı kimyasalları, baraj inşaatları, yol yüzey betonlarında kullanılmaktadır.

CEM V. Klinkerin cüruf, puzolanik malzeme ve az miktarda alçı taşı ilave edilmesiyle elde edilen çimento türüdür. CEM V olarak adlandırılır. Bu tip çimentolar betonarme yapı ve borular ile su kanallarında kullanılmaktadır [10].

Tüm çimento sınıfları, içerisinde bulunan malzeme oranları ve diğer bilgiler Tablo 2.3. de verilmiştir.

Tablo 2.3. Çimento sınıfları ve malzeme oranları (URL-4)

Ana Tipler	Genel Çimento Tipleri		Bileşim (kütlece ¹⁾ % olarak											
			Ana Bileşenler											Minör İlave Bileşenler
			K	S	D ²⁾	P	Q	V	W	T	L	LL		
CEM I	Portland Çimentosu	CEM I	95-100	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0-5
CEM II	Portland-Curufllu Çimento	CEM II/A-S	80-94	6-20										0-5
		CEM II/B-S	65-79	21-35										0-5
	Portland-Silis Dumanlı Çimento	CEM II/A-D	90-94	-	6-10									0-5
		Portland-Puzolanlı Çimento	CEM II/A-P	80-94			6-20							
	CEM II/B-P		65-79			21-35								0-5
	CEM II/A-Q		80-94				6-20							0-5
	CEM II/B-Q		65-79				21-35							0-5
	Portland-Uçucu Küllü Çimento	CEM II/A-V	80-94					6-20						0-5
		CEM II/B-V	65-79					21-35						0-5
		CEM II/A-W	80-94						6-20					0-5
		CEM II/B-W	65-79						21-35					0-5
	Portland-Pişmiş Şistli Çimento	CEM II/A-T	80-94							6-20				0-5
		CEM II/B-T	65-79							21-35				0-5
	Portland-Kompoz Çimento ³⁾	CEM II/A-M	80-94	6-20										0-5
CEM II/B-M		65-79	21-35										0-5	
CEM III	Yüksek Fırın Curufllu Çimento	CEM III/A	35-64	36-65	0-5									0-5
		CEM III/B	20-34		66-80									0-5
		CEM III/C	5-19		81-95									0-5
CEM IV	Puzolanik Çimento ³⁾	CEM IV/A	65-89		-	11-35							0-5	
		CEM IV/B	45-64		-	36-55							0-5	
CEM V	Puzolanik Çimento ³⁾	CEM V/A	40-64		18-30	-	18-30						0-5	
		CEM V/B	20-38		31-50	-	31-50						0-5	

Kodlar:

D: Silis dumanı; K: Klinker; L,LL: Kalker; P: Doğal puzolan; S: Granül yüksek fırın cürufu; Q: Doğal kalsine edilmiş puzolan; V: Silisli uçucu kül; W: Kalkersi uçucu kül; T: Pişmiş Şist;

2.3.1.1. Çimentonun Hidratasyon Reaksiyonları

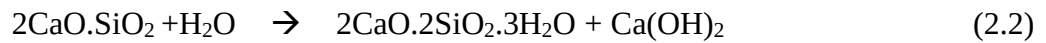
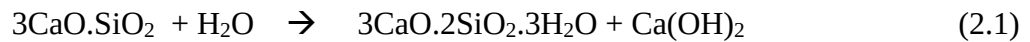
Çimentonun üretiminden sonra kireç, kil ve diğer yapılar birer oksite dönüşmektedir. Bu çimentonun bileşiminde bulunan oksitlerin C_2S ($2CaO.Al_2O_3$, dikalsiyum silikat), C_3S ($3CaO.Al_2O_3$, trikalsiyum silikat), C_3A ($3CaO.Al_2O_3$, trikalsiyum alüminat), CH (Kalsiyum hidroksit) ve C_4AF (tetrakalsiyum alumina ferrit)) suyla etkileşimi olarak tanımlanan reaksiyon hidratasyon reaksiyonudur. Bu reaksiyon sonucunda temel olarak 4 ürün meydana gelmektedir.

Bunlar:

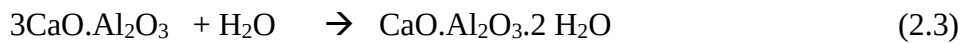


$CaO.SO_4.Al_2O_3$ yapılarıdır.

Bunlardan ilk iki yapının karışımı, C-S-H jel olarak kısaltılmakta olup, kalsiyum silikat hidrat olarak tanımlanmaktadır. Bu C-S-H yapısı tobermorit mineraline benzediği için tobermorit olarak da ifade edilmektedir. C-S-H, yapının yaklaşık %50'sini oluşturmaktadır. C-S-H ile birlikte, yaklaşık % 15 oranında $Ca(OH)_2$ (portlantit) de açığa çıkmaktadır. C-S-H oluşum reaksiyonu 2.1 ve 2.2'de verilmiştir.



Özetle 2.1. ve 2.2. de tanımlanan yapının, kristal olarak farklı kimyasal olasılıkları var olmakla birlikte, gerçek formülü $Ca_5Si_6O_{16}(OH)_2 \cdot 4H_2O$ ya da $Ca_5Si_6(O,OH)_{18} \cdot 5H_2O$ şeklindedir. Diğer reaksiyon ise trikalsiyum alüminat'ın ($3CaO.Al_2O_3$) su ile etkileşimidir.



Etrenjit)

2.3.2. Agregas

Agrega kum, çakıl ve kırmataş gibi maddelerin ince ya da kalın parçacıklar halinde ezilmesi ile oluşan inorganik yapılara verilen genel addır. Betonda hacimce %60-75 oranında yer işgal ederler.

2.3.2.1. Agregas Türleri

Agregalar tipleri, oluşum ya da elde edilişe göre, tane boyutlarına göre ve birim ağırlıklarına göre sınıflandırılırlar.

Oluşumlarına Göre: Doğal ve yapay agregalar olmak üzere 2 kısımda incelenir.

Doğal Agregalar: Genellikle kaya parçalarının yerlerinden koparak dip alanlarda birikmesi ya da kaya parçalarının akarsu yapılarında suyun durgun olduğu yerlerde birikmesi sonucu oluşurlar. Doğal agregas kum, ponza taşı, manyetit ve çakıl gibi maddelerdir. Ayrıca kayaç yapısının türüne göre basalt grubu, granit grubu, kireç taşı grubu, flint grup, gristone grubu, porfir grubu, gabbro, hornfel ve quartzit grubu olarak alt gruplara ayrılmaktadır.

Farklı yollarla üretilen agregaların içinde tuzlu su ortamı olan deniz gibi ortamlardan elde edilenler elik donatılarda korozyona neden olabilmektedir. Bu dezavantajı nedeniyle taşıyıcı elemanlarda pek kullanılmazlar.

Yapay Agregalar: Endüstri tesislerinden atık ya da yan ürün olarak çıkan, direkt ya da ikinci bir işlem sonucunda kullanılır hale gelen maddelerdir.

Birim Ağırlıklarına Göre: Bu agregalar, hafif agregalar ile ağır agregalar olarak 2 tipte incelenir.

Hafif Agregalar: Hafif agregalar, 2,00 kg/dm³ birim ağırlıklarına sahip olan agregalardır. Çarpma ve aşınmaya karşı dayanımları düşük olup, genellikle gözenekli yapılarda olup, emme ve boşluk oranları yüksektir. Bu nedenle ses ve ısı yalıtımı özelliği kazandırmak amacıyla kullanılmaktadır. Hafi agregalar bims, perlit, ponza, ve volkan tfleridir.

Ağır Agregalar: Birim ağırlığı 3.20 kg/dm³ ve üzeri agregas tipi olup ağır beton üretimi için kullanılmaktadır. Radyasyon ve benzeri zararlı ışın yayan nükleer santral, röntgen odaları ve benzeri yerler için ağır beton kullanılması gereken yerlerde kullanılmaktadır. Doğal agregas olarak bulanabildiği gibi çeşitli işlemlerden geçerek yapay olarakta

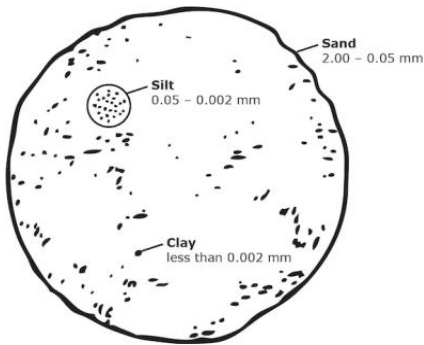
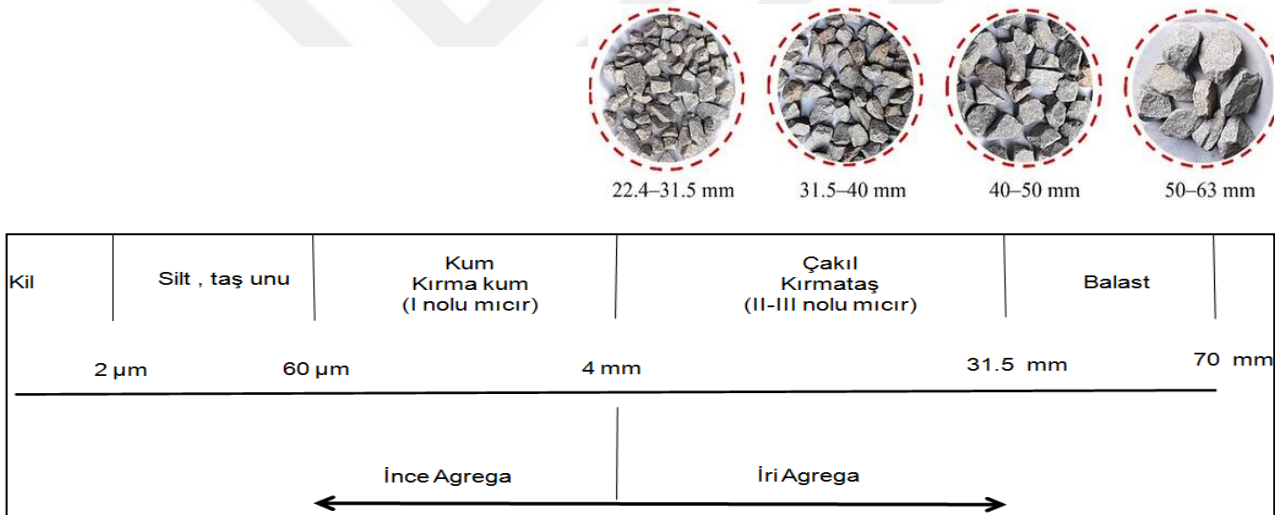
üretilebilmektedir. Doğal olanları manyetit, barit vb., yapay olanlara çelik hurdası, demir hurdası örnek verilebilir. Pahalı bir ürün olup ekonomik değildir.

Tane Boyutlarına Göre: Tane boyutlarına göre agregalar iki kısımda incelenmektedir.

İnce Agregat: 4 mm'lik açıklığa sahip kare gözlü elekten veya 7 mm çaplı yuvarlak delikli elek üzerinden geçen agregalardır. Kum, silt, taş unu ve kil olarak farklı boyutlara sahip yapıları içerisine almaktadır. (Şekil 2.4)

İri Agregat: 4 mm'lik göz açıklıklı kare gözlü elekten veya 7 mm çaplı yuvarlak delikli elek üzerinde kalan agregalardır. İri agregalara çakıl, kırma taş ve balast örnek verilebilir.

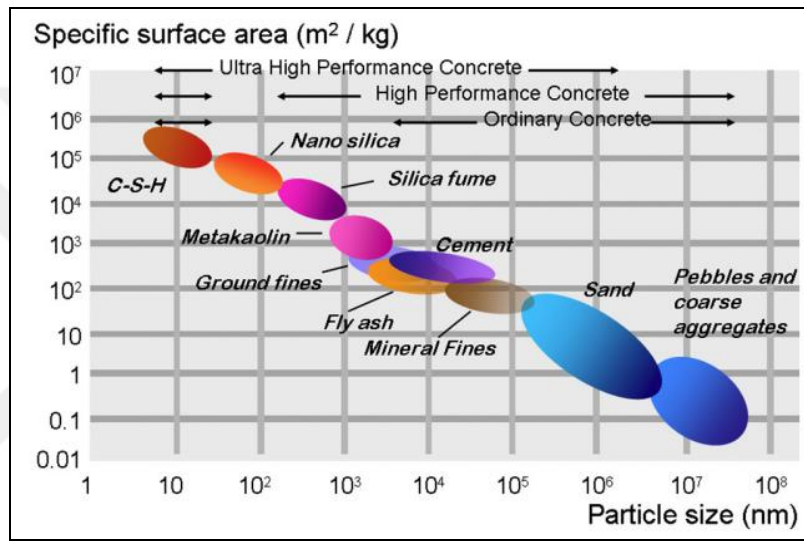
Karışık (Tüvenan) Agregat: İnce ve iri agreganın karışımlarıdır [URL-5].



Şekil 2.4. Tane boyutlarına göre agregat sınıflandırılması [12].

2.3.3. Harçlarda Kullanılan Diğer Maddeler

Önümüzdeki yıllarda, pek çok yapı yıkılacak ya da tekrar inşa edilecektir. Dolayısıyla yeni ve dayanıklı yapı malzemelerinin üretimi ve kullanımı önem arz etmektedir. Bu nedenle pek çok çalışma ile daha yüksek mekanik özelliklere sahip olan yüksek durabiliteli harç ya da beton üretimi üzerine çalışmalar giderek artmaktadır. Bu amaçla yapılan çalışmalarda harç ya da beton içerisine farklı boyutlarda ve türlerde pek çok farklı özelliklere sahip madde ilave edilmektedir. Gerçekleştirilen çalışmalardaki kullanılan maddelerden elde edilen veriler Damme tarafından derlenmiş ve Şekil 2.5’ da gösterilmiştir [13].



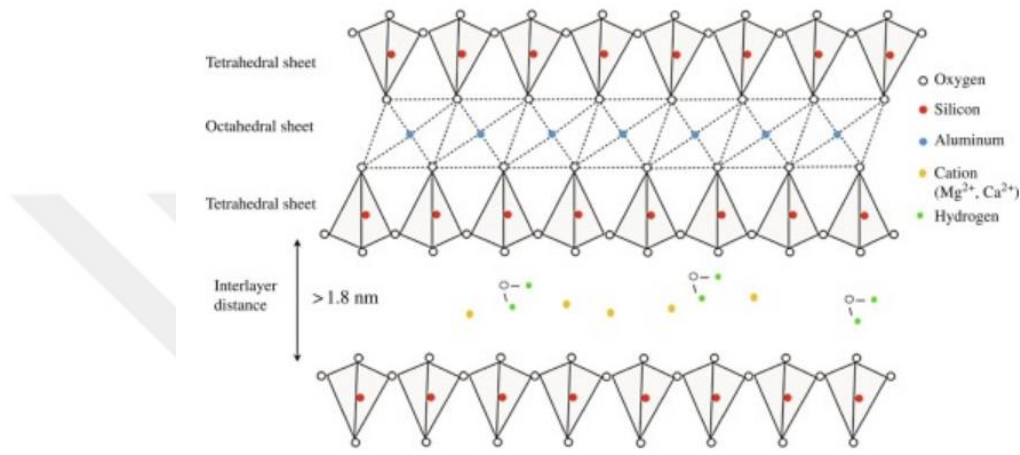
Şekil 2.5. Harçlara katılan katkı maddeleri ve performansları [13].

Şekil 2.5. incelendiğinde farklı türlerin farklı tane boyutlarına sahip olabildikleri ve tane boyutunun küçülmesi ile mekanik dayanım özellikleri üzerine olumlu etkide bulunduğu görülmektedir. Bu kullanılan maddeler içerisinde en olumlu etki gösteren madde nano silikadır. Pek çok silika kaynağı olmakla birlikte, silika kaynağı olarak montmorillonitin kullanımına sıklıkla karşılaşılmaktadır.

2.3.3.1. Montmorillonit

Çimentonun ana bileşenlerinden olan kil mineralleri tabakalı, zincirli ve seskoksitler olarak üçe ayrılmakta olup. Farklı türleri olmakla birlikte çimentoda büyük oranda tabakalı silikatlar kullanılmaktadır. Bu tabakalı silikatlar genellikle montmorillonit, kaolinit, klorit ve mikadır. Bunlar arasında montmorillonit, smektit grubunda bulunan,

ve en çok karşılaşılan tabakalı kil türüdür. Montmorillonit'te yapıyı tanımlayan ana özellik tetrahedral ve oktahedral tabaka sistemlerinin sayısıdır ve 2:1 şeklinde dizilmiştir. Bir diğer ifadeyle tetrahedral:oktahedral:tetrahedral tabakadan oluşmaktadır (Şekil 2.6). Tabakaların geometrisinde tetrahedral yapının orta kısmında silisyum (Si) elementi yer alırken, oktahedral yapının orta kısmında ise alüminyum (Al) elementi yer almaktadır.



Şekil 2.6. Montmorillonit'in yapısı [14].

Montmorillonitin sıklıkla kullanılmasının nedenlerinden birisi orjinal ağırlığının ve hacminin birçok katına kadar suyu absorbe edebilme kapasitesine sahip olmasıdır. Bununla birlikte $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ile reaksiyona girip kalsiyum silikat hidratlar (C-S-H) oluşturması, bir diğer ifadeyle puzolanik aktiviteyi artırması kullanım avantajlarından biri olmuştur. Aynı zamanda bu puzolanik aktivite hidratlı çimento hamurunun mukavemetinin artırılmasından da sorumludur. Montmorillonitin farklı boyutlarda kullanılımı mümkün olup; yapılan çalışmalarda nanoboyutlara indirilmesinin olumlu etkiler sağladığı gözlenmiştir. Bu amaçla nano montmorillonit üzerine yapılan çalışmalar artarak devam etmektedir [15].

2.4. HARÇLARA UYGULANAN TEST VE ANALİZLER

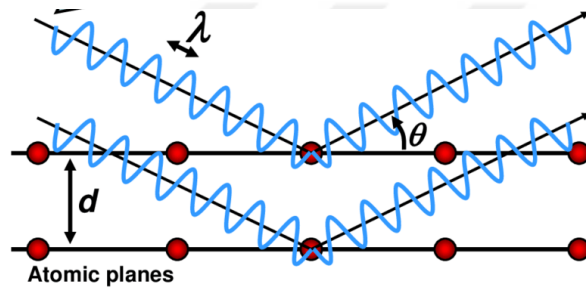
Harçların kimyasal, fiziksel, mekanik ve morfolojik testleri için pek çok yöntem kullanılmaktadır.

2.4.1. Kimyasal Analizler

Harçların kimyasal yapılarını belirlemek için genellikle XRD ve FT-IR yöntemleri kullanılmaktadır.

2.4.1.1. XRD Analizi

Çimentonun iç yapısının belirlenmesi hedeflenen özelliklere ulaşılması açısından önem arz etmektedir. Çimentonun, su ve agrega ile etkileşmesi sonucunda oluşan harçların bileşenlerinin kristal yapısının belirlenmesi X ışınları difraksiyonu olarak ifade edilen XRD yöntemiyle belirlenmektedir. XRD çalışma prensibinde yapıya gönderilen X-ışınlarının, belli bir kristal düzende bulunan her bir fazın kendine özgü atomik dizilimlerinde karakteristik bir düzende kırılması şeklinde gerçekleşir (Şekil 2.7).



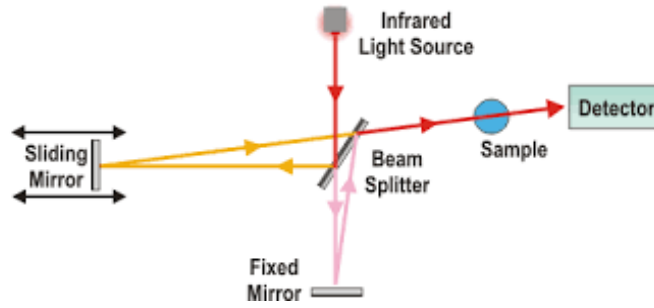
Şekil 2.7. XRD cihazı çalışma prensibi

XRD yöntemindeki hesaplamalarda Bragg yasası kullanılmaktadır.

2.4.1.2. FTIR Analizi

Moleküler spektroskopinin cihazlarından olan FT-IR cihazı çimentonun kimyasal bileşenlerinin belirlenmesinde kullanılmaktadır. Eskiden Infrared spektrometresi adıyla bilinen cihaza sonraki yıllarda diferansiyel bir fonksiyon olan Fourier dönüşümleri entegre edilmesiyle ismi Fourier dönüşümlü Infrared spektrometresi (FT-IR) ismini almıştır. Çalışma prensibinde, elektromanyetik spektrumun dalga sayısı $12800-10\text{ cm}^{-1}$ olan ışınlarının, belirli bir dipol momentine sahip, titreşim veya dönme hareketi yapabilen moleküller ile etkileşmesi sonucunda, moleküldeki bağların titreşim frekanslarını ölçmek suretiyle fonksiyonel grupların belirlenmesini sağlar. Bu nedenle polar moleküllerde uygulanabilmektedir [16]. FT-IR'da ölçümler, dalga sayısına karşılık transmisyon ya da absorptans değerleriyle belirlenmektedir. Harçların yapı analizinde özellikle yapıdaki Si-O ve Ca-O'ya ait düzlem içi ve dışı gerilme ile eğilme

titreşimlerinin değişimi belirlenebilmektedir.

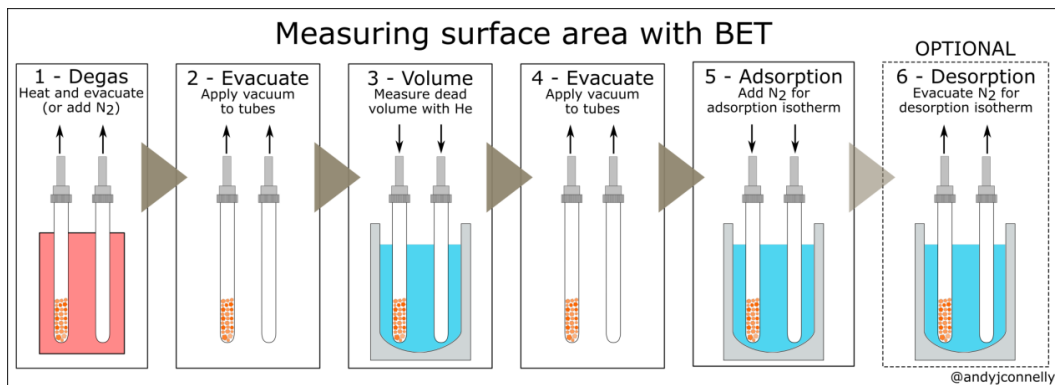


Şekil 2.8. FTIR cihazı çalışma diyagramı

2.4.2. Fiziksel Analizler

2.4.2.1. Gözenek Boyutu Analizi

Çimento harcının fiziksel ve dolayısıyla mekanik özelliklerini belirleyen özelliklerinden biri sahip olduğu gözenek yapısıdır. Gözenek yapısının belirlenmesinde civa porozimetresi ve BET yüzey analiz cihazı kullanılmaktadır. BET yüzey analizinde, belirli gözeneklere sahip katı malzemelerin azot gazını absorblaması ve desorplaması sonucunda, BET (Brunauer-Emmett-Teller) teorisine göre, malzemenin yüzey alanı ve gözenek hacmi hesaplanabilmektedir. Bu sayede malzemenin testtür yapısı belirlenebilir. BET Aynı zamanda absorpsiyon izotermi hakkında bilgi vermektedir [URL-6]. BET analizi çalışma prensibi Şekil 2.9 da verilmiştir.



Şekil 2.9. BET analizi çalışma diyagramı

2.4.2.2. UPV Analizi (Ultrasonik Ses Dalgası Yayılma Hızı)

UPV ses dalgalarının belli bir katı ortamdaki yayılma hızını ölçen bir cihazdır. UPV testi harç numunelerine gönderilen ses dalgalarının yayılma hızını ölçerek, yapıda

Şekil 2.10. UPV analizi çalışma diyagramı

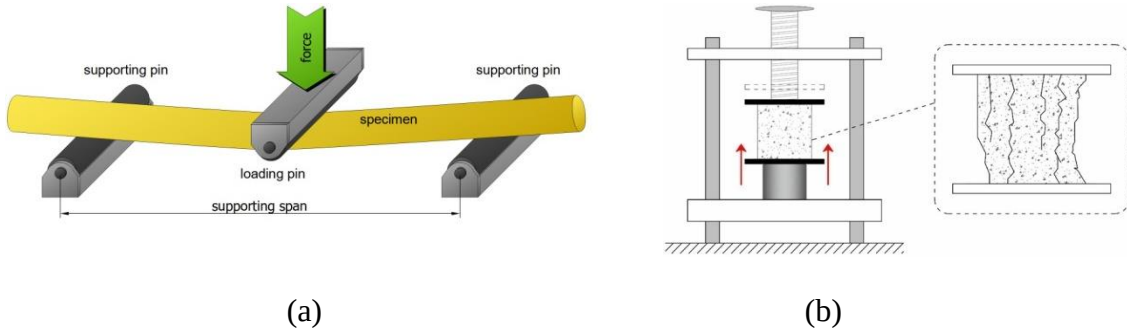
2.4.2.3. Su Absorbsiyon Testi

Su absorbsiyon testi, istenen kıvamı elde etmek ve malzemenin ne kadar su absorpladığını belirlemek için gerçekleştirilir. Testin gerçekleştirilmesinde harç numunesi, oda koşullarında belli bir neme sahip ortamda su içinde 24 saat bırakılmaktadır. 24 saatlik süre sonunda içindeki su tutma oranı tartılarak belirlenir. Bu sayede ilave edilen katkı malzemesinin örnek içindeki su tutma kapasitesi belirlenebilmektedir.



Su absorbsiyon testi, istenen kıvamı elde etmek ve malzemenin ne kadar su absorpladığını belirlemek için gerçekleştirilir. Testin gerçekleştirilmesinde harç numunesi, oda koşullarında belli bir neme sahip ortamda su içinde 24 saat bırakılmaktadır. 24 saatlik süre sonunda içindeki su tutma oranı tartılarak belirlenir. Bu sayede ilave edilen katkı malzemesinin örnek içindeki su tutma kapasitesi belirlenebilmektedir.

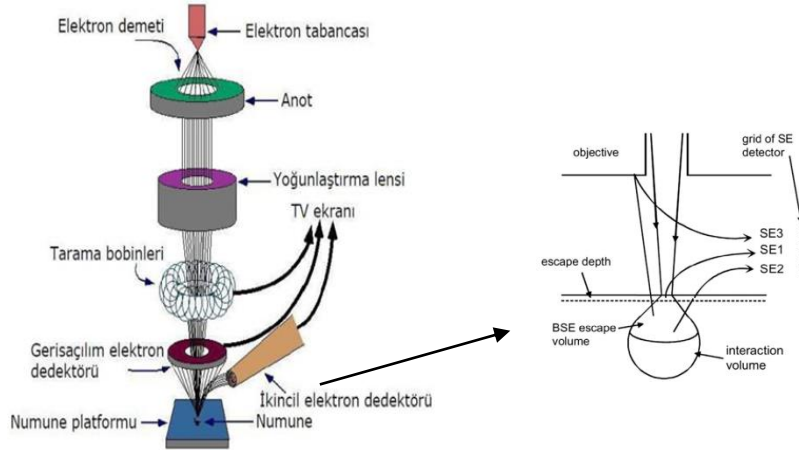
Çimento bazlı malzemelerin mekanik özellikleri, çimentonun mikro yapısı, gözenek geometrisi, kimyasal bileşimi, agreganın kaynağı ve özellikleri ile çimento agrega arasındaki etkileşimlere bağlı olarak değişmektedir. Harç ya da betonun üzerine yapılan testler temelde taze ve sertleşmiş beton testleri olarak iki aşama olarak yapılmaktadır. Sertleşmiş harç ve beton için en önemli testler TS EN 12390-3 ile TS EN 12390-5 standard yöntemlerine göre belirlenen eğilme dayanımı ve basınç dayanımı testleridir. Eğilme dayanımı testi, uygulamada kullanılacak bölgeye bağlı olarak 3-nokta eğilme veya 4 nokta-eğilme testi olarak gerçekleştirirken, 3-nokta eğilme testi daha fazla tercih edilmektedir (Şekil 2.11-a). Üzerine yapılan yüklerle deformasyon göstermeden maksimum dayanım noktasını belirlemek için gerçekleştirilen basınç dayanımı testi yapı ise yapı sektöründe en çok başvurulan mekanik testtir (Şekil 2.11-b).



Şekil 2.11. Universal test cihazı; a) Eğilme b) Basınç

2.4.4. Morfolojik Analizler

Harçların mikroyapılarının incelenmesi, fiziksel ve mekanik özelliklerini belirlemek için önem arz etmektedir. Bu amaçla harçların iç yapılarının görüntülenmesinde sıklıkla kullanılan cihaz ise taramalı elektron mikroskopudur (SEM). SEM'de ışık kaynağı olarak belli bir enerjiye sahip olan alan emisyonlu tabanca kullanılmaktadır. Bu tabancadan çıkan elektronlar, 1-2 cm boyutuna sahip örnek maddeyle, en az 5 mm - en fazla 25 mm yükseklikte ve belli bir odak ayarında ve 1-7 cm hüzmeye genişliğinde etkileştirilir. Etkileşim sonrasında ikincil elektronlar ve geri saçılan elektronlar dedektörde algılanır. Sonrasında bu algılanan elektronlar önce sinyale, sonrasında ise görüntüye dönüştürülür.



Şekil 2.12. SEM cihazı çalışma prensibi [18].

SE1: ikincil elektron modü; SE2 ve SE3: geri saçılan elektron modü

2.4.5. Antibakteriyel Analizler

Doğada pek çok patojen mikroorganizma bulunmaktadır. Bu patojen mikroorganizmalar arasında bakteriler en sık karşılaşılan türlerdir. Bu bakteriler arasında gram (-) olan *E. Coli* ile gram (+) olan *Staphylococcus aureus*, su ve hava ortamında sıklıkla bulunabilen bakteriler olurken, yine gram (+) olan *B. subtilis* ise toprak matrisinde bulunmaktadır. (+) ve (-) özellikleri Danimarkalı bakteriyolog Hans Christian tarafından bulunmuş olan bakterilerin bu özellikleri, gram strain deneyi ile karakterize edilmektedir. Bu deneyde ilk olarak kültür üzerine kristal violet kimyasal maddesi damlatılır. Ardından suyla yıkanır. Sonrasında KI ilave edilerek mor renkli diiyot kompleksi oluşturulmaya çalışılır. Devamında alkol ya da asetonla yıkandıktan sonra rengin giderilmesi sağlanır. Bu noktada yalnızca gram pozitif bakteriler mor kalırken, gram negatif bakteriler renksiz kalmaktadır. Bu noktadan sonra, safranin ilave edilerek, gram negatif bakterilerin pembeye, gram pozitif bakterilerin ise mora dönüşümü sağlanarak deney tamamlanır.

Mikrobiyolojik testlerde temel bileşen besiyerlerdir. Bu besiyerlerde, önceden hazırlanmış bakteri içeren ve izolat denilen maddeler, 37 °C de 24 saat bekletilerek (inkübasyon işlemi) canlandırılır. Canlandırılmasının ardından % 0.85'lik tuzlu su ile Mc Farland bulanıklığına ayarlanarak deneyde kullanıma hazır hale getirilir. Bakteriler için farklı besiyerler bulunmakla birlikte en yoğun kullanılan besiyer Mueller-Hinton Agar (MHA) besiyeridir. Bu besiyerde sığır eti-kalp ekstraktı, kazein hidrolizat, nişasta, agar ve saf su bulunmaktadır. Bu besiyerler kullanılmadan önce ise suda çözündürülüp, belli bir pH'ya ayarlandıktan sonra 121 °C de, 15 dk otoklavda steril edilmektedir. Antibakteriyel özelliklerin belirlenmesi başlıca agar kuyu difüzyon, Kirby-Bauer disk difüzyon ve tüp (broth) dilüsyon testleri ile gerçekleştirilmektedir. Agar kuyu difüzyonda kuyu açılır. Bu kuyunun içine ise incelenecek madde eklenir. Fakat disk difüzyonda madde önce filtre kağıdına sonra agara yerleştirilir. Her iki yöntemde de oluşan alanlar ölçülerek mikrobiyal etkinlik belirlenir. Dilüsyonda ise farklı konsantrasyonlara sahip tüpler hazırlanır ve çalışma sonucunda bulanıklılıkları ölçülür [19].

2.5. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI

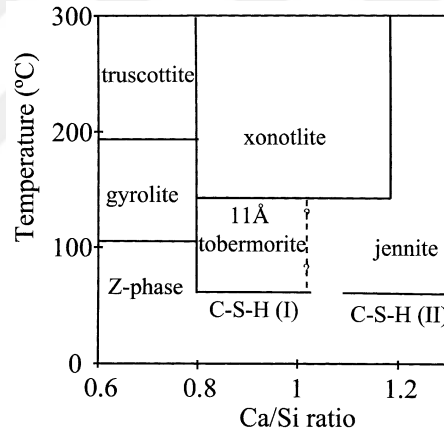
2.5.1. Harç Üzerine Yapılan Kimyasal, Fiziksel, Mekanik ve Antibakteriyel Çalışmalar

Harçın kimyasal, fiziksel, mekanik ve morfolojik analizlerini aydınlatmak amacıyla literatürde pek çok çalışma bulunmaktadır.

2.5.1.1. Çimento Harcının Kimyasal Özelliklerini Belirlemek İçin Yapılan Çalışmalar

2.5.1.1.1. Harçların XRD Analizi Üzerine Yapılan Çalışmalar

Harçların birçok bileşeni olmakla birlikte, temel hidratasyon ürünü kalsiyum silikat hidrat (C-S-H) ve türevleri olan yapılardır. Bu yapıların belirlenmesine yönelik pek çok çalışma mevcuttur. Çünkü yapıdaki C₂S ve C₃S yapılarının hidratasyonu sonucunda ortaya çıkan C-S-H faz sistemi oldukça karmaşık olup 30 farklı faz sistemini içinde barındırmaktadır [20]. Bu yapılardan bazıları Şekil 2.9 de gösterilmektedir.



Şekil 2.13. C-S-H'nin farklı kristal yapılı fazları

Bu yapılar kristal düzenle değişmektedir. C-S-H'larda Ca/Si oranının 0.8-1 arasında olduğu durumlarda belli sıcaklıkta genellikle ortorombik formda olan tobermorit yapısını oluşturmaktadır. Bu tobermorit yapısı yaklaşık 140°C de konotlit yapısına dönüşmektedir. Dolayısıyla bu yapıların belirlenmesinde harçların hidratasyon ürünleri olan C-S-H ile birlikte harçta bulunan C-H, Aft ve Afm kristal yapılarının aydınlatılması önem arz etmektedir. Bu ortaya çıkan bileşenlerin yapılarını aydınlatmaya yönelik pek çok çalışma literatürde mevcuttur. Kiamahalleh ve ark. FeO katkılı çimento harcı üretmişler ve XRD analizini gerçekleştirmişlerdir. Yaptıkları

çalışmada, kumdaki tek kristal faz olan SiO₂'e (kuartz) ait olan pikin en baskın şekilde 22° ve 28° de gözlemlendiğini belirlemişlerdir. Ayrıca C-S-H fazına ait pikleri ise 29.6°, 45.7°, 50.3° ve 55.2° de gözlemlemişlerdir [21]. Bir diğer çalışmada ise Sikora ve ark. çimento harcında yaptıkları çalışmada CH'e ait pikleri yaklaşık 16° ve 26° de, C₃S'e ait en şiddetli piki ise 29° da gözlemlemişlerdir [22]. Tang vd. yaptıkları çalışmada 26° de SiO₂, 28° de kalsit ile ilgili pik gözlemlemiştir [23]. Bunea vd. ise 8°, 27° and 34° portlantite ait pikleri gözlemlemişlerdir [24]. Bir diğer çalışmada ise Ślosarczyk vd. metal oksitleri çimento harcında ilave ederek mekanik ve mikro yapı değişimlerini incelemişlerdir [25]. Çalışma sonucunda agregada bulunabilen kalsit yapıları gözlenmiştir. Yapılan çalışma sonucunda, demir oksit, kuartz, kalsit, portlantit, alçıtaşı, etrenjit, CaSi pikleri incelenmiş ve metal oksitlerin çimento bileşenleriyle reaksiyona girmedeği belirlenmiştir.

2.5.1.1.2. Harçların FT-IR Analizi Üzerine Yapılan Çalışmalar

Çimento harcının içyapısını aydınlatmak için FT-IR cihazı kullanılarak yapılan literatürde pek çok çalışma mevcuttur. Bu çalışmaların öne çıkan örnekleri arasında Hughes vd. gelmektedir. Grup çimento bileşenleri üzerine kapsamlı çalışma yapmıştır [26]. Yapmış oldukları çalışmada C₃S'e ait Si-O gerilme titreşim modunu 935 cm⁻¹ de gözlerken, C₂S'e ait gerilme titreşimlerini ise 991, 879 ve 847 cm⁻¹ de gözlemişlerdir. C₃A'ya ait geniş bir Al-O titreşimini ise 900-760 cm⁻¹ arasındaki bölgede gözlemleyen grup, karbonat bandını ise 1550-1350 cm⁻¹ aralığındaki bölgede gözlemlemişlerdir. Bir diğer önemli çalışmalardan biri C-S-H'ların yapısının aydınlatılmasına yönelik yapılmış olup Yu ve ark. tarafından gerçekleştirilmiştir [27]. Yu ve ark. yaptıkları çalışmada tobermorit ve jennit yapıları arasındaki titreşimsel farklılıkları da açıklamaya çalışmışlardır. Jenit yapısında Si-O gerilme titreşimini 902, 964, 984 ve 1081 cm⁻¹ gözlerlerken, 696 ve 744 cm⁻¹ de ise Si-O-Si eğilme titreşimini gözlemlemişlerdir. Tobermorit jelde ise 980 cm⁻¹ deki geniş titreşim ve 1060 ile 900 cm⁻¹ deki küçük yaygın titreşimlerin, gerilme titreşimlerini verdiğini belirtmişlerdir. Bu titreşimlerin ayrıca tetrahedral yapıdaki Q² bölgesini temsil eden yapılar olduğunu belirtmişlerdir. Garcia-Lodeiro ve ark. yaptıkları çalışmada ise pH değerinin artmasıyla Si-O asimetrik titreşimlerinin daha düşük frekanslara kaydığını gözlemlemişlerdir. pH değeri 11'in altında olduğunda Si-O titreşimi geniş ve 1041 cm⁻¹ de gözlenirken, ki bu titreşim aynı zamanda silika jeldeki Q³ ve Q⁴ bölgelerini tanımlamaktadır, pH 11'in üstündeki değere

sahip olduğunda ise bu titreşimi 975 cm^{-1} de görmüşlerdir. Bu titreşim aynı zamanda Q^2 tetrahedra yapısıyla ilgili olduğunu ifade etmektedir [28].

2.5.1.2. Harcın Fiziksel Özelliklerini Belirlemek İçin Yapılan Çalışmalar

2.5.1.2.1. Harcın UPV Analizi Üzerine Yapılan Çalışmalar

Harçların UPV değerini belirlemek için yapılan çalışmalardan biri, Estevez vd. tarafından portland çimentosunu kullanarak gerçekleştirilmiştir. Yaptıkları çalışmada, UPV değerleri ile mekanik özellikler arasında, hem suda kürlenmiş numunelerin üzerinde, hemde havada kürlenmiş numunelerde doğrusal bir ilişki olduğunu ve UPV değerlerinin artmasıyla, mekanik değerlerin artış gösterdiğini belirlemişlerdir. Ayrıca UPV değerinin 3800 m/s üzerinde olan numunelerin, iyi olarak sınıflandırıldığını belirtirlerken, 3200 m/s altındaki değerlerin ise düşük fiziksel özelliklere sahip harç numunesi olduğunu belirtmektedirler [29]. Bir diğer çalışma Paksoy tarafından gerçekleştirilmiştir [30]. Bu çalışmada 54 kHz, 82 kHz, and 150 kHz olarak 3 farklı frekansta, farklı su/çimento değerlerinde, kare ve prizmatik numuneler kullanarak UPV değerlerini ölçmüştür. Çalışma sonunda numunelerin içerisindeki nem oranının artmasıyla UPV değerinin arttığı fakat basınç dayanım değerlerinin azaldığını gözlemlemişlerdir. Bir diğer benzer çalışmada Özerkan ve Yaman tarafından gerçekleştirilmiştir [31]. Yaptıkları çalışmada aynı miktar çimento içerisine farklı su/çimento oranlarında harç numuneleri hazırlamış ve, farklı şekile sahip numunelere farklı frekanslar (54, 82 ve 150 Hz) uygulamışlardır. Çalışma sonucunda basınç dayanımı ve UPV değeri arasında doğrusal bir ilişkinin olduğu ama numune uzunluğunun artmasıyla UPV değerlerinin azalma eğilimine sahip olduğunu gözlemlemişlerdir. Ayrıca uzunluk/dalga boyu oranı arttıkça, UPV değerlerinin birbirine yakın ve tek değere yaklaştığı görülmüştür.

2.5.1.2.1. Harcın Gözenek Yapısının İncelenmesi Üzerine Yapılan Çalışmalar

Harcın sahip olduğu gözenek boyutu mekanik özellikleri etkileyen en önemli parametrelerden biridir. Bu alanda yapılmış pek çok çalışma olmak beraber, en önemli çalışmalardan birisi Mai ve Cotterel tarafından yapılmıştır [32]. Yaptıkları çalışmada hem elastikiyet modülünün hem de kırılma tokluğu değerlerinin porozite ile azaldığını gözlemlemişlerdir. Ayrıca gözenek boyutunun büyük olmasının eğilme dayanımı

belirlemede etken olmadığını gözlemlemişlerdir. Bu alanda yapılan bir diğer çalışma ise Mindess tarafından yapılmıştır [33]. Mindess çimento bazlı malzemelerin dayanım ve mikro yapıları arasındaki ilişkileri incemiştir. Yapılan araştırmada gözenek boyutunun ve faz yapısının harcın mekanik özelliklerini önemli oranda etkilediğini belirlemiştir.

2.5.1.3. Çimento Harcının Mekanik Özellikleri Üzerine Yapılan Çalışmalar

Harcın mekanik özelliklerini belirlemek için eğilme ve basınç dayanımı testleri yapılmaktadır. Literatürde harçların içerisine MeO ve nano silika bazlı maddelerin ilave edilmesi sonrasında mekanik özelliklerini pek çok araştırma bulunmaktadır. Li vd. FeO ve silika nano katkıları kullanarak harçların mekanik özellikleri üzerine etkisini araştırmışlardır [34]. Deneysel sonuçlar, hem 7 günlük (17.6, 23.2 MPa) hem de 28 günlük (28.9, 36.4 MPa) nano FeO ve silika içeren harç numunelerinin, hiç içermeyen harç numunesine göre daha yüksek dayanıma sahip olduğunu belirlemişlerdir. Bir diğer çalışmada LTifi vd. tarafından, çimento harcına % 3 ve %10 nano silika ilave edilmesiyle yapılmıştır [35]. Çalışmada basınç dayanımının %10 oranında NS içerdiğinde en yüksek değeri verdiği görülürken, % 3'lük nano silikanın ise hiç içermeyen harc numunesine göre daha düşük değere sahip olduğunu gözlemlemişlerdir. Haruehansapong vd. farklı boyutlarda nano silika ilavesiyle oluşan harçların basınç dayanımlarını incelemiştir [36]. Çalışma sonucunda 40 nm'lik boyutlara sahip olan nano silikaların (NS) % 9 oranında kullanıldıklarında 33.35 MPa ile en yüksek dayanımı verdiği belirlenmiştir. Ayrıca ilave edilen silis dumanı ve NS'ler karşılaştırıldığında, NS'lerin daha yüksek basınç dayanımı verdiği belirlenmiştir. Sonrasında daha kapsamlı bir çalışma Dong vd tarafından gerçekleştirilmiştir [37]. Dong vd. nano-MgO, nano-Al₂O₃, nano-ZrO₂, nano-CuO, and nano-ZnO metal oksitlerini çimento harcına ilave ederek mekanik özelliklere etkisini incelemişlerdir. Çalışma sonucunda, tüm nano maetal oksitlerin mekanik özellikleri olumlu etkilediği fakat nano-ZrO₂'te en yüksek sonuçlar gözlenirken, mekanik değerlerin nano-ZnO de düşük olduğu gözlemlenmiştir.

2.5.1.4. Çimento Harcının Antibakteriyel Özellikleri Üzerine Yapılan Çalışmalar

Son yıllarda harç başta olmak üzere yapı malzemelerinin yüzeyinde ya da iç kısımlarını mikroorganizmalara karşı dirençli hale getirmek amacıyla çalışmalar devam etmektedir. Klapiszewska ve ark. Lignin/ZnO/Si içeren çimento kompozitleri üreterek antibakteriyel özelliklerini incelemişlerdir. Çalışmada iki adet gram (-) bakteri

(*Escherichia coli* ve *psedomonas aeruginosa*), iki adet gram (+) bakteri (*Bacilius cereus* ve *Staphylococcusaureus*) ve bir adette *candida albicans* mantarı kullanmışlardır. Çalışma sonunda ZnO içeren metal oksitlerin, silika içermeyen türlerine göre, tüm mikroorganizmalara karşı antibakteriyel özellik gösterdiği belirlenmiştir [38]. Sikora vd. yaptıkları çalışmada silika ve titanyum nano kompozitlerini kullanarak çimento harcı üretmiş ve *E. coli* K12 üzerinde antibakteriyel özelliklerini incelemişlerdir [22]. Yaptıkları çalışma sonucunda nano kompozit katkılı çimento harçlarının *E. coli* K12 üzerinde olumlu etki gösterdiği görülmüş ve UV ışığı altında kendi kendine temizleme özelliklerine de sahip olduğu belirlenmiştir. Ayrıca elde ettikleri çimento harcındaki nano kompozitlerin hem dolgu olarak görev yaparak mikro yapıyı geliştirdiği, hem de puzzolanik etki gösterdiği belirlenmiştir. Bir diğer çalışmada Othman ve ark. çimentonun yerine TiO_2 kullanarak *E. Coli* üzerinde etkili antibakteriyel özelliğe sahip çimento harcı üretmeye çalışmışlardır [39]. Çalışma sonunda harcın *E. Coli* üzerinde olumlu etkiler gözlenmiştir. Bunun yanı sıra erken dönem hidrasyonunun geliştirmiş, gözenekliliği azaltmış ve basınç dayanımını da artırmıştır. Bir diğer çalışmada GuO ve ark. Nano TiO_2 bazlı harcın antibakteriyel özelliklerini incelemişlerdir [40]. Yaptıkları çalışma sonunda farklı bir yöntem kullanarak ilave edilen TiO_2 'in *E-Coli*'leri inaktivite ettiği belirlenmiştir.

3. MATERİYAL VE METOD

Bu çalışma kapsamında ilk aşamada bitkilerle modifiye edilmiş ZnO, CuO ve FeO metalleri üretilmiştir. Sonrasında üretilen nano metal oksitlerin %0.1 oranında kullanımıyla harç üretimi, özel olarak paslanmaz çelikten üretilen 20*20*20'lik ve 20*20*120'lik kalıplarda gerçekleştirilmiştir. Ardından eğilme ve basınç deneyleri yapılmış fakat bitkilerle modifiye edilen harçların direk kullanımıyla istenilen mekanik dayanımı göstermediği tespit edilmiştir. Bu nedenle bir ara bağlayıcı olan tetra etil orto silikat (TEOS) modifiyeli nano kil (NK) üretilmiştir. Sonrasında standard yöntemde belirttiği üzere 40*40*160'lık metal kalıplarda, çimentoya oranla NK ve MeO'lerin toplamının %1'ni verecek şekilde karışım hazırlanmış ve harç numuneleri üretilmiştir (Tablo 3.3). NK ilavesiyle, MeO katkılı harçların belirli bir mekanik dayanıma sahip olduğu belirlenmiştir. Bu aşamadan sonra karakterizasyon aşamalarına geçilmiştir.

3.1. ÇALIŞMADA KULLANILAN MALZEMELER

Çalışma kapsamında, çimento, agrega, su, modifiye edilmiş nano kil ve üç farklı metal oksit kullanılmıştır.

Çimento: CEM I 42,5 R tipi Portland Çimentosu (OPC) olup Beltaş A.Ş.'den (Düzce, Türkiye) temin edilerek kullanılmıştır. Çimento analizleri Akçansa firması (İstanbul, Türkiye) tarafından yapılmıştır. Çimento bileşikleri ilgili sonuçlar Tablo 3.1.'de verilmiştir.

Tablo 3.1. Çimentonun kimyasal özellikleri

Kimyasal Özellikler	
Kimyasal Bileşik	İçerik (%)
CaO	64.25
SiO ₂	18.88
Al ₂ O ₃	4.82
Fe ₂ O ₃	3.35
MgO	1.53
K ₂ O	0.01
Cl ⁻	0.02
SO ₃	3
Cr ₂ O ₃	84.69 (ppm)
Fiziksel Özellikler	
Çözünmeyen kalıntı	0.64 %
Yakma Kaybı	3.35 %

Su: pH'si 7.1 olan musluk suyu kullanılmıştır.

Agrega: Numune hazırlamak için kum olarak ince agregası kullanılmıştır (Beltaş A.Ş., Düzce, Türkiye). İnce agreganın gradasyonu da elek analiziyle belirlenmiştir. Uygulanan elek analizi Tablo 3.2.'de verilmiştir.

Tablo 3.2. Elek analizi

Boyut (mm)	Miktar (gr)	%
2 – 1.6	94.5	7.07
1.6 – 1	351	26.26
1 – 0.5	459	34.34
0.5 – 0.08	432	32.32

Modifiye Edilmiş Nano Kil: Çalışmada yüzeyi % 25-30 oranında trimetil stearil amonyum ile modifiye edilmiş nano kil (682608) (Sigma -Aldrich, Almanya) kullanılmıştır. Sonrasında bu maddeden 5 gr alınarak 10 ml tetraetil orto silikat ile (TEOS) etkileştirilmiştir. Üretilen madde NK olarak adlandırılmış ve harçta kullanılmıştır.

Metal Oksit: Çalışmada $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ bileşiklerinden yola çıkılmıştır. Sonrasında 25 ml'lik adaçayı bitkisi alınmış ve ilgili metal bileşiği ile pH 8'e ayarlandıktan sonra 60 °C'de 2 saat etkileştirilmiştir. Ardından 2 defa saf su ile yıkanan tanecikler 70 °C de kurutulduktan sonra 500 °C de 2 saat tavlannmıştır. Sonrasında tavlanan maddeler 1 gün kurutulmuştur. Bu sayede bitkilerle etkileştirilerek nano boyuta düşürülen metal oksitlerin üretimi sağlanmıştır. Üretilen maddelere MeO ismi verilmiştir.

3.2. ÇİMENTO HARCİ ÜRETİMİ

Harç üretiminde çimento, su ve agrega 1/2/6 oranında kullanılmıştır. Tüm hazırlanan harç numunelerinde kum/çimento oranı kuru çimento ağırlığına göre 1/3 olarak belirlenmiştir (450/1350 w/w). Katkı maddeleri olan NK ve MeO ise, çimentoya oranla ve çimentonun yerine toplamda %1 olacak şekilde kullanılmıştır. Farklı harçların bileşim oranları Tablo 3.3. 'de verilmiştir.

Tablo 3.3. Harçların Bileşim Oranları

Örnek	Çimento (g)	Su(g)	Kum (g)	NK(g)	MeO(g)
Reference	450	225	1350	-	
CMCu-1	445.5	225	1350	3.5	1
CMFe-2	445.5	225	1350	3.5	1
CMZn-3	445.5	225	1350	3.5	1

İlk aşamada çimento, MeO ve NK standart bir laboratuvar tipi mikserde (UTEST, Türkiye) TS EN 196-2'ye göre karıştırılmıştır (Şekil 3.1).



Şekil 3.1. Laboratuvar tipi çimento mikseri

Daha sonra kum ilave edilip, 65 rpm hızında 30 saniye tekrar karıştırılmıştır. Sonrasında su eklenip, 180 saniye tekrar karıştırılmıştır. Karıştırma işleminin ardından taze karışımlar prizmatik kalıplara (40×40×160 mm) dökülerek 10 s vibrasyona tabi tutulmuştur. Numuneler daha sonra 24 saat kalıp içerisinde bekletilmiştir. İkinci aşamada; 24 saat kalıpta bekletilen MeO katkılı harç numuneleri kalıplarından sökülmüş ve 28 gün boyunca su banyosunda kürlenmek üzere kürlenme havuzunda bekletilmiştir (Şekil 3.2). 28 gün sonra çıkarılan numuneler analizler için kurumaya bırakılmıştır. Numuneler Ref, CMCu, CMFe ve CMZn olarak kısaltılmıştır.



Şekil 3.2. Kür Havuzu

Sonraki aşamada ise mekanik, kimyasal, fiziksel, morfolojik ve antibakteriyel analizler gerçekleştirilmiştir. Kimyasal özelliklerin belirlenmesi için FTIR ve XRD analizleri, Fiziksel özelliklerin belirlenmesi ultrasonik ses dalgası yayılma hızı ölçümü, gözenek boyutu ve su absorpsiyon oranı tayini yapılmıştır. Mekanik analizlerde ise basınç ve eğilme dayanımı, morfolojik özelliklerin belirlenmesi için ise taramalı elektron mikroskopu kullanılmıştır. Anti-bakteriyel özelliklerin belirlenmesi için ise disk difüzyon yöntemi uygulanmıştır.

3.3. YAPILAN DENEYLER VE ANALİZLER

3.3.1. Kimyasal Analizler

Kimyasal karakterizasyon için Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FTIR) cihazı ve XRD cihazı kullanılmıştır (FTIR, Prestige-21, Shimadzu ve Rigaku SmartLAB) (Şekil 3.3). FTIR ölçümleri $4000-600\text{ cm}^{-1}$ aralığındaki moleküler titreşimleri, 20 tarama ve 4 cm^{-1} çözünürlükte, elmas eklentili ATR kullanılarak gerçekleştirilmiştir. XRD ölçümleri ise 40 kV ve 40 mA koşullarında $20-80^\circ$ tarama aralığında ışık kaynağı olarak CuK α lambasıyla, 0.01° lik adımlarda gerçekleştirilmiştir.



Şekil 3.3. Kimyasal Analizler için Kullanılan Cihazlar a) XRD, b) FTIR

3.3.2. Mekanik Analizler

Eğilme dayanımı ve basınç dayanımı analizleri TS EN 196-1 standardına göre Universal test cihazında yapılmıştır [41]. Eğilme mukavemeti üç nokta yükleme yöntemi kullanılarak 0.10 MPa/s basınç hızında gerçekleştirilmiştir (Besmak, UTEST, Türkiye).



Şekil 3.4. Universal test cihazı; a) eğilme b) basınç

Her harç bileşimi için eğilme mukavemeti üç numune üzerinde ölçülmüştür. Basınç dayanımı değerleri ise, (Besmak, UTEST, Türkiye) kullanılarak eğilme testinde kırılan prizmanın üzerinde 1.5 MPa/s basınç hızı uygulanarak gerçekleştirilmiştir (Şekil 3.6).

3.3.3. Fiziksel Analizler

3.3.3.1. UPV Analizi

Ultrasonik ses dalgası yayılma hızı (UPV), hem laboratuvar hem de saha koşullarında

kolaylıkla uygulanabilen tahribatsız bir test yöntemidir (NDT). MeO ve çimento harcı arasındaki ilişkiyi ortaya çıkarmak için belirli frekansta UPV analizi yapılmıştır [30]. Analiz için verici ve alıcı dönüştürücüler her harç çimento numunesinin karşıt uçlarına yerleştirildikten sonra 180 kHz frekanslı ultrasonik ses dalgası uygulanmıştır. Bu işlem sonunda her iki dönüştürücü arasındaki darbe numunesi boyunca sinyalin seyahat süresinin ölçümleri belirlenmiştir. Numunelerin ultrasonik ses dalgası yayılma hızları V , iki dönüştürücü arasındaki mesafe (yol uzunluğu) ve darbenin ölçülen geçiş süresinden faydalananak belirlenmiştir. Denklem (2)

$$V = \text{Yol uzunluğu/geçiş süresi (2)}$$

V , ses dalgası yayılma hızı (mm/ μ s veya km/s). (Şekil 3.4)



Şekil 3.5. UPV test düzeneği

3.3.3.2. Su Absorbsiyon Testi

Su absorpsiyon testi için numuneler 1 gün boyunca oda koşullarında suda bekletilmiştir. Bir gün sonunda başlangıçtaki ve son durumdaki kütlelerinin arasındaki fark hesaplanarak su absorpsiyon miktarı belirlenmiştir.

3.3.3.3. Gözenek Boyutu Analizi

Harcın sahip olduğu gözenek boyutu mekanik özellikleri etkileyen en önemli parametrelerden biridir. Harçların tekstür yapılarını (gözenek boyutu, spesifik yüzey alanı ve yarıçap) aydınlatmak için BET analizi yapılmıştır.



Şekil 3.6. Gözenek Boyutu Tayin Cihazı

3.3.4. Morfolojik Analizler

Mikro yapılarındaki değişiklikleri belirlemek için örneklerin morfolojik analizi SEM cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir.



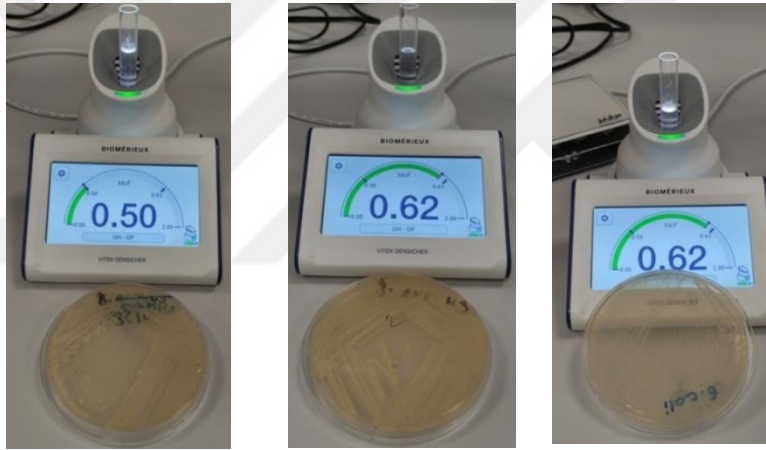
Şekil 3.7. Sem cihazı

3.3.5. Antibakteriyel Analizler

Harçların antibakteriyel özellikleri, ilave edilen MeO'ların etkisini belirlemek amacıyla incelenmiştir. Bu amaçla antibakteriyel özellikler disk difüzyon yöntemiyle incelenmiştir. Antibakteriyellik özellikleri belirleme çalışmaları Düzce Üniversitesi Eczacılık Fakültesinde gerçekleştirilmiştir.

3.3.5.1. Çalışmada Kullanılan Suşlar ve Besiyerlerinin Hazırlanması

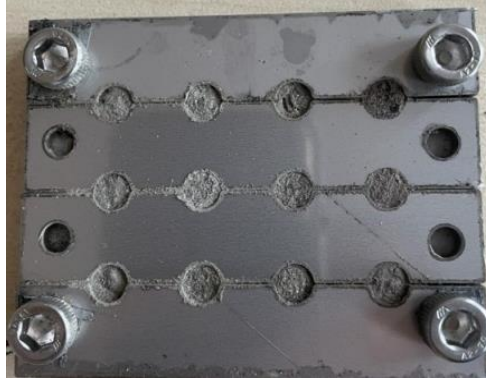
Bu tez çalışması kapsamında çeşitli harç numunelerinin antimikrobiyal etkinlikleri değerlendirilmiştir. Bu amaçla *E. coli* ATCC 25922 suşu, *S. aureus* ATCC 25923 suşu ve son olarak *B. subtilis* NCIB 3610 suşları kullanılmıştır. Antimikrobiyal testlerin yapılması için LB besiyeri (LB, Oxoid®) ve Mueller-Hinton Agar (MHA) besiyeri kullanılmıştır. Suş ve besiyerler, besiyerlerin otoklavda 121°C’de 15 dakika boyunca sterilize edilmesinin ardından, 90 mm çaplı steril plastik petri plaklarına 20-25 mL hacimlerinde dökülerek suşlarla karıştırılmıştır. Petri plakası 37°C’de inkübasyona bırakılmıştır. Katılaştıran petri plakaları çalışmada kullanılacağı zamana kadar +4°C’de buzdolabında saklanmıştır. Çalışmada 24 saatlik taze kültürlerden aynı oranda ayarlamak için Mcfarlanda ayarlama olayı gerçekleştirilmiştir.



Şekil 3.8. Taze kültürlerde Mcfarland ayarlaması

3.3.5.2. Beton Disklerinin Hazırlanması

Bu amaçla çimento harçları belli boyutlarda paslanmaz çelikten yapılmış kalıplara dökülerek 4 mm çapında ve disk şeklinde numuneler üretilmiştir (Şekil 3.9).



Şekil 3.9. Anti bakteriyel test için numune kalıbı

3.3.5.3. Agar Disk Difüzyon Yöntemi ve Agar Kuyu Difüzyon Yöntemi

Çalışmamızda örneklerin antimikrobiyal etkilerine disk difüzyon yöntemi ve bir diğer yöntem olan agar kuyu difüzyon yöntemi kullanılarak bakılmıştır. Çalışmada kullanılacak beton örnekleri disk haline getirildikten sonra agar difüzyon yöntemi için ilk olarak inokülumlar hazırlanmıştır. Bu doğrultuda LBA besiyerinde üretilmiş taze *E. coli* ATCC 25922, *S. aureus* ATCC 25923 ve son olarak *B. subtilis* NCIB 3610 kültürlerinden, 0.5 McFarland bulanıklık standartına uygun hücre süspansiyonları hazırlanmıştır. Hazırlanan inokülumlardan 200 µL alınarak MHA besiyerine aktarılmış ve steril eküvyon çubuğu yardımıyla yayma yöntemiyle ekim yapılmıştır. Ekimi yapılan besiyeri 15 dakika süre ile oda sıcaklığında bekletildikten sonra beton diskleri besiyerinin ortasına dikkatli bir biçimde yerleştirilmiş ve petri ler oda sıcaklığında 15 dakika bekletilmiştir. Hazırlanan petri plakaları 37°C’de 24 saat inkübe edilmiştir.

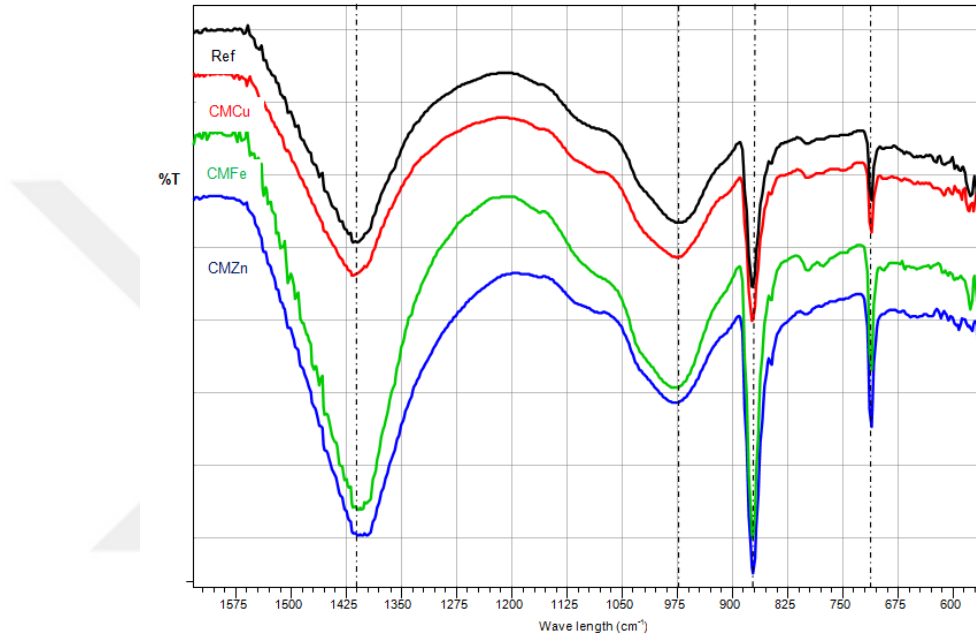
Çalışmada kullanılacak beton örnekleri disk haline getirildikten sonra agar difüzyon yöntemi için ilk olarak inokülumlar hazırlanmıştır. Bu doğrultuda LBA besiyerinde üretilmiş taze *E. coli* ATCC 25922, *S. aureus* ATCC 25923 ve *B. subtilis* NCIB 3610 kültürlerinden 0,5 McFarland bulanıklık standartına uygun hücre süspansiyonları hazırlanmıştır. Hazırlanan inokülumlardan 200 µL alınarak MHA besiyerine aktarılmış ve steril eküvyon çubuğu yardımıyla yayma yöntemiyle ekim yapılmıştır. Ekimi yapılan besiyeri 15 dakika süre ile oda sıcaklığında bekletildikten sonra besiyerinin içerisine dikkatli bir biçimde kuyucuklar açılmıştır. Açılan kuyucukların içerisine 20 µL %1 metal oksitler konulmuş ve oda sıcaklığında 1 saat beklenmiştir. Hazırlanan petri plakaları 37°C’de 24 saat inkübe edilmiştir.

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1. KİMYASAL KARAKTERİZASYON

4.1.1. FTIR

Üretilen harçların FTIR spektrumları alınmış olup analiz sonuçları Şekil 4.1.de gösterilmiştir.



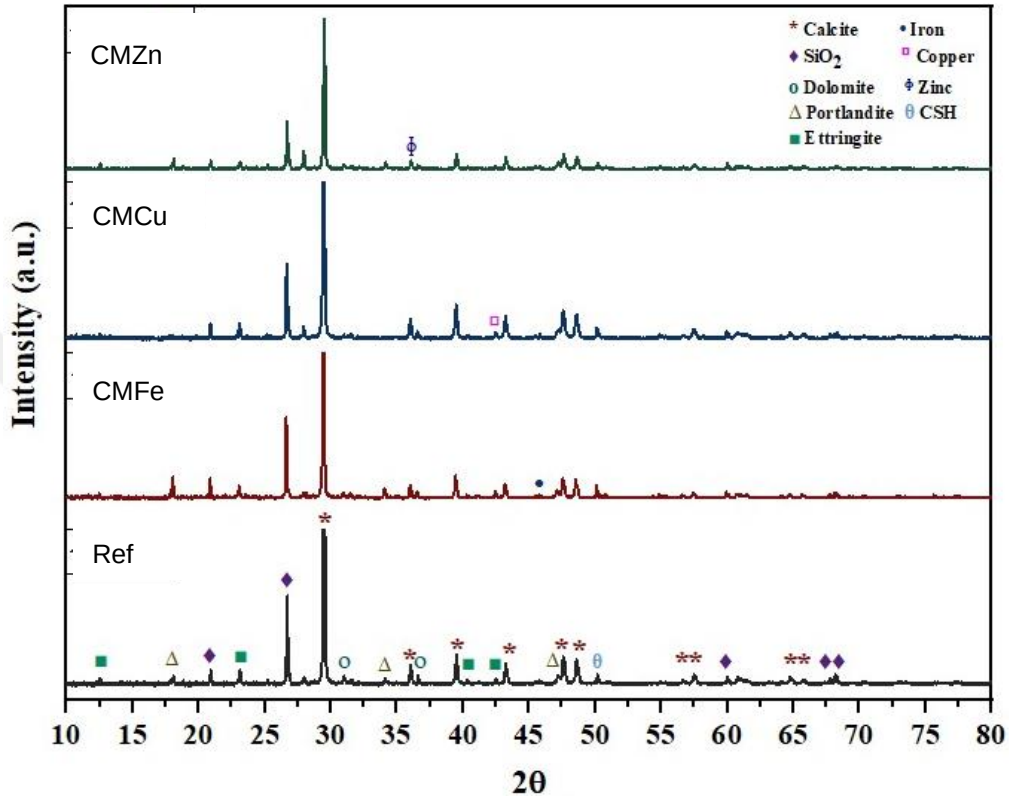
Şekil 4.1. Harçların FT-IR Spektrumları

Şekil 4.1'deki FTIR spektrumları incelendiğinde tetrahedral yapıdan kaynaklanan, dikalsiyum silikat (C_2S) ve trikalsiyum silikat (C_3S) maddelerinin başlıca hidratasyon ürünü olan C-S-H jelin ana bileşenlerinden olan Si-O simetrik gerilme titreşim 990 cm^{-1} de olduğu görülmüştür [27]. Si-O'ya ait olan simetrik gerilme titreşimi ile birlikte çalışmada gözlenen bir diğer önemli titreşim ise C-O asimetrik gerilme titreşimidir. Bu titreşim genellikle CO_3^{2-} ifade edilen karbonata ait bir titreşimdir. Bu titreşimde beklenildiği gibi 1410 cm^{-1} dolaylarında gözlenmiştir [42]. Metal oksitlerin ilavesinin ardından önemli oranda kaymanın gözlemlenmediği görülmüştür. Çalışmada, üretilen metal oksit bazlı harç numunelerinin, kontrol harç numunesiyle karşılaştırıldığında metal oksitler sonrasında geçirgenlik oranlarında değişimlerin olduğu gözlenmiştir. Bu değişimler incelendiğinde kullanılan metalin iletkenlik özelliği arttıkça geçirgenlik

oranının arttığı gözlenmiş olup en yüksek geçirgenliği Cu içeren harç göstermiştir.

4.1.2. XRD

Metal oksit bazlı harç numunelerinin toz halindeki numunelerinin X-ışınları difraksiyon yöntemiyle paternleri belirlenmiş ve elde sonuçlar Şekil 4.2.'de verilmiştir.



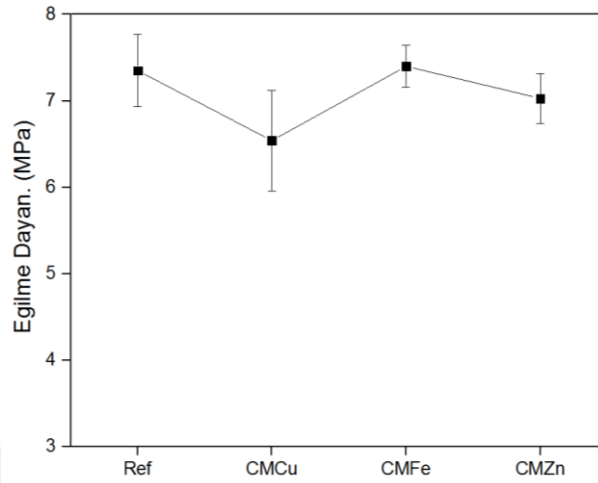
Şekil 4.2. XRD spektrumları

Şekil 4.2. incelendiğinde, hidratasyon reaksiyonu sonucunda ortaya çıkan C-S-H, etrenjit ve CH bileşiklerinin, şiddetlerinin az olduğu görünürken, değerlerin literatürle uyumlu olduğu belirlenmiştir [21-24, 43]. Reaksiyona girmeyen ve genellikle agrega içinde bulunan kalsit ile silika yapılarının da varlığı görülmektedir. Yapılan çalışmada metallerle etkileşim sonucunda alınan görüntünün agrega ağırlıklı olduğu görülmektedir. Diğer seriler ile kıyaslandığında, CMZn harç serilerindeki etrenjit pikinin daha düşük seviyede olduğu belirlenmiştir.

4.2. MEKANİK TESTLER

4.2.1 Eğilme Dayanımı

Eğilme dayanımı sonuçları Şekil 4.3.de verilmiştir.

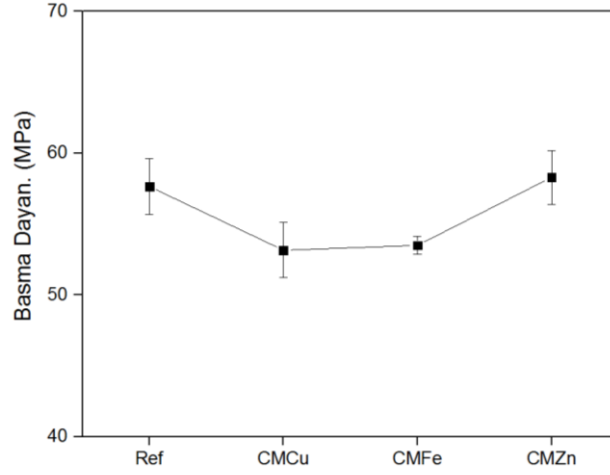


Şekil 3. Eğilme dayanımı test sonuçları

Şekil 4. incelendiğinde, metal oksitlerin çimento harçlarına farklı etkilerde bulunduğu görülmüştür. CuO ilavesi sonrasında 6.4 MPa ile en düşük eğilme dayanım değeri gözlenirken, FeO ilavesinin ardından elde edilen çimento harcının eğilme dayanım değerinin ise 7.4 MPa ile en yüksek değere sahip olduğu belirlenmiştir. Bu durumu etkileyen değişkenler, kullanılan metal oksitlerin tane boyutları ve gözenek boyutları olduğu düşünülmektedir. Klapiszewska ve ark. eğilme ve basınç dayanımının gözenek boyutunun artmasıyla azaldığını belirtmişlerdir [38]. Bu durum üretilen metal oksitin türünün eğilme dayanımı üzerinde etkili olduğunu göstermektedir.

4.2.2 Basınç Dayanımı

Basınç dayanımı sonuçları Şekil 4.4'de verilmiştir.



Şekil 4.4. Basınç dayanımı sonuçları

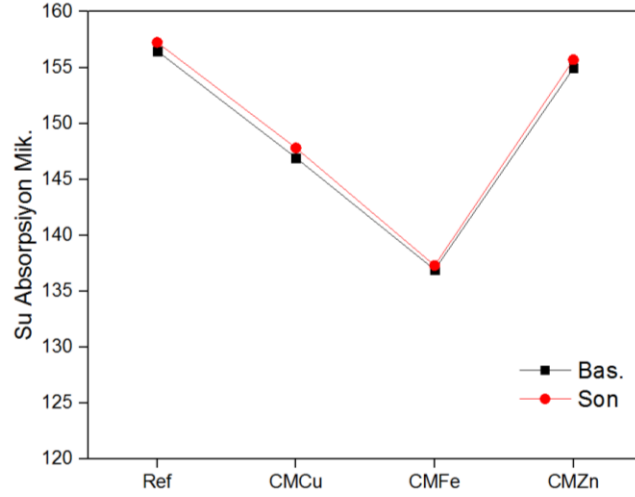
Basınç dayanımı verileri incelendiğinde, ilave edilen metal oksitlerin çimento harçlarının basınç dayanımlarına farklı etkilerde bulunduğu görülmüştür. Başlangıçta katkısız harç 58 MPa basınç dayanımı değerine sahipken, CuO ve FeO ilavesi sonrasında basınç dayanımı değeri düşmüş ve sırasıyla 53.8 ve 54 MPa olarak bulunmuştur. CuO ve FeO katkıları sonrasında daha düşük değerler gözlenirken, ZnO ilavesinin ardından elde edilen çimento harcının 58.4 MPa değeriyle daha yüksek basınç dayanımı değerine sahip olduğu belirlenmiştir. ZnO ile elde edilen yüksek basınç dayanımı değerinin, ilave edilen metal oksitin tekstür yapısıyla ilgili olduğu düşünülmektedir [37].

Gözenek hacimleri incelendiğinde en düşük gözenek hacim değerinin ZnO'e ait olduğu, CuO ve FeO ise daha yüksek değerlere sahip olduğu görülmüştür. Bu durum gözenek hacim değerinin düşmesiyle basınç dayanımı değerinin arttığını göstermektedir. Elde edilen sonuçlar üretilen metal oksit türünün basınç dayanımı üzerinde etkili olduğunu göstermektedir.

4.3 FİZİKSEL TESTLER

4.3.1. Su Absorbsiyon Testi

Su absorpsiyon testi sonuçları Şekil 4.5 de verilmiştir.

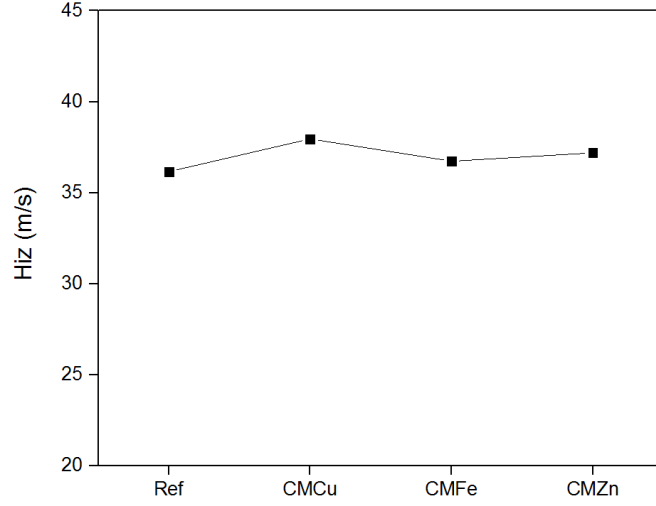


Şekil 4.5. Su absorpsiyon testi sonuçları

Şekil 4.5. incelendiğinde metal oksitlerin su absorpsiyonunu etkilediği görülmüştür. İlave edilen metal oksitlerin su absorpsiyon kapasitelerinin tüm metal oksitlerde düştüğü gözlenmiş olup, en düşük değerin ise FeO ilaveli çimento harcında olduğu belirlenmiştir. Azalan su emme oranı ilave edilen nano montmorillonitin su tutma özelliğine sahip olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir [44]. Fakat her üç metal oksit aynı oranda NK içermesine rağmen, su absorblama miktarları arasında farklılık bulunmaktadır. Bu nedenle NK'nin dolgu etkisiyle birlikte metal oksit türlerinin de etkili olduğu düşünülmektedir.

4.3.2. UPV

UPV, çimento bazlı malzemelerin durabilite ve dayanım özelliklerini açıklamada yararlanılan bölgesel kusur ve boşluklar hakkında bilgi veren tahribatsız bir yöntem olarak değerlendirilmektedir. Ultrasonik ses dalgası yayılma hızı verileri Şekil 4.6'da verilmiştir.



Şekil 4.6. Ultrasonik ses dalgası yayılma hızı (UPV) sonuçları

Ultrasonik ses dalgası yayılma hızı sonuçları incelendiğinde, CuO ilavesinden sonra elde edilen çimento harcın en yüksek değere sahip olduğu belirlenirken, bütün metal oksitlerin katkısız metal oksitten daha düşük değerde olduğu gözlemlendi. Bu durum, ilave edilen modifiye nanokil ile birlikte metal oksitlerin gözenek boyutlarında değişime neden olduğu ve azaldığı olarak değerlendirilmektedir [45]. Bununla birlikte CuO in kendine özgü iletkenlik değerinin yüksek olmasında ses dalgalarının ulaşım hızına olumlu bir etki gösterdiği düşünülmektedir.

4.3.3. Gözenek Boyutu

Harçların tekstür yapılarını (gözenek boyutu, spesifik yüzey alanı ve yarıçap) aydınlatmak için BET analizi yapılmış olup sonuçlar Tablo 4.1. de verilmiştir.

Tablo 4.1. Harçların tekstür yapıları

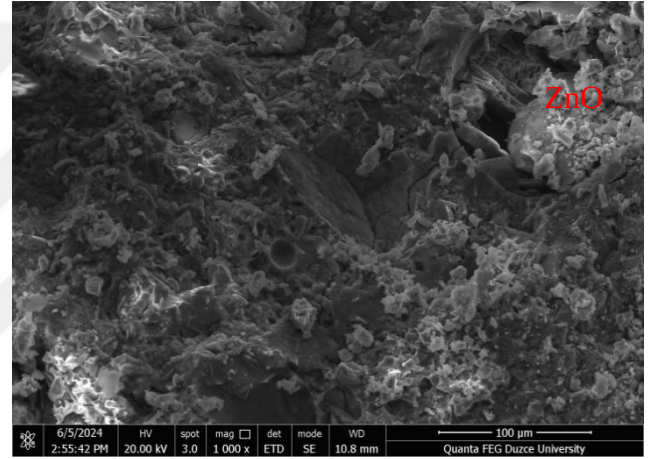
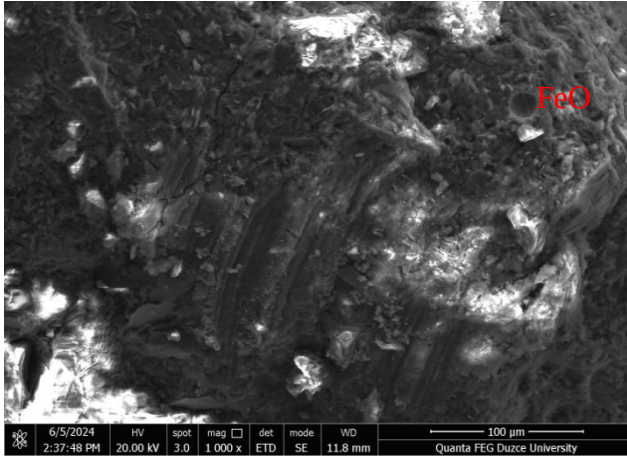
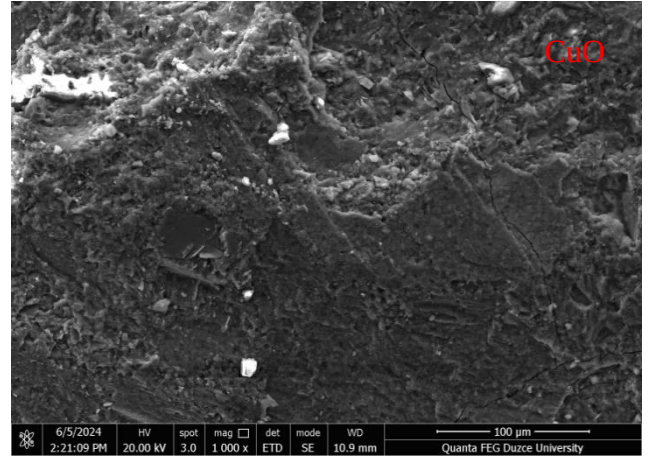
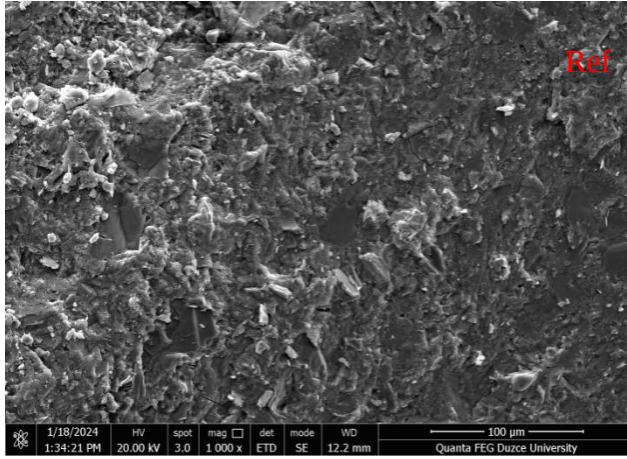
	Gözenek Hacmi (cm ³ /g)	Spes. Yüzey Alanı (m ² /g)	Ort. Yarıçap (µm)
CM	5.31	22.72	0.93
CMCu	4.99	21.66	0.92
CMFe	5.56	22.87	0.97
CMZn	3.99	17.21	0.928

Tablo 4.1 incelendiğinde FeO kullanıldığında gözenek hacminin arttığı belirlenirken bu sıralamanın eğilme dayanımı sonuçlarıyla büyük oranda paralellik gösterdiği belirlenmiştir. Ortalama yarıçap sonuçları incelendiğinde ise CuO ve ZnO'ler kullanıldığında ortalama yarıçap değerlerinin azalma gösterdiği görülmüştür [37].

Elde edilen ortalama yarıçap değerleri incelendiğinde, sonuçların UPV değerleri ile uyumlu olduğu en düşük yarıçapa sahip olan CuO katkılı harç örneğinin en yüksek hıza sahip olduğu görülmüştür. Klapiszewska ve ark. yaptıkları çalışmada gözeneklilik oranının artmasıyla basınç dayanımı değerlerinde düşme gözlemlenmiştir. Mevcut çalışmada da en yüksek gözenek hacmine sahip olan FeO katkılı harcın neredeyse en düşük değere sahip olduğu, en düşük gözenek boyutuna sahip olan ZnO katkılı harcın ise en yüksek değere sahip olduğu belirlenmiştir.

4.4. MORFOLOJİK ANALİZ

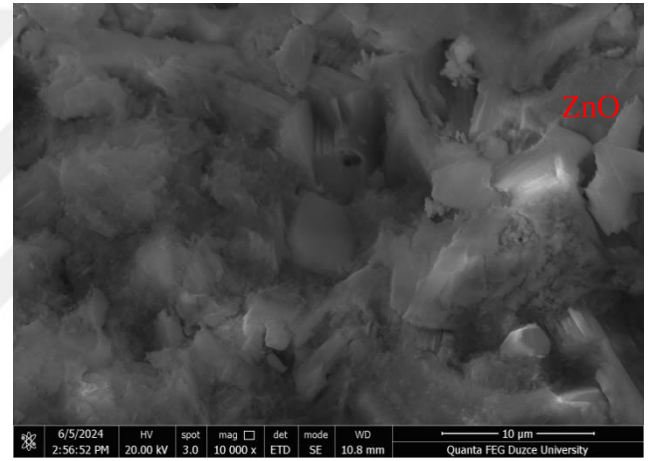
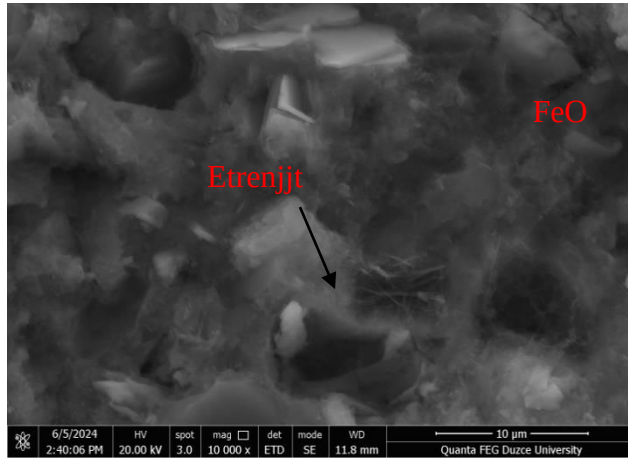
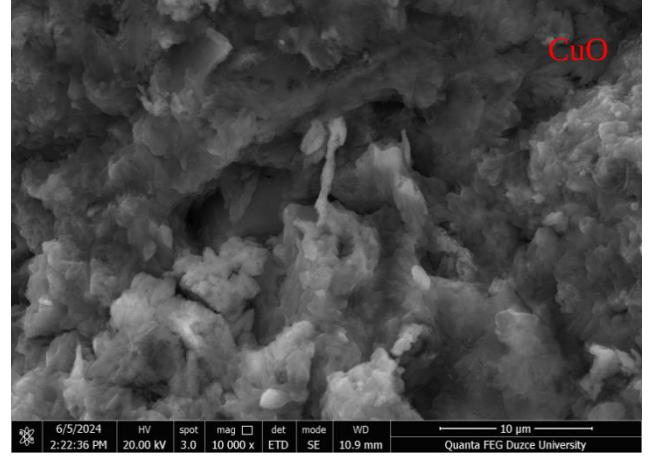
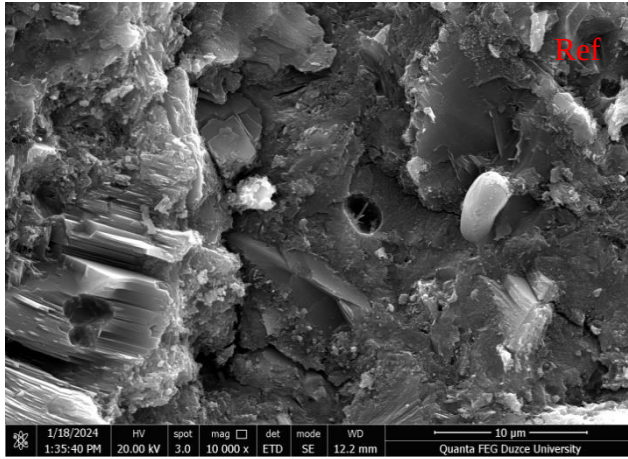
MeO katkılı çimento harçlarının mikro yapılarını incelemek amacıyla SEM görüntüleri alınmıştır. Elde edilen görüntüler makro ölçek (100 µm) Şekil 4.7'de ve mikro ölçek (10µm) Şekil 4.8'de olmak üzere iki farklı büyütme oranlarında verilmiştir.



Şekil 4.7. SEM görüntüleri makro ölçek (100 µm)

Şekil 4. 7. de elde edilen makro ölçek görüntüleri incelendiğinde, MeO ilave edilmeden önceki harç numunelerinin mikro yapısında beklendiği gibi düzensiz katmanlara sahip yoğun ve kompakt matrisin olduğu görülmektedir. Bu mikro yapıdaki kompakt ve yoğun matris, başlıca hidratlı ürünlerin ana bileşeni olan C-S-H jel yapısından kaynaklanmaktadır. Bu kompakt yapı ana matrisi büyük oranda kaplamaktadır.

MeO ilavesinden sonra ise çoğunlukla aynı boyutlarda parçalı ve neredeyse eş dağılmış homojen ve topaklanmamış bir görüntü elde edilmiştir. Özellikle ZnO ilavesinden sonra elde edilen harçların resimlerinde bu görüntü daha anlaşılır bir şekilde ortaya çıkmıştır. Ayrıca MeO ilavesinden sonra, referans harca göre boşlukların azaldığı ve MeO'ların boşlukları doldurulmasına katkı sağladığı gözlenmiştir. Mikro ölçekte elde edilen resimler Şekil 4.8.'de verilmiştir.



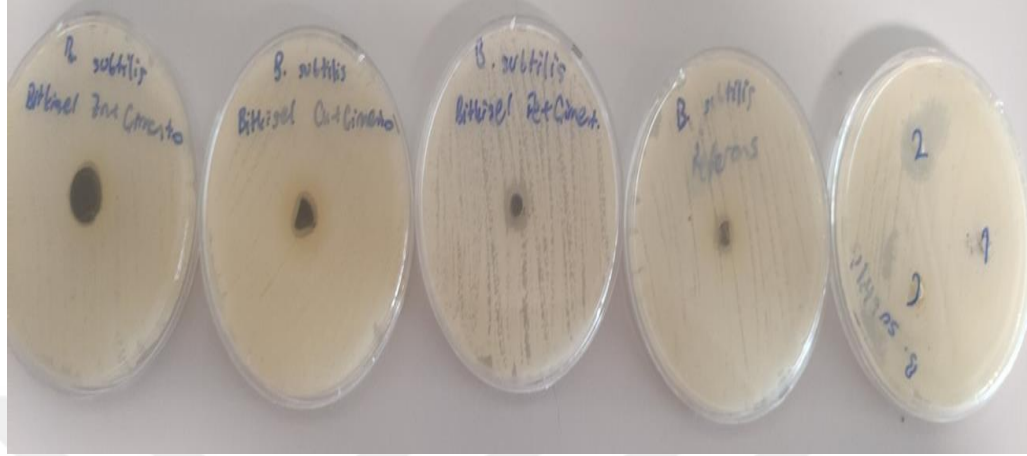
Şekil 5. SEM görüntüleri mikro ölçek (10 µm)

Şekil 4.8. incelendiğinde yine C-S-H ana matrisin yoğun olarak yapıya hakim olduğu görülmektedir. Yine ana matriste homojen dağılım görülmektedir. Ayrıca agrega ve C-S-H ana matrisin ara yüzeyindeki etkileşimler incelendiğinde, bunların olağan görünümünde olduğu gözlenmiştir. Bununla birlikte oluşması beklenen yapılardan biri etrenjit olup, özellikle FeO ilavesi sonrası elde edilen harçlarda bu oluşum net bir şekilde gözlenmiştir.

4.5. ANTİBAKTERİYEL TESTLER

Yapılan çalışmalarda elde edilen sonuçlar Şekil 4.9, Şekil 4.10 ve Şekil 4.11 de verilmiştir. İlk olarak CuO, FeO ve ZnO metal oksitleri ilave edilen harçların,

antimikrobiyal aktivitelerini değerlendirmek için hazırlanan besin ortamlarındaki kuyu difuzyon yöntemiyle *Bacillus subtilis* bakterisine karşı oluşmuş zonlar incelenmiştir. Bulunan sonuçlar şekil 4.9’da gösterilmiştir.



şekil 4.9. *Bacillus subtilis* bakterisi bulunan metal oksit katkılı harçlar

2. olarak CuO, FeO ve ZnO metal oksitleri ilave edilen harçların, antimikrobiyal aktivitelerini değerlendirmek için hazırlanan besin ortamlarındaki, kuyu difuzyon yöntemiyle *E.Coli* bakterisine karşı oluşmuş zonlar incelenmiştir. Bununla ilgili sonuçlar şekil 4.10’da gösterilmiştir.

şekil 4.10 da oluşan zonlar incelendiğinde, kullanılan metal oksitlerin gram (-) bakteri olan *E. Coli* bakterisine karşı herhangi bir zon oluşturmadıkları, dolayısıyla harçların herhangi bir aktivite göstermediği belirlenmiştir.



şekil 4.10. *E.coli* bakterisi bulunan metal oksit katkılı harçlar

Son olarak metal oksit içeren harçların, antimikrobiyal aktivitelerini değerlendirmek için hazırlanan besin ortamlarındaki, kuyu difüzyon yöntemiyle *S.aureus* bakterisine karşı oluşmuş zonlar incelenmiştir. Tespit edilen sonuçlarla ilgili veriler Şekil 4.11’de gösterilmiştir.



Şekil 4.11. Staph grubu bakterisi bulunan metal oksit katkılı harçlar

Şekil 4.11 deki besin ortamları incelendiğinde, kullanılan metal oksitlerin gram (+) bakteri olan *S.aureus* bakterisine karşı herhangi bir zon oluşturmadıkları, dolayısıyla metal oksit katkılı harçların herhangi bir aktivite göstermediği belirlenmiştir.

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Tez kapsamında, ilk aşamada yeşil kimya yöntemleriyle CuO, FeO ve ZnO metal oksitleri modifiye edilmiştir. Elde edilen metal oksitler belli oranlarda harçlara ilave edilerek metal oksit katkılı harç üretimi gerçekleştirilmiştir. Kimyasal karakterizasyonda, FT-IR spektrumları incelenmiş, yapı içinde temel ürünler olan C-S-H ve CH'a ait, Si-O ve Ca-O etkileşimlerinden kaynaklanan gerilmeler belirlenmiştir. Sonrasında XRD analizi gerçekleştirilerek bileşenlerin difraksiyon paternleri incelenmiştir. Yapılan incelemede hidratasyon ürünleri olan C-S-H, AFt (etrenjit) ve CH (portlantite)'e ait paternler belirlenmiştir. Ayrıca kullanılan agregadan gelen kalsit, dolomit ve SiO₂'ye ait paternlerinde varlığı tespit edilmiştir. Bununla birlikte metal oksitlerinde hem oransal hem de varlıksal olarak yapı içinde oldukları yapılan incelemede görülmüştür. Harçların mekanik analizleri için eğilme ve basınç dayanımı testleri yapılmıştır. Yapılan testler sonucunda MeO'lerin eğilme dayanımı üzerinde farklı davranışlara neden olduğu görülmüştür. Kullanılan metal oksitlerden, FeO ilavesiyle artış gösteren eğilme dayanımı, CuO ve ZnO ilavesiyle azalma göstermiştir. Bu durumun nedeni olarak FeO' nun gözenek hacminin ve yarıçapının yüksek olması olarak değerlendirilmiştir. Eğilme testi sonucunda kırılan parçalar üzerinde basınç dayanımı testleri gerçekleştirilmiştir. Yapılan basınç dayanımı testleri sonrasında, ZnO metal oksitinin basınç dayanımı değerinin diğer metal oksitlere oranla daha yüksek olduğu belirlenmiştir. ZnO yapısının gözenek hacminin diğer MeO'lara oranla daha düşük olması basınç dayanımını olumlu etkilediği düşünülmektedir. Mekanik dayanım değerlerine etki eden en önemli faktörün, katkıların tekstür yapıları olduğu düşünülmektedir. Sonrasında fiziksel özellikler incelenmiştir. Bu amaçla ilk aşamada su absorpsiyon testi gerçekleştirilmiştir. MeO katkısıyla su absorpsiyon değerlerinde değişim gözlenmiştir. Bu durum MeO ile NM'nin ilavesi sonucunda, NM'nin ana bileşeni olan montmorillonitin su tutma özelliği olmasına rağmen yüzeyi modifiye edildiği için su tutma özelliğini kaybetmiş olduğu görülmektedir. Fakat aralarında farklı su tutma değerlerinin olması nedeniyle, MeO'ların su absorplama özelliğini olumsuz

etkilediği gözlenmiştir. Ve metallerin su itici özellikte olduğu görülmüştür. Yapılan ses dalgası yayılma hızı testi sonuçları incelendiğinde, CuO katkılı harcın en yüksek değere sahip olduğu belirlenirken diğer metal oksitlerde de artış olduğu gözlenmiştir. Yapılan tekstür incelemesinde en düşük yarıçapa sahip olan katkının yine CuO'ya ait olduğu görülmüştür. Bu nedenle ultrasonik ses dalgası yayılma hızının en yüksek değere sahip olduğu düşünülmektedir. Ayrıca Cu, iletkenlik değerinin diğer metallerden daha yüksek olduğu için, UPV değerini olumlu etkilediği de düşünülmektedir. Harçların mikroyapı incelemesinde, ana fazda C-S-H yapısının hakim olduğu, bununla birlikte etrenjit fazlarının olduğu görülmüştür. MeO ilavesi sonrasında MeO'ların homojen olarak dağıldığı ve herhangi bir topaklanmanın olmadığı görülmüştür. Ayrıca MeO'ların referanstaki boşlukları doldurucu etki yaptığı belirlenmiştir. MeO katkılı harçların antibakteriyel özellikleri için 6 mm'lik boyutlu paslanmaz çelik kalıplar üretilerek, 3 bakteri üzerinde mikrobiyolojik çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Çalışma sonucunda *E.Coli* ve *S.aerus*'e karşı MeO katkılı harçların zon oluşturmayaarak antibakteriyel bir direnç göstermediği belirlenmiştir. Diğer toprak bakterisi olan *Bacillus subtilis*' e karşı MeO katkılı harçların davranışı incelendiğinde sadece FeO katkılı harcın az da olsa bir zon oluşturduğu belirlenmiştir.

Çalışma sonucunda

- Bitkilerden elde edilen MeO'ların daha etkili antibakteriyel etkinliğe sahip olabilmesi için katkı oranlarının artırılması,
- Yeşil kimya ile üretilen MeO'ların doğrudan katkılanması sonucunda istenilen mekanik özellikleri sağlayamadığı, bu nedenle bir ara bağlayıcı kullanılması gerektiği,
- Üretilen MeO'ların oransal katılımıyla üretilen harçların hastane, laboratuvar ve yemekhane inşaatlarında değerlendirilebileceği, önerilmektedir.

6. KAYNAKLAR

- [1] H. Viitanen, and J. Bjurman, “Mould Growth on Wood Under Fluctuating Humidity Conditions”, *Mat. Org.*, 29: 27–46, 1995.
- [2] H. Viitanen, J. Vinha, K. Salminen, T. Ojanen, R. Peuhkuri, L. Paajanen, and K. Lähdesmäki “Moisture and bio-deterioration risk of building materials and structures.” *Journal of building physics*, 33(3), 201-224, 2010.
- [3] P. Shafigh, S. Yousuf, J.C. Lee and Z. Ibrahim, “The effect of cement mortar composition on the pH value”. In *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering* (Vol. 770, No. 1, p. 012026). IOP Publishing, 2020.
- [4] D.J. Roberts, D. Nica, G. Zuo, and J.L. Davis “Quantifying microbially induced deterioration of concrete: initial studies.” *International Biodeterioration and Biodegradation*, 49(4), 227-234, 2002.
- [5] B. Huber, H. Hilbig, M.M. Mago, J.E. Drewes and E. Müller, “ Comparative analysis of biogenic and chemical sulfuric acid attack on hardened cement paste using laser ablation-ICP-MS.” *Cement and concrete research*, 87, 14-21, 2016.
- [6] A. Śłosarczyk, I. Kłapiszewska, D. Skowrońska, M. Janczarek, T. Jesionowski and L. Kłapiszewski, “A comprehensive review of building materials modified with metal and metal oxide nanoparticles against microbial multiplication and growth.” *Chemical Engineering Journal*, 466, 143276, 2023.
- [7] L. Qiu, S. Dong, A. Ashour, and B. Han “Antimicrobial concrete for smart and durable infrastructures: A review,” *Construction and Building Materials*, vol. 260, pp.120456, 2020.
- [8] S.N. Abd Razak, N. Shafiq, N.A.W. Zawawi, V. Kumar, A. Adebajo, and L. Guillaumat “Enhancing Mechanical Properties and Antimicrobial Activity of Portland Cement through Titanium Oxide Incorporation,” In *E3S Web of Conferences*, 488, 01006, 2024.

- [9] Y. Babadağ “Kimyasal katkıların sıva harçları üzerindeki etkileri”, 2008.
- [10] A.M. Neville “Properties of Concrete”, *Pitman Publishing, London*, 1973.
- [11] E.B. Şener “Mağara Bakterilerinin Kendiliğinden İyileşen Harç Üretiminde Kullanılması.”, *İstanbul Üniversitesi Cerrahpaşa Lisansüstü Eğitim Enstitüsü*, 2020.
- [12] Y. Xiao, Y. Jiang, P. Tan, K. Kong, J. Ali, R. Mustafina and D. Cai “Investigating morphology and breakage evolution characteristics of railroad ballasts over distinct supports subjected to impact loading.” *Materials*, 15(18), 6295, 2022.
- [13] H. Van Damme “Concrete material science: Past, present, and future innovations.” *Cement and Concrete Research*, 112, 5-24, 2018.
- [14] N. Kumari, and C.Mohan “Basics of clay minerals and their characteristic properties.” *Clay Clay Miner*, 24(1), 2021.
- [15] J. Calabria-Holley, S. Papatzani, B. Naden, J. Mitchels and K. Paine. “Tailored montmorillonite nanoparticles and their behaviour in the alkaline cement environment.” *Applied Clay Science*, 143, 67-75, 2017.
- [16] F. Puertas, S. Goñi Elizalde, M.S. Hernandez, A. Guerrero Bustos, C. Varga, M. Palacios and T. Howind. “Hydration of C_3S , C_2S and their blends. Micro-and nanoscale characterization.” 2011.
- [17] I.C.Nwidi. “Modeling of compressive strength of concrete using pulse velocity values from a non-destructive testing of concrete.” *Journal of Civil Engineering and Construction Technology*, 12 March, 13-19, 2019.
- [18] M. Abd Mutalib, M.A. Rahman, M.H.D. Othman, A.F. Ismail, and J. Jaafar. “Scanning electron microscopy (SEM) and energy-dispersive X-ray (EDX) spectroscopy.” In *Membrane characterization* 161-179, 2017.
- [19] H. Bağ. “Alüminyum Oksit Nanopartikülünün Deniz Suyundan İzole Edilen Bazı Bakteri Suşları Üzerindeki Antimikrobiyal Etkilerinin Araştırılması.” Çankırı Üniversitesi, Sağlık Bilimleri Enstitüsü, 2024.
- [20] S. Shaw, S.M. Clark and C.M.B. Henderson “Hydro thermal formation of the

- calcium silicate hydrates, tobermorite ($\text{Ca}_5\text{Si}_6\text{O}_{16}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) and xonotlite ($\text{Ca}_6\text{Si}_6\text{O}_{17}(\text{OH})_2$): an in situ synchrotron study.” *Chemical Geology*, 167(1-2), 129-140, 2000.
- [21] M. V. Kiamahalleh, A. Alishah, F. Yousefi, S.H Astani and A. Gholampour. “Iron oxide nanoparticle incorporated cement mortar composite: correlation between physico-chemical and physico-mechanical properties.” *Materials Advances*, 1(6), 1835-1840, 2020.
- [22] P. Sikora, K. Cendrowski, A. Markowska-Szczupak, E. Horszczaruk and E. Mijowska, “The effects of silica/titaniananocomposite on the mechanical and bactericidal properties of cement mortars.” *Construction and Building Materials*, 150, 738-746, 2017.
- [23] B.Tang, W. Cui, B.Z. Zhang and Z.A. Jiang, “The macroscopic mechanical characteristics and microscopic evolution mechanism of plastic concrete.” *Construction and Building Materials*, 391, 131898, 2023.
- [24] G. Bunea, I.O. Toma, S.M. Alexa-Stratulat, P. Mihai, N. Cimpoeșu, B. Istrate, G. Stoian, “Assessing the effect of adding TiO_2 and calcined montmorillonite clay nano particles on the mechanical properties of cement mortar.” *Construction and Building Materials*, 413, 134910, 2024.
- [25] A. Ślosarczyk, A. Kwiecińska and E. Pelszyk, “Influence of selected metal oxides in micro and nanoscale on the mechanical and physical properties of the cement mortars.” *Procedia Engineering*, 172, 1031-1038, 2017.
- [26] T.L. Hughes, C.M. Methven, T.G. Jones, S.E. Pelham, P. Fletcher and C. Hall. “Determining cement composition by Fourier transform infrared spectroscopy.” *Advanced Cement Based Materials*, 2(3), 91-104., 1995.
- [27] P. Yu, R.J. Kirkpatrick, B. Poe, P.F. McMillan and X. Cong. “Structure of calcium silicate hydrate (C-S-H): Near-, Mid-, and Far-infrared spectroscopy.” *Journal of the American Ceramic Society*, 82(3), 742-748, 1999.
- [28] I. García-Lodeiro, A. Fernández-Jiménez, M.T. Blanco and A. Palomo. “FTIR study of the sol–gel synthesis of cementitious gels: C–S–H and N–A–S–H.” *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 45, 63-72, 2008.
- [29] E. Estévez, D.A. Martín, C. Argiz and M.A. Sanjuán. “Ultrasonic pulse velocity—compressive strength relation ship for portland cement mortar scured at different

- conditions.” *Crystals* 2020;10(2):133, 2020.
- [30] N.G. Paksoy. “Evaluation of cement mortars by ultrasound” (*Master's thesis, Middle East Technical University.*, 2006.
- [31] N.G. Özerkan and Ö. Yaman. “Evaluation of cement mortars by ultrasound.” In *4th Middle East NDT Conference and Exhibition*, Kingdom of Bahrain, 1-7, 2007.
- [32] Y.W. Mai and B. Cotterell. “Porosity and mechanical properties of cement mortar.” *Cement and Concrete Research*, 15(6), 995-1002, 1985.
- [33] S. Mindess. “Relationships between strength and microstructure for cement-based materials: an overview.” *MRS Online Proceedings Library (OPL)*, 42, 53, 1984.
- [34] H. Li, H.G. Xiao, J. Yuan, and J. Ou. “Microstructure of cement mortar with nano-particles.” *Composites part B: engineering*, 35(2), 185-189, 2004.
- [35] M. Ltifi, A. Guefrech, P. Mounanga and A. Khelidj. “Experimental study of the effect of addition of nano-silica on the behaviour of cement mortars.” *Procedia engineering*, 10(0), 900-905, 2011.
- [36] S. Haruehansapong, T. Pulngern and S. Chucheeepsakul. “Effect of the particle size of nanosilica on the compressive strength and the optimum replacement content of cement mortar containing nano-SiO₂.” *Construction and Building Materials*, 50, 471-477, 2014.
- [37] S. Dong, S. Yu, L. Chen, Q. Zhuo, F. Wu, L. Xie and L. Liu. “Comparative study on the effects of five nano-metallic oxide particles on the long-term mechanical property and durability of cement mortar.” *Buildings*, 13(3), 619, 2023.
- [38] I. Klapiszewska, A. Parus, L. Ławniczak, T. Jesionowski, L. Klapiszewski and A. Ślosarczyk. “Production of antibacterial cement composites containing ZnO/lignin and ZnO–SiO₂/lignin hybrid admixtures.” *Cement and Concrete Composites*, 124, 104250., 2021.
- [39] F.M. Othman, A.A. Abdul-hamead and N.A. Hmeed. “Fabrication of Advanced Cement Mortar for Building Anti-Bacterial Applications.” *Al-Khwarizmi Engineering Journal*, 15(1), 89-96, 2019.

- [40] M.Z. Guo, T.C. Ling and C.S. Poon. “Nano-TiO₂-based architectural mortar for NO removal and bacteria inactivation: Influence of coating and weathering conditions.” *Cement and Concrete Composites*, 36, 101-108, 2013.
- [41] EN 196-1:2016; “Methods of Testing Cement—Part 1: Determination of Strength.” *European Commiteefor Standardization: Brussels*, Belgium, 2016.
- [42] J. Higl, D. Hinder, C. Rathgeber, B. Ramming and M. Lindén. “Detailed in situ ATR-FTIR spectroscopy study of the early stages of CSH formation during hydration of monoclinic C₃S.” *Cement and Concrete Research*, 142, 106367, 2021.
- [43] C. Ng, U.J. Alengaram, L.S. Wong, K.H. Mo, M.Z. Jumaat, and S. Ramesh. “A review on microstructural study and compressive strength of geopolymer mortar, paste and concrete.” *Construction and Building Materials*, 186, 550-576, 2018.
- [44] M. Chi, R. Huang. “Effect of Circulating Fluidized Bed Combustion Ash on the Properties of Roller Compacted Concrete.” *Cement and Concrete Composites*, 45, 148–156, 2014.
- [45] H.F. Taylor. *Cement chemistry*, 2, 459. London: Thomas Telford., 1997.

ELEKTRONİK KAYNAKLAR

- [URL-1] Steward, Karen. “Gram pozitif ve gram negatif” (Yayın Tarihi: 21 Ağustos 2019) Erişim 12 Nisan 2024.
<https://www.technologynetworks.com/immunology/articles/gram-positive-vs-gram-negative-323007>
- [URL-2] Erişim 01 Nisan 2024. <https://www.sakrete.com/blog/post/the-difference-between-mortar-and-cement/>
- [URL-3] Erişim: 13 Mart 2024.
https://www.turkcimento.org.tr/tr/cimento_nerelerde_kullanilir_
- [URL-4] Yeğinoğlu, Asım. “Çimentoda Yeni Standartlar Ve Mineral Katkılar”. *TMH - Türkiye Mühendislik Haberleri sayı 426 - 2003/4*. Erişim: 05 Nisan 2024. <https://www.imo.org.tr/Eklenti/1382,cimentoda-yeni-standardlar-ve-mineral-katkilarpdf.pdf?0>

[URL-5] Şimşek, Osman. “Agrega çeşitleri nelerdir?” Yapı Malzemesi 2. Erişim 26 Mart 2024. <https://www.sanalsantiye.com/agrega-cesitleri-nelerdir-agrega-siniflandirmalari>

[URL-6] Erişim 03 Nisan 2024
<https://www.sciencedirect.com/topics/engineering/brunauer-emmett-teller-method>



ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı : Yılmaz ÖLPER

Yabancı Dili : İngilizce

ÖĞRENİM DURUMU

Derece	Alan	Okul/Üniversite	Mezuniyet Yılı
Y. Lisans	İnşaat Mühendisliği	Düzce Üniversitesi	2024
Lisans	İnşaat Mühendisliği	Düzce Üniversitesi	2019
Lisans	Yapı Öğretmenliği	Abant İzzet Baysal Üniversitesi	2004

YAYINLAR

- L.O. UĞUR, Y. SARAR, Y. ÖLPER, “Analitik Hiyerarşi Prosesi (Ahp) İle Uluslararası Yapım İş Yapan Bir Firma İçin Hukuk Müşaviri Firma Seçimi” 2019.
- B. POYRAZ, Y. ÖLPER “Metal Oksit Bazlı Çimento Harcı Üretimi ve Karakterizasyonu” 20. Uluslararası Bilimsel Araştırmalar Kongresi, 2024.