

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

MİMARİ RESTORASYONDA NANOTEKNOLOJİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Şelale Elçin SUNGUR

Mimarlık Anabilim Dalı

Restorasyon Programı

MAYIS 2016

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

MİMARİ RESTORASYONDA NANOTEKNOLOJİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**Şelale Elçin SUNGUR
(502131216)**

Mimarlık Anabilim Dalı

Restorasyon Programı

**Tez Danışmanı: Doç. Dr. Deniz MAZLUM
Eş Danışman: Prof. Dr. Levent TRABZON**

MAYIS 2016

İTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü'nün 502131216 numaralı Yüksek Lisans Öğrencisi Şelale Elçin SUNGUR, ilgili yönetmeliklerin belirlediği gerekli tüm şartları yerine getirdikten sonra hazırladığı “MİMARİ RESTORASYONDA NANOTEKNOLOJİ” başlıklı tezini aşağıda imzaları olan jüri önünde başarı ile sunmuştur.

Tez Danışmanı : **Doç. Dr. Deniz MAZLUM**
İstanbul Teknik Üniversitesi

Eş Danışman : **Prof.Dr. Levent TRABZON**
İstanbul Teknik Üniversitesi

Jüri Üyeleri : **Prof. Dr. Kemal Kutgün EYÜPGİLLER**
İstanbul Teknik Üniversitesi

Prof. Dr. Ömür BARKUL
Yıldız Teknik Üniversitesi

Doç. Dr.Zeliha Hale TOKAY
Mimar Sinan Güzel Sanatlar Üniversitesi
(MSGSÜ)

Teslim Tarihi : **02 Mayıs 2016**
Savunma Tarihi : **07 Haziran 2016**



Dresden - Freiberg ' de Prof Dr Gerald Ziegenbalg ' in araştırma laboratuvarlarında tez çalışmalarımı yaptığım sırada ani bir kalp krizi sonrası 03.03.2016 tarihinde kaybettiğim babama,



**İTÜ 1960 1961 dönemi - Elektrik Yüksek Mühendisi
Elektrik Makina Kürsüsü öğretim üyesi
Elektrik'te Tahrik ve Yüksek Gerilim Dersi hocası
Gurur Duyduğum ; Canım babam , Coşkun Sungur 'a**

(19.05.1938 - 03.03.201∞)

Babacım SENİ ÇOK SEVİYORUM, sadece sana...



ÖNSÖZ

“Mimari Restorasyonda Nanoteknoloji” başlıklı yüksek lisans tezimi Türkiye’de nanoteknolojinin tarihi yapıların korunması ve restorasyonu alanında kullanımının başlangıcını oluşturabilmesi ve bu alanda bir öncü olması adına araştırma konusu olarak seçilmiştir.

Avrupa’da özellikle Almanya ve İtalya’daki uygulamaların ne denli başarılı sonuçlar verdiği düşünüldüğünde Türkiye’de de bu alanın tanınması ve geliştirilmesi yönünde bir öncü olmak adına çok kapsamlı bir literatür araştırması ve ardından uzun süreli detaylı laboratuvar çalışmaları ile koordine edilen tezimin deneysel çalışmalarının önemli bir kısmı Almanya Dresden’de Bergakademie Freiberg Teknik Üniversitesi’nden Prof Dr Gerald Ziegenbalg ‘in araştırma laboratuvarlarında gerçekleştirilmiştir.

Bu çalışma kapsamında Türkiye’de yapılan laboratuvar çalışmaları için kullanılan kimyasal malzemelerin büyük bir çoğunluğu Türkiye stoklarında bulunmadığından dolayı; yurtdışından sipariş verilerek özel olarak getirtilmiştir. Projemiz **İTÜ BAP Bilimsel Araştırma Projelerine Destek** fonu kapsamında desteklenmiştir. Ayrıca bu tez çalışması ile **TÜBİTAK 2210-C Öncelikli Alanlara Yönelik Yüksek Lisans** bursu almaya hak kazanılmıştır.

Tez çalışmamda emeği geçen, öncelikle bu konuyu seçmenin ve bu konu üzerine çalışmanın ne denli zor olduğunu en baştan öngördüğümüz halde, bana olan inançları ve bu konuyu seçmeye beni teşvik etmeleri ile hayatım boyunca bana olan desteklerini hiç esirgemeyen **canım annem** ve Dresden Freiberg’deki tez çalışmalarım sırasında kaybettiğim **herşeyim babama**, çocukluğumdan beri ben uyumadan uyumayan, ben gece geç saatlere kadar çalışırken beni hep destekleyen ve çalışmanın bitiminde beni her gece öperek uyutan, beni büyüten, onu kaybettiğimiz 10.yılında **meleğim anneanneme**,

Bana bunca yıldır verdiği emek, bu tez konusunu seçmemdeki olağanüstü desteği ve çalışmalarımız sırasındaki tüm yardımları için danışman hocam **Doç Dr Deniz MAZLUM’a**, tezimi benim kadar sahiplenen, benim gibi heyecan duyan ve başarımda çok büyük emeği olan, nanoteknoloji alanında Türkiye’de en değerli gördüğüm İTÜ Nanobilim ve Nanomühendislik Bölümü öğretim üyesi eş danışman hocam **Prof Dr Levent TRABZON’a**, Dresden’de babamı kaybettiğim gece ve sonrasında benimle birlikte ağlayan ve orada olduğum bütün süre boyunca bana adeta ikinci bir baba gibi davranan çok sevdiğim değerli hocam **Prof Dr Gerald ZIEGENBALG ve değerli ailesine**, emailler ve yazışmalarımız vasıtasıyla sanki yanımdaymışçasına desteğini bizden esirgemeyen İtalya Politecnico di Milano Üniversitesi Koruma ve Restorasyon öğretim üyesi **Prof Dr Andrea CANZIANI’ye**, yaptığımız skype görüşmeleri ve emailler ile bu konuda Almanya’da yapılan çalışmaları ve teknikleri bize anlatarak verdiği eğitimlerle yolumuzu açan **Prof. Dr. Christopher HERM ve Prof. Dr. Thomas DANZL’a**, onlarca email ile desteğini hiç esirgemeyen bir çok kez fikrine başvurduğumuz

Restorasyon Uzmanı **Dr. Arnulf DAEHNE‘ ye ve Prof. Dr. Ing. Olaf JACOBS’a**, bütün yeni doğal taş numunelerimizi bize sponsor olarak ücretsiz temin etmemizi sağlayan, Hadımköy fabrikasını günlerce bizim için kapatarak taş kesimlerinin uygun ölçülerde yapılması için çalışanlarını bize seferber eden, ayrıca babamı kaybetmemin akabinde kendisi ve eşiyle birlikte cenazeye gelerek tüm gün boyunca ve günler sonrasında bile annemi ve beni hiç yalnız bırakmayan **Kemal Barshan’a**, her sorumuza sabır ve içtenlikle cevap veren, perşembe günleri KUDEB’de yaptığımız toplantılarda bizi en doğru şekilde yönlendiren, deneyimi ve sevgisiyle her daim desteği için değerli hocam **Prof. Dr. Ahmet GÜLEÇ’e**, taş kesimi sırasındaki tüm gayretleri ve destekleri için Mimar Sinan Güzel Sanatlar Üniversitesi Heykel Bölümü öğretim üyelerine, deneysel çalışmalarımızın en önemli basamaklarından birini oluşturan nano-tedavi sonrası karbonatlaşma prosesi için test kabinlerini kullanmamıza izin veren ve bizimle gece geç vakitlere kadar ve haftasonları dahil çalışan, İTÜ Denizcilik Fakültesi öğretim üyesi **Yard. Doç. Dr Münip BAŞ ve değerli ekibine**, İTÜ Ayazağa Kampüsü Nanobilim ve Nanomühendislik Anabilim Dalı Nanoteknoloji Laboratuvarları’ndaki SEM taramalı elektron mikroskobu çalışmalarımız sırasındaki emeği ve yardımları için arkadaşım Makina Mühendisi **Araşt. Gör. Muhammed BEKİN’e**, İTÜ Gümüşsuyu Kampüsü’nde laboratuvarında çalışırken sabahladığımız onca gece bütün desteği ve yardımları için arkadaşlarım Makina Yüksek Mühendisi **Jaber SALAMAT ve Ali Can İŞBİR’e**, laboratuvar çalışmalarımız sırasında odasını bizimle paylaşan ve 3 nokta eğilme testleri için beni eğiten İTÜ Makina Mühendisliği Bölümü **Araşt. Gör. Safa BODUR’a** ve İTÜ Kimya Metalurji Fakültesi’nden **Araşt. Gör. Faiz MUHAFFEL’e** sonsuz teşekkürler.

2 Mayıs 2016

Şelale Elçin SUNGUR
Kimya Mühendisi & Mimar

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖNSÖZ	vii
İÇİNDEKİLER	ix
KISALTMALAR	xi
ÇİZELGE LİSTESİ.....	xiv
SEMBOLLER.....	xiii
ŞEKİL LİSTESİ.....	xvi
ÖZET	xxii
SUMMARY	xxvii
1. GİRİŞ	1
1.1 Tezin Amacı, Kapsamı ve Niteliği	3
1.2 Literatür Araştırması	11
1.3 Hipotez.....	21
2. NANOTEKNOLOJİNİN TANIMLANMASI.....	23
2.1 Nanoteknoloji Nedir ?	23
2.2 Nanoteknolojinin Uygulama Alanları Nelerdir ?	25
3. NANOTEKNOLOJİNİN MİMARİ KORUMA ALANINDAKİ KULLANIMI	33
3.1 Nanoteknolojinin Mimari Yapıların Taş Koruma ve Sağlamaştırma Çalışmaları Üzerine Kullanımı.....	33
3.2 Nanoteknolojinin Mimari Yapıların Harç Koruma ve Sağlamaştırma Çalışmaları Üzerine Kullanımı.....	45
3.3 Nanoteknolojinin Mimari Koruma Alanındaki Diğer Uygulamaları	45
4. LABORATUVAR ÇALIŞMALARI İÇİN NUMUNE ALINAN TARİHİ YAPI HAKKINDA BİLGİ.....	51
5. NANOTEKNOLOJİNİN MİMARİ YAPILARIN MALZEME SAĞLAMLAŞTIRMA UYGULAMALARI ÜZERİNE DENEYSEL ÇALIŞMALAR	61
5.1 Karakterizasyon.....	62
5.2 Malzeme Geliştirme	93
5.3 Uygulama	101
6. SONUÇ VE ÖNERİLER	125
6.1 Deney Verilerinin Değerlendirilmesi	125
6.2 Türkiye’de İleride Yapılacak Yeni Restorasyon Çalışmaları İçin Öneriler	151
KAYNAKLAR	154
EKLER	156
ÖZGEÇMİŞ	158

KISALTMALAR

CNT	: Karbon nanotüp
SEM	: Scanning Electron Microscope – Taramalı Elektron Mikroskobu
TEM	: Transmission Electron Microscope
XRD	: X –ray powder diffraction
EDX	: Energy Dispersive X-ray
Disp.	: Displacement
Ort.	: Ortam
F	: Formül
Ref	: Referans
Konst.	: Konsantrasyon



SEMBOLLER

- R_{tf}** : eğilme mukavemeti, megapaskal;
 F : maksimum kuvvet, kırma kuvveti, newton;
 l : silindirik destekler arası uzaklık, milimetre;
 b : numunenin kırma yüzeyinin genişliği, milimetre;
 h : numunenin kırma yüzeyinin kalınlığı, milimetre;
 L : numunenin toplam uzunluğu, milimetre.



ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 2.1 : Nano-düzeyde boyutlar.....	23
Çizelge 2.2 : TÜBİTAK MAM tarafından hazırlanan tabloda nanoteknolojinin uygulama alanları ve ticari olarak satılan nanoteknoloji ürünleri	26
Çizelge 2.3 :TÜBİTAK MAM tarafından hazırlanan tabloda nanoteknoloji uygulama alanları.....	27
Çizelge 2.4 : Nanoteknoloji ile ilgili bilimsel / teknik disiplinler.	29
Çizelge 2.5 : TÜBİTAK MAM tarafından hazırlanan tabloda nanoteknoloji düzeyinde karmaşıklık alanına göre sınıflama.	31
Çizelge 2.6 : Nanoteknoloji ve Nanoyapılı Malzemeler.	32
Çizelge 5.2.1 : CNT karbon nanotüplerin dispersiyonları şeklinde hazırlanan nanoformülasyonlar.....	96
Çizelge 5.2.2 : CNT ve Ca(OH) ₂ nanopartiküllerinin birarada kullanıldığı dispersiyonlar.	97
Çizelge 5.2.3 : Epoksi Reçine bazlı Konsolidasyon Formülasyonları.....	100
Çizelge 5.3.1 : Fenolftalein testi sonuçlarının nanoformülasyon bileşimleri ile ilişkisinin irdelenmesi.	105
Çizelge 5.3.2 : 3 nokta eğilme testi sonuçlarının işlem görmemiş saf Barshan doğal taş numunelerine uygulanması ve sonuçları.	113
Çizelge 5.3.3 : 3 nokta eğilme testi sonuçlarının nanoformülasyon bileşimleri ile ilişkisinin irdelenmesi.	114
Çizelge 5.3.4 : 3 nokta eğilme testi sonuçlarının sadece CNT formülasyonları ile ilişkisinin irdelenmesi.	125
Çizelge 5.3.5 : 3 nokta eğilme testi sonuçlarının epoksi reçine formülasyonları ile ilişkisinin irdelenmesi.	118
Çizelge 5.3.6 : 3 Epoksi reçine formülasyonlarının CNT yoğunluğu sıralaması ve 3 Nokta Eğilme Testinde elde edilen Max Stress Max Force değerleri ile ilişkisi.....	118
Çizelge 6.1 : Uygulama Öncesi ve Uygulama Sonrası Değişimlerden Örnekler Max Stress, Max Force ve Max Strain.	127
Çizelge 6.2 : Uygulama Öncesi ve Uygulama Sonrası Değişimlerden Örnekler Max Stress, Max Force ve Max Strain.	128

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 1.1 : (a) Uygulama yüzeyine dik olarak kesilmiş bir ahşap numunedeki enine kesit SEM Analizi (b ve c) Uygulama sonrası ahşap yapı duvarlarında kümelenme.....	5
Şekil 1.2 : SEM Analizi (a) uygulama öncesi (b) nano-uygulama sonrası malzeme yüzeyi (c) tipik kesit üzerinde tedavinin penetrasyon derinliğinin gösterimi	6
Şekil 1.3 : Varşova’da St.Joseph Kilisesi’nde “Heiliger Augustinus” Restorasyonu_ sp. Z. o. o. , Torun.....	6
Şekil 1.4 : Varşova’da St.Joseph Kilisesi’nden “Heiliger Augustinus”_ Restorasyonu sp. Z. o. o. , Torun	7
Şekil 1.5 : SEM ve EDX analizi sonuçları.....	14
Şekil 1.6 : Kapilarite ile yükselme etkisinin uygulama öncesi ve uygulama sonrası durum için değerlendirilmesi , (a) Gallina doğal taşı, (b) Alberese Doğal Taşı düz çizgi : uygulama öncesi durum, kesikli çizgi : uygulama sonrası durum.....	15
Şekil 1.7 : Çalışma sonrası değerlendirme amacıyla zayıf dolomitik kireç harcı üzerinde yapılan 3 nokta kırma testleri sonuçları,.....	18
Şekil 1.8 : Çalışma sonrası değerlendirme amacıyla zayıf alçıtaşı kireç harcı üzerinde yapılan 3 nokta kırma testlerisuçları.....	19
Şekil 1.9 : Mikron boyutunda Ca(OH) ₂ içeren nanosolüsyon, nano boyutta Ca(OH) ₂ içeren nanosolüsyon ve ek dolgu maddeleri ile birleştirilerek geliştirilen farklı nanoharçlar ile elde edilen sonuç “a” ile temsil edilen klasik harçlar ilekarşılaştırılması	20
Şekil 2.1 : Lycurgus Kupası, erken dönem Nanoteknoloji örneği.....	24
Şekil 3.1 : a) Bir grup nanokireç partikülünün TEM analizi , b) A partikülünün elektron difraksiyon görüntüsü, c ve d) A nanopartikülünün 2 farklı kristalin düzlemde elde edilmiş karanlık alan görüntüsü.....	37
Şekil 3.2 : a) küçük tek bir nanopartikülün (A’) TEM elektron mikroskobu görüntüsü, b) A’ nanopartikülünün elektron difraksiyon görüntüsü, c)A’ nanopartikülünün karanlık alan görüntüsü.....	37
Şekil 3.3 : 15mg/ml konsantrasyonunda su bazlı nanokireç süspansiyonunun XRD analizi	38
Şekil 3.4 :Uygun solvent olarak organik solvent kullanılmış nanokireç partiküllerinin XRD analizi.....	38
Şekil 3.5 : Pietra Serena taş numunesi ile çalışılmış SEM analizi sonuçları, a) penetrasyon derinliği , b) tedavi sonrası tanecik yüzeyinde adhezyon gücü.....	39
Şekil 3.6 : Nanotedavi uygulaması öncesi ve sonrası kapilarite etkisinin karşılaştırılması; (capillarity curves) dolu çizgi=uygulama öncesi kapilarite, kesikli çizgi=uygulama sonrası kapilarite.....	40
Şekil 3.7 : Nanotedavi uygulaması öncesi ve sonrası su emme etkisinin karşılaştırılması; (imbibition curves) dolu çizgi: uygulama öncesi	

kapilarite su emme, kesikli çizgi: uygulama sonrası kapilarite su emme.....	41
Şekil 3.8 : (Üst satır) İtalya Milano’da Ca’Granda Binası, üst sağ resimde restorasyon alanı gösterilmektedir. Alt satırda Ca’Granda binasındaki bozulmalara nanopartiküllerin uygulanışı, solda uygulama öncesi durumu, sağda fırçalama ile uygulama tekniği, (Copyright 2013 , Elsevier)	42
Şekil 3.9 : Diollerde homojen faz reaksiyonu sonucu elde edilmiş altıgen ve küre şekilli kalsiyum hidroksit nanopartiküllerinin TEM analizi Copyright 2001 American Chemical Society.....	43
Şekil 3.10 : Yüzey - hacim oranı değişimi ve nano boyutun reaktivite mantığı, toplam hacim sabit kalırken yüzey hacim – oranı artışı	47
Şekil 3.11 : Klasik geleneksel duvar bezemesinin çözümlemesi.....	47
Şekil 3.12 : Nano- temizleme yöntemleri , yağ – su mikroemülsiyonu şeması Nano boyutta konsolidant olarak görev alan miseller sürekli bir su ortamı içerisinde dispersiyon durumundadır.....	48
Şekil 3.13 : a) Ca(OH) ₂ nanopartiküllerinin organik solventde dispersiyonu, akrilat kopolimerleri ile nanoyapıdaki Ca(OH) ₂ nanopartiküllerinin etkileşimi, American Chemical Society 2013, Ca(OH) ₂ nanopartiküllerinin SEM görüntüleri, The Royal Society of Chemistry c) Mg(OH) ₂ nanopartiküllerinin TEM analizi görüntüleri, American Chemical Society,2005.....	48
Şekil 3.14 : Meksika’nın Ixcaquixtla bölgesinde duvar bezemelerinde gözlemlenen tuz kristallenmesi etkisi ile oluşan mekanik gerilme ve kalsiyum karbonat kaynaklı korozyon.....	49
Şekil 3.15 : (solda) Hidrojen bağları kurarak, su ortamında Ca(OH) ₂ nanopartiküllerinin agregasyonu (sağda) Oluşan dispersiyonun stabilitesi gereği, 2-propanol absorpsiyonu ile yüz yüze yapışma engellenmiştir..	49
Şekil 3.16 : Floransa İtalya’da Santa Maria Novella Kilisesi İspanyol Yeşil Cloister (Chiostro Verde) Şapelinde 14.yüzyıldan kalma Andrea da Firenze ‘ye ait duvar bezemeleri, (Üstte) restorasyon öncesi bezeme üzerinde tozlanma ve pul pul ayrılma gözlenmiştir, (Altta) sağ tarafta Ca(OH) ₂ partiküllerinin dispersiyonlarının uygulanması sonucu restorasyon sonrası konsolidasyon gözlenmektedir. International Institute for Conservation of Historic and Artistic Works (IIC)	50
Şekil 4.1 : Bayezid Camisi Vaziyet Planı.....	53
Şekil 4.2 : Bayezid Camisi Planı	54
Şekil 4.3 : Bayezid Camisi Kesidi.....	55
Şekil 4.4 : Bayezid Camisi _ avludan alınan numunelerin yerlerinin gösterimi, Avlu Numune 1	56
Şekil 4.5 : Bayezid Camisi _ avludan alınan numunelerin yerlerinin gösterimi, Avlu Numune 2.	57
Şekil 4.6 : Bayezid Camisi _ Mihrap duvarından alınan numunelerin yerlerinin gösterimi, Mihrap Duvarı	58
Şekil 4.7 : Bayezid Camisi _ Kubbe ayağından alınan numunelerin yerlerinin gösterimi, Kubbe Ayağı.....	59
Şekil 4.8 : Bayezid Camisi numune alınan yerlerin plan ve kesit üzerinde gösterimi	60
Şekil 5.1.1 : SEM Elektron Mikroskobu analizleri İTÜ Maslak Kampüsü Nanoteknoloji Araştırma Merkezi iUnano ‘da sürdürülmüştür.	63

Şekil 5.1.2 : Sağ 1 kubbe ayağında tespit edilen, basınç etkisi kaynaklı kırık ve derin çatlaklar . (numune no 1)	63
Şekil 5.1.3 : Sağ 1 kubbe ayağında tespit edilen, basınç etkisi kaynaklı kırık ve derin çatlaklar, yapı morfolojisi . (numune no 1)	64
Şekil 5.1.4 : Sol 1 Kubbe ayağından alınan numunelerin SEM elektron mikroskobu analizi sonucu yapısında tespit edilen, basınç kaynaklı hasarlar ve kırılmalar, yapı morfolojisi (Bayezid Camisi plan ve kesit üzerindeki gösterimlerde numune no 3)	65
Şekil 5.1.5 : Sol 2 Kubbe ayağından alınan numunelerin SEM elektron mikroskobu analizi sonucu yapısında tespit edilen, basınç kaynaklı hasarlar ve kırılmalar, yapı morfolojisi (Bayezid Camisi plan ve kesit üzerindeki gösterimlerde numune no 2)	66
Şekil 5.1.6 : Mihrap duvarından alınan numunelerin SEM elektron mikroskobu analizi sonucu yapısında tespit edilen, stabilitenin azalması ve dağılma kaynaklı hasarlar; yüzeyden pul pul dökülme, kopma , yapı morfolojisi (Bayezid Camisi plan ve kesit üzerindeki gösterimlerde numune no 4)	67
Şekil 5.1.7 : Sol 1 Kubbe ayağı floresan mikroskobu analizinde tespit edilen yapı malzemesi üzerinde yoğun kirlenme faktörü olduğu ve yapı gözeneklerinin tuzlanma etkisi altında tıkanmış olduğudur.....	68
Şekil 5.1.8 : Sol 1 Kubbe ayağı floresan mikroskobu analizinde tespit edilen yapı malzemesi üzerinde yoğun kirlenme faktörü olduğu ve yapı gözeneklerinin tuzlanma etkisi altında tıkanmış olduğunun gözlemlendiği oluşumlar.....	69
Şekil 5.1.9: Sol 2 Kubbe ayağından alınan numune floresan mikroskobu analizi ve yapıda gözlemlenen tuzlanma etkisi altında gözeneklerin tıkanması ve bozulma faktörleri.....	70
Şekil 5.1.10: Temizleme işlemi öncesi Bayezid Camisi'nden alınan numunelerden örnekler.....	71
Şekil 5.1.11: Temizleme işlemi öncesi avlu 1 – 2 – 3 - 4 nolu numuneleri	72
Şekil 5.1.12: Numunelerin steril ortamda temizlenmesi _1	73
Şekil 5.1.13 : Numunelerin steril ortamda temizlenmesi _2.	73
Şekil 5.1.14: Numunelerin steril ortamda temizlenmesi _3	74
Şekil 5.1.15 : Numunelerin steril ortamda temizlenmesi _4.	74
Şekil 5.1.16 : Temizleme işlemi öncesi Sol 1 kubbe ayağı numuneleri.	75
Şekil 5.1.17 : Sol 1 Kubbe ayağı numunelerinin uygun solvent ve saf su ile temizlenmesi ve nanoformülasyonların emdirileceği gözeneklerin açılmaya çalışılması.....	76
Şekil 5.1.18 : Sol 1 kubbe, sağ 1 kubbe ve mihrap duvarı numunelerinin hazırlanması.	77
Şekil 5.1.19: Sağ 1, sol1, sol2 kubbe ayağı ve mihrap duvarı numuneleri temizleme sonrası görünümü.....	78
Şekil 5.1.20 : Temizlenen numunelerin Almanya Dresden'de yapılacak deneylere hazırlanması için steril numune torbalarına alınması ve alındığı yere göre numaralandırılması.....	78
Şekil 5.1.21 : Bayezid Camisi numunelerinin EDX analizi sonuçları _1.....	79
Şekil 5.1.22 : Bayezid Camisi Kubbe Ayağı Numuneleri EDX Analizi.	80
Şekil 5.1.23 : Numuneler üzerinde gözeneklilik ve partikül boyutu analizi – Almanya Dresden.	81

Şekil 5.1.24 : Temizleme işlemi sonrası steril numune torbalarına alınan ve penetrasyon amacıyla gözenek boyutu ve nanoformülasyonların partikül boyutu uyumu testleri için hazırlanan numuneler	82
Şekil 5.1.25 : Gözenek boyutu ve yapı içindeki kırık ve çatlakların nanoformülasyonlarla tedavisi öncesi tespit çalışmaları –	82
Şekil 5.1.26 : Avlu duvarından alınan 5 nolu numunenin hasar analizi ve penetrasyon boşlukları _ 1.	83
Şekil 5.1.27 : Avlu duvarından alınan 5 nolu numunenin hasar analizi ve penetrasyon boşlukları _ 2.	83
Şekil 5.1.28 : Avlu duvarından alınan 5 nolu numunenin hasar analizi ve penetrasyon boşlukları _ 3.	84
Şekil 5.1.29 : Avlu duvarından alınan 5 nolu numunenin hasar analizi ve penetrasyon boşlukları _ 4.	84
Şekil 5.1.30 : Avlu duvarından alınan 5 nolu numunenin hasar analizi ve penetrasyon boşlukları _ 5.	85
Şekil 5.1.31 : Avlu duvarından alınan 5 nolu numunenin hasar analizi ve penetrasyon boşlukları _ 6.	85
Şekil 5.1.32 : Avlu duvarından alınan 5 nolu numunenin hasar analizi ve penetrasyon boşlukları _ 7.	86
Şekil 5.1.33 : Avlu duvarından alınan 5 nolu numunenin hasar analizi ve penetrasyon boşlukları _ 8.	86
Şekil 5.1.34 : Avlu duvarından alınan 6 nolu numunenin hasar analizi ve penetrasyon boşlukları _ 9	87
Şekil 5.1.35 : Avlu duvarından alınan 6 nolu numunenin hasar analizi ve penetrasyon boşlukları _ 10.	87
Şekil 5.1.36 : Avlu duvarından alınan 6 nolu numunenin hasar analizi ve penetrasyon boşlukları _ 11.	88
Şekil 5.1.37 : ÇÖZ2 CNT2 nanoformülasyonunun floresan mikroskobu analizi _1.	89
Şekil 5.1.38 : ÇÖZ2 CNT2 nanoformülasyonunun floresan mikroskobu analizi _2.	90
Şekil 5.1.39 : ÇÖZ3 CNT3 nanoformülasyonunun floresan mikroskobu analizi _1.	90
Şekil 5.1.40 : ÇÖZ3 CNT3 nanoformülasyonunun floresan mikroskobu analizi _2.	91
Şekil 5.1.41 : ÇÖZ3 CNT3 nanoformülasyonunun floresan mikroskobu analizi _3.	91
Şekil 5.1.42 : ÇÖZ4 CNT4 nanoformülasyonunun floresan mikroskobu analizi _1.	92
Şekil 5.1.43 : ÇÖZ4 CNT4 nanoformülasyonunun floresan mikroskobu analizi _2.	92
Şekil 5.2.1 : Nanoteknoloji laboratuvarları çalışma koşulları ve sterilizasyon.	95
Şekil 5.2.2 : Aktivasyon işlemi sonrası CNT dispersiyonu	95
Şekil 5.3.1 : Sol1 ve Sol 2 kubbe ayağı numunelerine penetrasyon uygulaması. ..	101
Şekil 5.3.2 : Nanoformülasyonların kubbe ayağı numuneleri üzerine uygulanması.	102
Şekil 5.3.3 : Nanoformülasyonların avlu duvarı numuneleri üzerine uygulanması.	102
Şekil 5.3.4 : İTÜ Tuzla Denizcilik Fakültesi’nde penetrasyon sonrası karbonatlaşma prosesi için numunelerin test kabinine alınması _1.	103

Şekil 5.3.5 :	İTÜ Tuzla Denizcilik Fakültesi'nde penetrasyon sonrası karbonatlaşma prosesi için numunelerin test kabinine alınması _2.	104
Şekil 5.3.6 :	İTÜ Tuzla Denizcilik Fakültesi'nde penetrasyon sonrası karbonatlaşma prosenin kontrolü için fenolftalein testi ile nanotedavinin değerlendirilmesi _2.	108
Şekil 5.3.7 :	İTÜ Tuzla Denizcilik Fakültesi'nde penetrasyon sonrası karbonatlaşma prosenin kontrolü için fenolftalein testi ile nanotedavinin değerlendirilmesi _3.	109
Şekil 5.3.8 :	İTÜ Tuzla Denizcilik Fakültesi'nde penetrasyon sonrası karbonatlaşma prosenin kontrolü için fenolftalein testi ile nanotedavinin değerlendirilmesi _Bayezid Camisi kubbe ayağı numunesi.	110
Şekil 5.3.9 :	İTÜ Tuzla Denizcilik Fakültesi'nde penetrasyon sonrası karbonatlaşma prosenin kontrolü için fenolftalein testi ile nanotedavinin değerlendirilmesi _Bayezid Camisi numuneleri..	111
Şekil 5.3.10 :	İTÜ Tuzla Denizcilik Fakültesi'nde penetrasyon sonrası karbonatlaşma prosenin kontrolü için yapılan fenolftalein testi sonrası test kabinine geri alınan numuneler, fenolftalein testi numunelerin karbonatlaşma prosesi boyunca belirli zaman aralıkları ile periyodik olarak yapılmıştır.	112
Şekil 5.3.11:	Epoksi reçinenin saf halde ve CNT kombinasyonları ile birlikte uygulandığı numuneler..	120
Şekil 5.3.12 :	Epoksi reçinenin CNT kombinasyonları ile birlikte uygulandığı numunedeki yüzey hasarları ve kabuklanmalar.	121
Şekil 5.3.13 :	Epoksi reçine uygulaması sonucu iç yapısı zarar görmüş numuneler.....	122
Şekil 5.3.14 :	İTÜ Gümüşsuyu Kampüsü Makina Mühendisliği Bölümü Mekanik Deneyler Laboratuvarı'nda yapılan 3 nokta eğilme mukavemeti testleri 140 numunenin her biri için tek tek çalışılmıştır. Testler tam gün çalışma ile yaklaşık 1 hafta sürmüştür..	123
Şekil 5.3.15 :	3 nokta eğilme mukavemeti testleri, numune detayı.	123
Şekil 6.1 :	F20 formülasyonu 3 nokta eğilme mukavemeti testi sonuçları.	126
Şekil 6.2 :	Avlu duvarı numunesinde nano- tedavi sonrasında yapıda nanotedavi öncesinde mevcut olan bütün kırık ve çatlakların nanopartiküllerle doldurulduğu ve karbonatlaşma prosesi sonrasında kemikleşerek yapıya mukavemet kazandırdığı görülmektedir..	143
Şekil 6.3 :	Sol 1 kubbe ayağı numunesi F22 nanoformülasyonu ile tedavi sonrası yapıda nanotedavi öncesinde mevcut olan bütün kırık ve çatlakların nanopartiküllerle doldurulduğu ve karbonatlaşma prosesi sonrasında kemikleşerek yapıya mukavemet kazandırdığı görülmektedir..	144
Şekil 6.4 :	F22 nanoformülasyonunun Sol 2 kubbe ayağı numunesine uygulanması sonrası, yapıda nanotedavi öncesinde mevcut olan bütün kırık ve çatlakların nanopartiküllerle doldurulduğu ve karbonatlaşma prosesi sonrasında kemikleşerek yapıya mukavemet kazandırdığı görülmektedir. Nanopartiküller yapıya ağ gibi penetre olmuş yapı mukavemetini arttırmıştır..	145
Şekil 6.5 :	Nanoformülasyonun mihrap duvarı numunesine uygulanması sonrası inanılmaz bir değişim ve konsolidasyon etkisi gözlenmiştir. Yapıda nanotedavi öncesinde mevcut olan bütün pul pul dökülmeler, kırık ve çatlakların nanopartiküllerle ağ gibi sarılarak doldurulduğu ve karbonatlaşma prosesi sonrasında kemikleşerek yapıya mukavemet	

- kazandırdığı görülmektedir. Nanopartiküller yapıya ağ gibi penetre olmuş yapı mukavemetini arttırmıştır.146
- Şekil 6.6 :** Nanoformülasyonun mihrap duvarı numunesine uygulanması sonrası gözlenen inanılmaz değişim, üstte nanotedavi öncesi ilk durum, altta nano-tedavi sonrası durum gözlenmektedir. Nanotedavi uygulaması neredeyse dağılmış durumda olan yıpranmış mihrap duvarı üzerinde etkili bir konsolidasyon tedavisi oluşturmuştur ve yapı mukavemetini geri kazanmıştır.147
- Şekil 6.7 :** Nanoformülasyonun sol 1 kubbe ayağı numunesine uygulanması sonrası gözlenen inanılmaz değişim, nanotedavi uygulaması neredeyse dağılmış durumda olan ve derin kırık ve çatlakları olduğunu uygulama öncesi SEM analizlerinde tespit ettiğimiz yıpranmış kubbe ayağı üzerinde etkili bir konsolidasyon tedavisi oluşturmuştur ve yapı mukavemetini geri kazanmıştır..148
- Şekil 6.8 :** Nanoformülasyonun sol 1 kubbe ayağı numunesine uygulanması sonrası gözlenen inanılmaz değişim, detay analizi, 16000 x zoom, yapıya penetre olmuş Ca(OH) nanopartikülleri tek tek seçilebilmektedir. Nanotedavi uygulaması neredeyse dağılmış durumda olan ve derin kırık ve çatlakları olduğunu uygulama öncesi SEM analizlerinde tespit ettiğimiz yıpranmış kubbe ayağı üzerinde etkili bir konsolidasyon tedavisi oluşturmuştur ve yapı mukavemetini geri kazanmıştır..149
- Şekil 6.9 :** Nanoformülasyonun sol 2 kubbe ayağı numunesine uygulanması sonrası konsolidasyon etkisi. Nanotedavi öncesi kırık ve derin çatlakların yoğun olarak gözleendiği kubbe ayağı numunesinde nano tedavi sonrası tüm hasarlı kısımlar başarı ile onarılmıştır..150

MİMARİ RESTORASYONDA NANOTEKNOLOJİ

ÖZET

Mayıs 1964 tarihli Venedik Tüzüğü' nün 10. maddesinde belirtildiği üzere “Geleneksel tekniklerin yetersiz kaldığı yerlerde, koruma ve inşa için bilimsel verilerle ve deneylerle geçerliliği saptanmış herhangi çağdaş bir teknik kullanılarak anıt sağlamlaştırılabilir”. Bu ilke kapsamında “Mimari Restorasyonda Nanoteknoloji” başlıklı bu tezde amacım, bir kimya mühendisi ve bir mimar olarak; mühendislik ve mimarlık disiplinlerini birleştiren, günümüzde kullanılan en ileri teknolojik yöntem olarak nanoteknoloji uygulamalarının tarihi yapıların korunması ve restorasyonu alanındaki başarısını incelemek ve Dünya’da İngiltere’de ve özellikle de Almanya, İtalya ve İspanya’da geçtiğimiz 5 yıl içerisinde bilimsel çalışmaların odak noktası haline gelen, Avrupa Komisyonu projelerine konu olan, inovatif yöntemlerin tarihi kültür mirasının korunması ve restorasyonu alanında kullanılması tekniği için Türkiye’de bir öncü olacak bu tezle araştırılmaya başlanmasını sağlamaktır.

Aylar süren detaylı literatür araştırmalarında gözlemlendiği üzere, bu tedavi yönteminin başarısı SEM taramalı elektron mikroskobu analizlerindeki penetrasyon derinliği ve adhezyon kuvveti değerleri ölçümü ile bilimsel olarak kanıtlanabilmiştir. Ayrıca mukavemet artışı, deney standartları çerçevesinde, 3 nokta eğilme testleri ile ölçülerek nano-restorasyon tedavisinin yapı malzemesinin başlangıç mukavemet değerine oranla ne kadar bir yükselme sağladığı açıkça tespit edilebilir.

İTÜ Mimarlık Fakültesi Restorasyon Anabilim Dalı ve İTÜ Nanobilim ve Nanomühendislik Anabilim Dalı olarak disiplinlerarası çalışılan bu projede yapılan deneyler ve analizler; İTÜ Ayazağa Kampüsü Nanoteknoloji Araştırma Laboratuvarları: itü nano, MEMS laboratuvarları, İTÜ Gümüşsuyu Kampüsü Makina Fakültesi Mekanik Deneyler Laboratuvarları ve Prof. Dr. Gerald Ziegenbalg’dan alınan davet neticesinde Tübitak Seyahat Destek Bursu vasıtasıyla ve Sayın Prof Ziegenbalg’ın desteğiyle Almanya Dresden Freiberg “Prof Dr Gerald Ziegenbalg Conservation” laboratuvarlarında gerçekleştirilmiştir.

Yine bu tez kapsamında çalıştığımız konunun “Tübitak Araştırma Konuları: Öncelikli Alanlar” statüsünde yer alması sonucu yaptığımız başvuruda, çalışmalarımız “TÜBİTAK 2210 C Öncelikli Alanlara Yönelik Yurt İçi Yüksek Lisans Bursu” kazanmaya layık görülmüştür.

Projemiz ayrıca İTÜ BAP Bilimsel Araştırma Projelerini Destekleme fonu tarafından desteklenmiş, Rektörlük tarafından tarafımıza sağlanan bu maddi imkanlar ile Türkiye stoklarında ulaşamadığımız, ancak deneylerimizde kullanmamız gereken önemli kimyasallar yurtdışından tedarik edilmiştir.

Tez çalışması kapsamında küfeki doğal taş numuneleri üzerinde çalışılmış ve bu doğrultuda; Barshan Madencilik’den elde edilen yeni küfeki taşı numuneleri (2.tip

numuneler) ve Bayezid Camisi'nden Vakıflar Müdürlüğü'nün izni ile alınan ve 16.yüzyıla ait olduğu tahmin edilen eski taş numuneleri (1.tip numuneler) üzerine çalışmalar sürdürülerek aralarında bir kıyaslama yapılması amaçlanmıştır. Bayezid Camisi'nden alınan numuneler için Bayezid Camisi restorasyonu sırasında çürütülmüş taşların molozları içinden seçilen örneklerin yanısıra; kubbe ayağı, mihrap duvarı ve avlu duvarından elde edilen, yapıya hiç zarar vermeyecek hassasiyette davranılarak cımbız ile çok küçük ölçekte alınan numuneler özel olarak elde edilmiş ve ardından SEM ve EDX ile karakterizasyon testlerine tabi tutularak analiz edilmiştir.

Nanoteknolojik tedavi yöntemleri geliştirilmesi amacıyla literatürde ilk defa yapılan bu çalışma ile küfeki taşı kimyasal yapı bileşiminde yer alan kalsiyum ile onu tedavi etme yönünde kullanılacak olan kalsiyum bazlı nanopartiküller, mekanik mukavemet etkisinin artırılması yönünde rol oynayacağı öngörülen karbon nanotüplerle (CNT) kombinlenmiş, oluşan bu kompleks yapı 2.tip numuneler üzerinde uygulamaya tabi tutulmuş ve mekanik mukavemet etkisindeki değişim irdelenmiştir.

Ayrıca restorasyon uygulamalarında yaygın olarak kullanılan ancak yapı malzemesine verdiği zarar bilinen epoksi reçinenin CNT ile farklı konsantrasyonlarda kombinasyonları hazırlanmış, bunlar da yine 2.tip doğal küfeki numuneleri üzerine uygulanarak, nano bazlı tedavi ile karşılaştırma yapılabilmesi amaçlanmıştır.

Bu doğrultuda Bayezid Camisi'nden alınan numuneler öncelikle bozulma faktörlerinin ve yapı morfolojilerinin incelenmesi amacıyla SEM ve EDX analizlerine tabi tutulmuş ve ICOMOS'un 2003 tarihli "Mimari Mirasın Analizi Korunması ve Strüktürel Restorasyonu için İlkeler" metni 1.6.maddede yer aldığı üzere numuneler tıbbi bir inceleme yaparmışçasına bir araştırma sürecinin ardından tespit edilen bozulmalara özel nanoformülasyon önerileri geliştirilmesi ve bunların laboratuvar ortamında her bir numuneye ayrı ayrı uygulanması vasıtasıyla tez çalışması sürdürülmüştür. Yine aynı ICOMOS metni madde 3.10.'da yer aldığı üzere kullanılan nanoformülasyonların bileşimlerine karar verilirken daha önce literatürde en iyi sonuçların alındığı konusunda mütabık kalınmış olan küfeki yapı malzemesi ile uyumunun en iyi sağlanması gerekçesiyle Ca(OH)₂ tabanlı nanoformülasyonlar üzerine yoğunlaşmıştır.

Yapılan çalışmalarda nano-solüsyonların tedavi sırasında yapının ne denli içine işleyebildiğine dair elektron mikroskobu görüntüleri ele alınmış, penetrasyon derinliği ve adhezyon gücü etkileri nano-solüsyonların uygulamadaki başarısını ortaya koymuştur.

Restorasyon uygulamalarında kullanılan epoksi reçineler ile bu tez kapsamında malzeme geliştirme basamağında üretilen nano-formülasyonların başarısının, 3 Point Bending - 3 nokta eğilme testi kapsamında mukayese edilmesi amaçlanmıştır. 3 nokta eğilme testleri, Alman DIN EN 12372-1999 standartlarına bağlı kalınarak ve 2. tip yeni doğal taş numunelerinin bu deney standartlarına uygun boyutlarda kesilmesi ile hazırlanmıştır.

Bu tez kapsamında restorasyon malzemesi olarak yaygın kullanımı olan epoksi reçineler ile nanosolüsyonlar arasında bir karşılaştırma yapılması amaçlanmıştır.

Nanosolüsyonların yapının iç yüzeyine penetre olabilmesi ve yapı iç strüktüründe karbonatlaşma reaksiyonu vermesi sonucunda yapı içinde kemikleşmesi ve bu sayede yapıya mukavemet kazandırması üzerinde yapılan deneysel çalışmalar, epoksi reçine ile yapılan deneysel çalışmalar ile mukayese edilecektir. Bu aşamada kullanılan epoksi reçine saf halinin yanısıra 3 farklı şekilde modifiye edilmiştir, bu modifikasyonlar amacıyla epoksi reçine; düşük, orta ve yoğun konsantrasyon seviyesinde olmak üzere 3 farklı konsantrasyonda CNT karbon nanotüp ile kombinlenerek CNT – epoksi reçine kombinasyonları oluşturulmuştur.

Nanoformülasyonlar ile tedavi yöntemleri sonrasında F11 formülasyonu, işlem görmemiş hali 3 nokta eğilme mukavemeti testlerinde 2,6484 MPa max stress değeri olarak ölçülen dayanım kuvvetinin 11,0391 MPa değerine yükselmesini sağlamıştır. Ayrıca yine F11 formülasyonu ile elastisite değeri 3415,33 N/mm² değerine kadar yükseltilmiştir. Bu inanılmaz mukavemet artışı ve elastisite kazanımı nanopartiküllerin yapı içerisine tam olarak penetre olmasıyla ve ardından yapı bileşimine katılarak yapı bünyesinde karbonatlaşma reaksiyonu vermesiyle mümkün olmuştur. F11 formülasyonunda nano ve mikro nanopartiküller birarada kullanılmış ve etkin bir konsolidasyon sağlanmıştır. Bu tedavi yönteminin tarihi yapılarda özellikle mukavemetin artırılmasına ihtiyaç duyulan kubbe ayağı gibi önemli ölçüde yük taşıyan yerlerde kullanılması yapıların günümüz ileri teknolojilerinin el verdiği imkanlarla en doğru şekilde restore edilmiş olmasını sağlayacaktır.

Yapılan deneylerde epoksi reçine uygulaması sonuçları, piyasada mevcut olan en iyi kalite epoksi reçine seçilmiş olmasına rağmen, nanotedavi yöntemlerine nazaran çok daha başarısız sonuçlar vermiştir. Ayrıca epoksi reçine yapı bünyesine penetrasyon sonrası yapı malzemesinde geri dönüşü mümkün olmayan hasar, doku farklılaşması ve renk değişikliklerine neden olmuştur. Bütün bu testler Avrupa’da özellikle Almanya ve İtalya’da son yıllarda uygulamaları etkin olarak başlatılan nano formülasyonlarla restorasyon tedavilerinin şu an günümüzde uygulanabilecek ve tercih edilebilecek en doğru tedavi şekli olduğu gerçeğini ortaya çıkarmıştır.

F20 nolu formülasyon 3 nokta eğilme muavemeti testlerinde, koruma ve restorasyon açısından çok önemli olabilecek, önemli bir sonuç ortaya çıkarmıştır. F20 formülasyonu diğer tüm tedavilerden farklı olarak 3 nokta eğilme mukavemeti testi sırasında ani yük altında kırıldıktan sonra bile mukavemetini kaybetmeyerek tezin sonuçlar kısmındaki grafik üzerindeki gösterimde ikinci bir pik daha oluşturmayı başarmıştır. Bu formülasyonun tarihi yapıların deprem gibi ani yük altında etki edebilecek ve yapıya ani hasar verebilecek temel taşıyıcı noktalara uygulanması, deprem yükü altında bile yapının mukavemetini koruyarak yıkılmasının engellenmesi anlamına gelmektedir.

Ani yük altında kırılmanın gerçekleşmesinin ardından yapının durabilitesini, stabilitesini koruyabilmesi ve yeniden ikinci bir yüke bile belli ölçüde dayanabilmesi F20 nanoformülasyonu ile mümkün olmuştur. Bu senaryo adeta bir depremi anımsatır, ani büyük bir deprem sonrasında gelişen daha küçük sarsıntılar sırasında bile yapının konsolidasyon etkisinin korunması sağlanmıştır.

Nanoformülasyonlar ile tedavinin etkili sonuç verdiği bir başka önemli nokta ise yapı malzemesinin yük altında kırılmadan önce stabil kalabildiği süreyi uzatmak olmuştur. Deneyler sonucunda işlem görmemiş saf haldeki Barshan doğal taş

numunelerinin yük altında dayanım süresi sadece 27 saniye iken, F1 nanoformülasyonu ile bu sürenin 150 saniyeye kadar arttırıldığı tespit edilmiştir.

Nanoformülasyon kullanılarak uygulanan nano – restorasyon tekniği Avrupa’da son yıllarda hak ettiği değeri görmüş ve bu alanda Avrupa Komisyonu tarafından önemli projeler başlatılmıştır. Bu tez kapsamında ulaşılan başarılı sonuçlar bu tekniğin Türkiye’deki restorasyon uygulamalarında da başlatılabilmesi ve sürdürülebilmesi için cesaret vericidir.

Türkiye’de bundan sonra yapılacak olan anıtsal yapı restorasyonlarında bu tekniğin uygulanması, ülkemizin de artık Avrupa’da özellikle de Almanya ve İtalya’da kabul görmüş ve son yıllarda başarı ile uygulanan bu tekniğe yönelimin arttırılması, kısa süreli geçici çözümler değil, uzun süreli kalıcı gerçek çözümler üretilmesi yönünde önemli bir adımdır.

Özellikle anıtsal yapı uygulamalarında epoksi reçine uygulanmasına ve yapıya geri dönüşü mümkün olmayan kalıcı hasarlar verilmesine bir son verilmelidir. Bir kimya mühendisi ve bir mimar olarak dileğim tarihi kültür mirasımızın en doğru şekilde restorasyonu ve kalıcı konsolidasyon etkisinin kazandırılması amacıyla, yurtdışında gidip yerinde gördüğüm ve hayranlıkla izlediğim, tekniklerini anlamaya çalıştığım, öğrendiğim bu uygulamaların kendi ülkemizde de kabul görmesi ve en başarılı şekilde uygulanmasıdır.

Avrupa ülkelerinde artık anıtsal tarihi yapılar için en uygun tekniğin nano-restorasyon uygulaması olduğu Avrupa Komisyonu 7.çerçeve projeleri kapsamında çalışılmış önemli projeler ile kanıtlanmıştır. Dünya bu alana yönelirken, kendi ülkemizde de anıtsal yapıların buna değer olduğunun düşünülmesini ve bu bağlamda Vakıflar Müdürlüğü, Kültür Bakanlığı gibi ilgili mercilerin ülkemizin bu alana yönelimi için gerekli yardımları göstermelerini saygılarımla rica ederim.



NANOTECHNOLOGY IN ARCHITECTURAL RESTORATION

SUMMARY

The aim of this study is to examine nanotechnology applications for conservation and restoration of Cultural Heritage in 2 different ways;

- (1) Original stone samples from the 16th Century Ottoman Bayezid Mosque –which have been restored by Mimar Sinan in 1573.
- (2) the new limestone samples which will be applied on real site applications for the conservation and restoration projects in Istanbul.

Traditional techniques used in conservation and restoration of historical/preserved buildings could not be technically adequate to ensure a long-term (or permanent) solution for these destructive factors. The main idea must be to give strength to the building structural composition rather than only filling the gaps or have some make up for the destroyed facades of the cultural heritage. The long-term effects must be chosen and applied on the problem rather than instant/easy solutions with inadequate outcomes. The solution must treat the building as if it would have restored its strength for future destructive factors like climate conditions, the temperature differences between summer and winter, or day and night and other aforementioned factors. According to Venice Charter in the article 10, which is known like the constitution of conservation and restoration, if the traditional treatment techniques are not adequate in order to restore the preserved building, then the new technology must be applied to the building in a correct way if the scientific results shows the new treatment idea is valid and ready to be used. Thus, under the umbrella of Venice Charter, we need to say that we must find some new technologic conservation and restoration treatments to prevent the preserved building from possible destructive effects and also can be able to restore better for the problems associated with their structural configuration. For instance, when you search for a column's structural morphology you are not able to see its internal cracks and morphology/deformations by traditional techniques, but it is possible to see internal structure in details with the help of Scanning Electron Microscopy (SEM) so that a better understanding of conditions in the historical buildings. Thus, long-term and permanent solutions could be developed with help of innovative and unique approaches by nanotechnology.

The aim of the study is also to increase the mechanical durability and flexural strength of the architectural heritage buildings by using innovative technologies like nano-technology. I planned to study not only on site applications but also in laboratory investigations. Under the permission of the General Directorate of Pious Foundations, I have studied on Bayezid Mosque from 16th Century. I have taken

some samples from 3 different parts of the mosque; column of the dome, wall of the courtyard and the inside wall of the mosque. The differences between these samples were the deterioration factors between them. The samples which were taken from the columns of the dome were under the effect of pressure, the samples from the wall of the courtyard were under the effect of weather conditions, and the samples which are taken from the inside wall of the mosque were under the effect of exfoliation.

At first I have taken SEM images of these samples in order to evaluate the deterioration factors inside the structure. Then I formulated some new nanoparticles in laboratory and I managed to penetrate this nanoformulations into the structure of these samples. Then I put these samples into the climate chamber to provide the suitable conditions for carbonation process. I studied with nanolimes and some modified forms of nanolimes with different nanoparticles for my formulations because my samples were from limestone.

After this nanotreatment I have taken SEM images again in order to prove the perfect consolidation effect on the cracks and gaps when compared with before treatment condition. I have also taken 3point bending tests in order to prove the flexural strength **increased from 2.81 MPa to 11.82 MPa.**

According to our studies, the solution to deterioration factors of traditional cultural heritage is using some special designed and new formulated nanoparticles in order to be absorbed completely for the building material and can be able to give strength from the inside to the surface. The main parameter is the correspondence between the nanomaterial, which will take role as a consolidant and the building material which acts as a substrate.

The interactions between the nano based consolidant and the surfactant has gained durability and high performance to the building material inside. The importance of the nanoparticles comes from their particle size, they can be able to penetrate from the surfactant easily and they can perform reactions with the building material effectively. The clue is to keep them inside the morphology of the building material effectively and then make them a component of the material combination by saturation and assimilation processes for the building material inside.

The solution can be examined by the way of consolidation of stone by new designed nano-formulations, as we have studied on, in our laboratories. Penetration depth and the surface adhesive strength performance prove the success of the treatment. Interaction of the materials inside the building material affects the treatment performance effectively.

Besides the application technique, the conditions like temperature and relative humidity also indicates the treatment efficiency. Application has been done on limestone samples from the Ottoman Bayezid Mosque dating from the 16th century, as an instance of on site preserved buildings as a Cultural Heritage.

As a result of the experimental analysis, it can be said that the efficiency of nano-restoration treatment is more than 4 times in mechanical durability of the building material. It is important to say that it is a good way to preserve the Cultural Heritage from an instant earthquake and its serious damages.

The idea behind the experimental analysis is to restore the cultural heritage with its own building material, but in nano-size. So there will never be a problem like inconsistency between the nano-treatment formulations and building material's inside structure. In the initial stage, the EDX analysis are obtained in order to get informed about the components of the samples which are taken from the cultural heritage. So the nano-formulations are planned to produced according to building material inside morphology. The good correspondence between the nano-solutions and substrate is so important for the efficiency of the treatment.

In some European Countries, this science called “ Medicine of the Stone”. This labeling indicates us the importance of the analysis and correspondence between the consolidant and the substrate.

The treatment provides long term consolidation effects, so it is not a short term solution. It is also important to say that the nano-treatment have no residues or poisonous chemicals, it is safe and an advanced method in order to gain mechanical durability.

The components which are used to produce the nanoformulations are non-toxic, this also allows comfortable working conditions to the workers who will use this kind of restoration techniques for cultural heritage conservation applications on cites in future.

As an instance of the well – known consolidation materials: epoxy resins are not safe and not comfortable for working conditions. The solvents in these kind of synthetic based materials are seriously harmful for human health. The workers are under the risk of breathing this poisonous vapour of these epoxy resins.

Moreover, in the experimental analysis part of this master thesis, it is exactly shown that the consolidation efficiency of the epoxy resins are not adequate when compared with nano-formulation treatments.

Besides, epoxy resin deteriorates the cultural heritage building material in a nonreversible way. It also not cares about the patina layer of the surface. It is also important to say that preserving the patina layer is an important point for a well-thought conservation and restoration project of any cultural heritage. One more, epoxy resins consolidation effect are also not a long term solution method. It can easily undergo a change as a result of the weather conditions or salt crystallization.

All these factors has shown the difference, importance and long term effects of nano-treatment methods. As a result of this nano-treatment, SEM images can be able to prove that the morphology of the building material gains its mechanical resistance and the development of the flexural strength of the material approves, nanoparticles shape the morphology like a trawl by the way penetrate into deep zones easily.



1. GİRİŞ

Mimari Restorasyonda Nanoteknoloji konulu tez çalışmamda, geleceğin teknolojisi olarak kabul edilen nanoteknolojinin, tarihi kültür mirasımızın ve anıtsal yapılarımızın korunması ve restorasyonu alanındaki etkinliğinin araştırılması ve Avrupa ülkelerinde özellikle geçtiğimiz 5 yıl içerisinde yoğun olarak çalışılan bu araştırma konusunun taş konsolidasyonu ve taşın mekanik mukavemet etkisinin arttırılmasına yönelik olarak Türkiye’de de geliştirilmesi amaçlanmış, çalışmanın danışmanım Doç. Dr. Deniz Mazlum ve eşdanışmanım Prof. Dr. Levent Trabzon ile beraber, İTÜ adına gerçekleştirilmesi hedeflenmiştir. Ulaşılmak istenilen sonuç taşın mekanik mukavemetinin arttırılması paralelinde yapının strüktürel mukavemetinin de arttırılmış olmasıdır. Bu amaçla çalışılacak yapı malzemesi olarak seçilen, küfeki taşının morfolojisinde yer alan gözeneklere penetre olabilecek nanoformülasyonlar geliştirilmesi amaçlanmış, bu yeni formüllerin yapı içerisine penetre olabilmesi sağlanarak ve ardından literatürde araştırılan tekniklerle geri kaçmanın engellenerek yapı içerisine absorbe olabilmesi ve uygun koşullar altında (yeterli CO₂ ve bağıl nem değerleri sağlandığında) karbonatlaşma reaksiyonu vererek, yapı bünyesine katılması ve mekanik mukavemet etkisinin arttırılması ile strüktürel mukavemetin sağlanması hedeflenmiştir.

Tez kapsamında küfeki taşı numuneleri üzerinde çalışılmış ve bu doğrultuda; Barshan Madencilik’den elde edilen yeni küfeki taşı numuneleri (2.tip numuneler) ve Bayezid Camisi’nden Vakıflar Müdürlüğü’nün izni ile alınan ve 16.yüzyıla ait olduğu tahmin edilen eski taş numuneleri (1.tip numuneler) üzerine çalışmalar sürdürülerek aralarında bir kıyaslama yapılması amaçlanmıştır. Bayezid Camisi’nden alınan numuneler için Bayezid Camisi restorasyonu sırasında çürütülmüş taşların molozları içinden seçilen örneklerin yanısıra; kubbe ayağı, mihrap duvarı ve avlu duvarından elde edilen, yapıya hiç zarar vermeyecek hassasiyette davranılarak cımbız ile çok küçük ölçekte alınan numuneler özel olarak elde edilmiş ve ardından SEM ve EDX ile karakterizasyon testlerine tabi tutularak analiz edilmiştir.

Bayezid Camisi'nden elde edilen numunelerde, numune alımı sırasında orijinal numuneye ulaşabilmek amacıyla özen gösterilmiş ve yapının şu ana dek daha az müdahale görmüş noktalarından numune alınabilmesine çalışılmıştır. Bu amaçla kubbe ayaklarından, mihrap duvarından ve avlu duvarından numuneler alınarak hangi bozulma faktörlerine maruz kaldığı SEM (Scanning Elektron Microscopy) taramalı elektron mikroskobu altında yapılan çalışmalarda analiz edilmiştir.

Nanoteknoloji bugün tıptan bilgisayar teknolojilerine, uçak ve havacılık sistemlerinden malzeme teknolojilerine kadar çok geniş alanda uygulamaları olan bir bilim dalıdır. Nanoteknolojiyi bu kadar etkin ve değerli kılan maddenin normal şartlar altında, öngörebildiğimiz özelliklerinin değişmesine yol açan nano-boyutta olmasıdır. Nanoteknoloji diye nitelendirdiğimiz kavram aslında bir boyut kavramıdır. Nano boyuttaki maddenin artık üzerine yer çekimi gücü etki edemediği durumdaki hali temel halinden bağımsız olmak üzere bambaşka nitelikler kazanır. Ancak bunun deney yapmadan öngörülebilmesi mümkün değildir, işte bu nedenle nanoteknoloji bizi şaşırtır ve 2000 li yıllardan bu yana derin bir merak uyandırır. Nanoteknoloji merakın ve bilimin ışığında mucizeler yaratan, nano boyuttaki partiküllerin yerçekimi kuvveti etki edemediği en serbest halinin bilim dalıdır. Altın sarıdır ama nano boyutta altın kırmızı rengiyle, altının bilinen özelliklerinden farklı özelliklere sahip olduğunu göstermektedir. “Mimari Restorasyonda Nanoteknoloji” adlı bu çalışmada temel amacım dünya literatüründeki başarılı çalışmalarla adını restorasyon alanında da duyurmayı başaran bu teknolojinin ışığında anıtsal yapılarımızın yaşatılması ve korunması adına yeni bir yaklaşımın başarısını ortaya koymak ve Avrupa’da özellikle Almanya, İtalya ve İspanya’da olduğu gibi Türkiye’de de kabul görmesini sağlamaktır.

Nanoteknolojik tedavi yöntemleri geliştirilmesi amacıyla literatürde ilk defa yapılan bu çalışma ile küfeki taşı kimyasal yapı bileşiminde yer alan kalsiyum ile onu tedavi etme yönünde kullanılacak olan kalsiyum bazlı nanopartiküller, mekanik mukavemet etkisinin artırılması yönünde rol oynayacağı öngörülen karbon nanotüplerle (CNT) kombinlenmiş, oluşan bu kompleks yapı 2.tip numuneler üzerinde uygulamaya tabi tutulmuş ve mekanik mukavemet etkisindeki değişim irdelenmiştir.

Ayrıca klasik restorasyon uygulamalarında kullanılan epoksi reçinenin CNT ile farklı konsantrasyonlarda kombinasyonları hazırlanmış, bunlar da yine 2.tip doğal küfeki

numuneleri üzerine uygulanarak, nano bazlı tedavi ile karşılaştırma yapılabilmesi amaçlanmıştır.

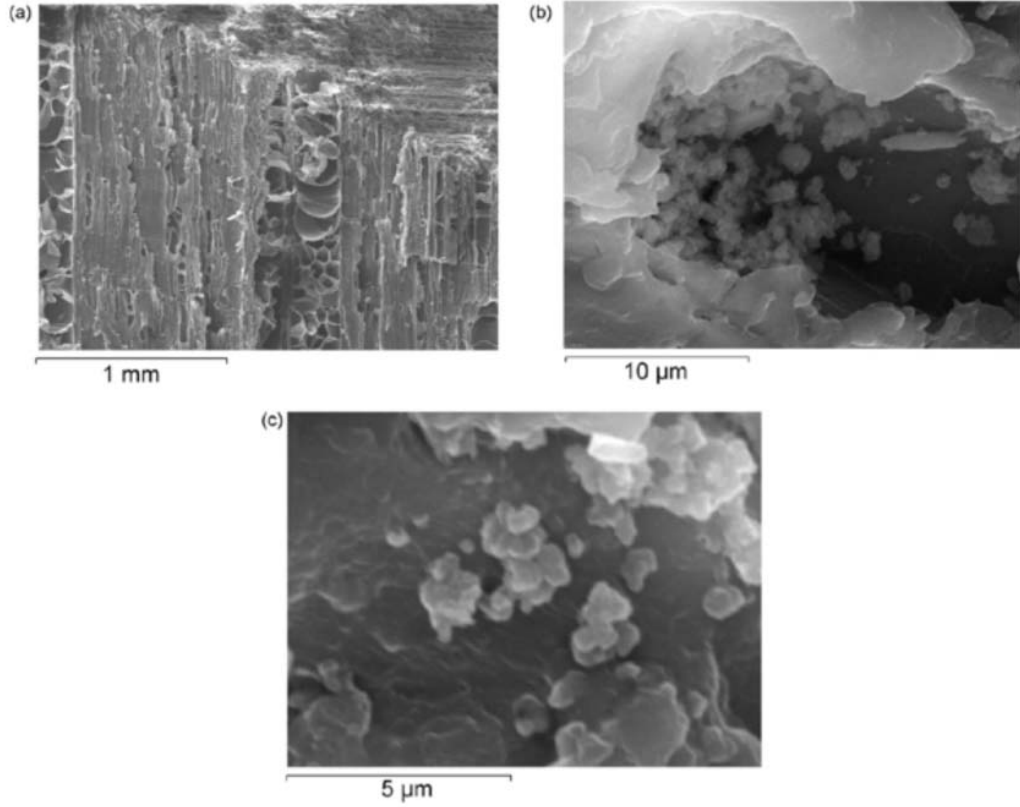
Tez kapsamında 1. Tip numuneler olan Bayezid Camisi numunelerinin alındığı noktaya özel olarak maruz kaldığı bozulma faktörü göz önünde bulundurularak, bu soruna uygun tedavi yöntemi geliştirilmiş ve en uygun tedavi yönteminin tespit edilebilmesi amacıyla özel olarak formüle edilen nano-formülasyonların her biri ayrı ayrı numunelere penetre edilerek konsolidasyon etkisi değerlendirilmiştir. Yine 2.tip numuneler olan taş ocağından yeni çıkarılmış doğal küfeki taşı numuneleri, mekanik mukavemet etkisinin artırılması amacıyla nanoformülasyonların yapıya penetre edilmesi işlemine tabi tutulmuş ve tedavinin başarısı 3 nokta eğilme testi verilerine göre değerlendirilmiştir.

1.1 Tezin Amacı

Tez kapsamında amaçlanan, Avrupa ülkelerinde bu konudaki ileri akademik çalışmaların incelenmesi ve bu konuda çok geniş bir literatür araştırması yapılmasının yanısıra elde edilen bulguların üzerine yeni deneysel yöntem ve nano-formülasyonlar geliştirilerek literatürde şu ana dek yer almayan yeni uygulamalar ve yeni malzemelerin analizi, karakterizasyonu ve uygulama çalışmalarının akabinde elde edilen sonuçların karşılaştırılmasıdır.

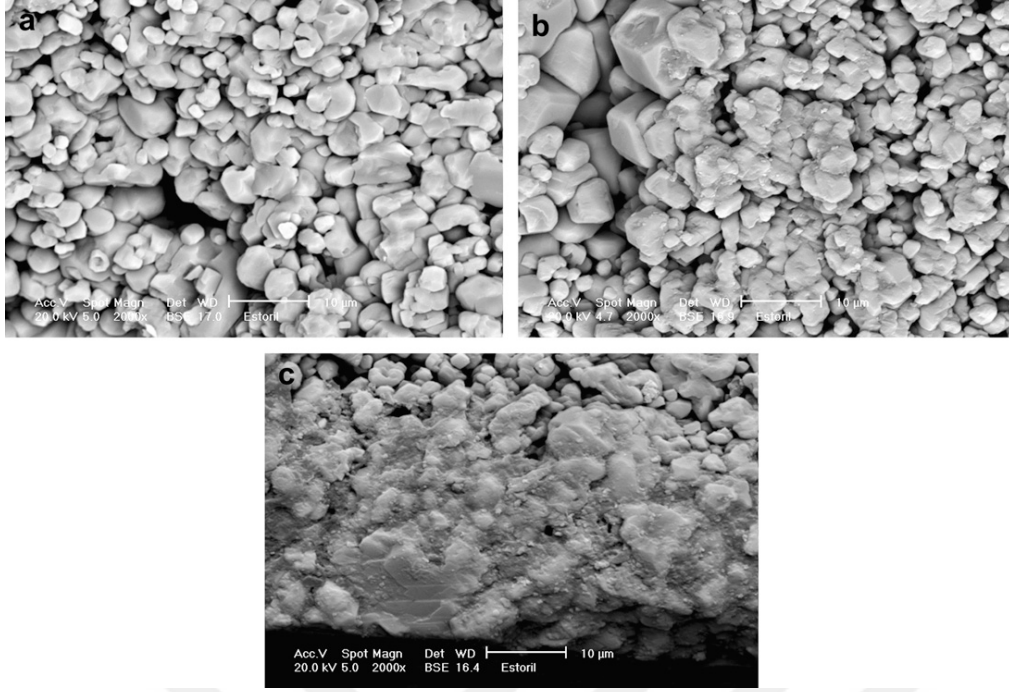
Mimari Restorasyonda Nanoteknoloji, Avrupa ülkelerinde akademik çalışmalarla ve yine bu ülkelerdeki ARGE araştırma merkezlerinde yürütülen projelerle her geçen gün daha çok ön plana çıkmaktadır. Mayıs 1964 tarihli Venedik Tüzüğü' nün 10.maddesinde belirtildiği üzere “Geleneksel tekniklerin yetersiz kaldığı yerlerde, koruma ve inşa için bilimsel verilerle ve deneylerle geçerliliği saptanmış herhangi çağdaş bir teknik kullanılarak anıt sağlamlaştırılabilir” [1]. Bu bağlamda son yıllarda Avrupa’ da yapılan çalışmalarda nanoteknoloji tabanlı tedavi yöntemleri ile anıtsal yapıların korunması ve konsolidasyonu alanında yeni bir yaklaşım ortaya çıkmış ve bu tedavi yönteminin başarısı SEM taramalı elektron mikroskobu analizlerindeki penetrasyon derinliği ve adhezyon kuvveti değerleri ile bilimsel olarak kanıtlanabilmiştir. Ayrıca 3 nokta eğilme testi (3-Point Bending Test) gibi birçok enstrümental analiz tekniği ile nano-tedavi öncesi ve sonrasında yapı malzemesinin mukavemet kazandığı ispatlanmıştır [2]. Ayrıca ICOMOS’un 2003 yılında yayınladığı ve çevirisi Prof. Dr. Zeynep Ahunbay tarafından yapılan “Mimari

Mirasın Korunması ve Strüktürel Restorasyonu için İlkeler “ metninde yer aldığı üzere 1.6. maddede “Mimari değer taşıyan tarihi yapıların özel durumları, karmaşık geçmişleri, tıp alanındakine benzer bir araştırma ve öneri geliştirme süreci gerektirir. Analiz, teşhis, tedavi ve kontrollerle önemli veriler ve bilgi derlenir, bozulma ve hasar nedenleri belirlenir, uygun tedavi yöntemleri arasından seçim yapılır ve uygulanan müdahalelerin başarısı denetlenir.” ifadesi ve ayrıca 3.10. maddede yer aldığı üzere; “Restorasyonda kullanılan malzemelerin özellikleri (öncelikle yeni malzemeler) ve mevcut olanlarla uyumu tam olarak araştırılmalı, bilinmelidir.” ifadesi ile bu tez çalışması kapsamında yapılan çalışmalar özdeşlik içermektedir [3]. Bu doğrultuda Bayezid Camisi’nden alınan numuneler öncelikle bozulma faktörlerinin ve yapı morfolojilerinin incelenmesi amacıyla SEM ve EDX analizlerine tabi tutulmuş ve ICOMOS metni 1.6. maddede yer aldığı üzere numuneler tıbbi bir inceleme yaparmışçasına bir araştırma sürecinin ardından tespit edilen bozulmalara özel nanoformülasyon önerileri geliştirilmesi ve bunların laboratuvar ortamında her bir numuneye ayrı ayrı uygulanması vasıtasıyla tez çalışması sürdürülmüştür. Yine ICOMOS metni madde 3.10.’da yer aldığı üzere kullanılan nanoformülasyonların bileşimlerine karar verilirken daha önce literatürde en iyi sonuçların alındığı konusunda mütabık kalınmış olan küfeki yapı malzemesi ile uyumunun en iyi sağlanması gerekçesiyle $\text{Ca}(\text{OH})_2$ tabanlı nanoformülasyonlar üzerine yoğunlaşmıştır. (Şekil 1.1)



Şekil 1.1: (a) Uygulama yüzeyine dik olarak kesilmiş bir ahşap numunedeki enine kesit SEM Analizi (b ve c) Uygulama sonrası ahşap yapı duvarlarında kümelenme [4].

Yapılan çalışmalarda nano-solüsyonların tedavi sırasında yapının ne denli içine işleyebildiğine dair elektron mikroskobu görüntüleri ele alınmış [4], penetrasyon derinliği ve adhezyon gücü etkileri nano-solüsyonların uygulamadaki başarısını ortaya koymuştur. (Şekil 1.1 , 1.2 , 1.3, 1.4)



Şekil 1.2: SEM Analizi (a) uygulama öncesi (b) nano-uygulama sonrası malzeme yüzeyi (c) tipik kesit üzerinde tedavinin penetrasyon derinliğinin gösterimi [5] .



Şekil 1.3: Varşova’da St.Joseph Kilisesi’nde “Heiliger Augustinus” Restorasyonu_ Prof Dr Gerald Ziegenbalg’in albümünden



öncesi



sonrası



Şekil 1.4: Varşova'da St.Joseph Kilisesi'nden "Heiliger Augustinus"_ Restorasyonu
_ Prof Dr Gerald Ziegenbalg'ın albümünden

Nano-restorasyon laboratuvar çalışmaları

Deneysel çalışmalar için Bayezid Camisi pilot uygulama olarak seçilmiştir. (1.tip numuneler) 2.tip olarak taşocağından yeni çıkarılmış saf küfeki taşı numuneleri Barshan Madencilik‘ den Kemal Barshan’ın desteğiyle Sazlıbosna Taşocağı’ndan çıkarılmış ve Hadımköy’deki fabrikalarında uluslararası test standartlarına uygun ölçülerde, DIN EN 12372 – 1999 Alman Standartlarına uygun olarak 2cmx2cmx10cm boyutlarında kesilmiştir.

Tez kapsamında Bayezid Camisi orijinal küfeki taşı numuneleri (1.tip numuneler) ve taş ocağından yeni çıkarılmış doğal küfeki taşı numuneleri (2.tip numuneler) olmak üzere iki ayrı konsolidanta uygulama yapılmak üzere geliştirilen bu tedavi yöntemi, her iki tip küfeki üzerine taş konsolidasyonu amaçlı karakterizasyon, malzeme geliştirme ve uygulama çalışmaları olarak işlenmiş, ardından sonuçlar birbiriyle karşılaştırılmıştır.

Epoksi reçineler ve nanoformülasyonların konsolidasyon etkisinin

karşılaştırılması

Restorasyon uygulamalarında kullanılan epoksi reçineler ile bu tez kapsamında malzeme geliştirme basamağında üretilen nano-formülasyonların başarısının, 3 Point Bending - 3 nokta eğilme testi kapsamında mukayese edilmesi amaçlanmıştır.

1.1.1.1 Yaygın restorasyon uygulaması olarak epoksi reçine kullanımı

Avrupa’da ve Türkiye’de yaygın olarak kullanılan teknik, taş sağlamlaştırmada restorasyon malzemesi olarak epoksi reçineler ile konsolidasyonun sağlanmasıdır. Almanya- Dresden / Freiberg’den Bergakademia Teknik Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümü’nden Prof Dr Gerald Ziegenbalg ile 03.03.2016 günü Dresden-Freiberg ‘ de yapılan görüşmede kendisi epoksi reçine kullanımının tarihi kültür mirasının korunması için uygun bir yöntem olmadığını ancak ne yazık ki Avrupa’ da da yaygın bir şekilde kullanıldığını ifade etmiştir. Epoksi reçinenin yaygın bir restorasyon malzemesi olarak uygun olmayışı kimyasal bileşiminin küfeki doğal yapı taşı malzemesinden farklı bir dokuda oluşundan ileri gelir. Epoksi reçine ile tedavi yöntemi küfeki doğal yapı taşları üzerinde konsolidant olarak etki oluşturmaktadır ancak buradaki tedavi epoksi reçinenin yapının gözeneklerinden içeriye, derine nüfuz ederek, yapı içerisinde penetre olması, kemikleşmesi şeklinde değil, daha ziyade yapı

üzerinde geçici bir tedavi yöntemi oluşturma amaçlı sağlamlaştırma etkisi bulunmasından ileri gelir. Avrupa'daki ileri teknoloji restorasyon uygulamaları yaklaşımında nano-solusyonların kullanımı ve yapının gözeneklerinden derine nüfuz ederek penetre olması, yapı iç strüktüründe de karbonatlaşma reaksiyonu vermesi sonucunda geri kaçma engellenerek kemikleşmesi ve yapının içten güçlendirilmesi esas alınmıştır. Bu yaklaşımla İtalya, Almanya ve İspanya başta olmak üzere restorasyon tekniklerinde geline son nokta olarak şu an Avrupa'da bilimsel araştırma merkezlerinde çalışılmaya devam edilmektedir. Yine İspanya'da Horizon2020 Avrupa Komisyonu projeleri kapsamında başlayan ve halen devam etmekte olan "Nano-Cathedral" projesi ile nanomalzemelerin restorasyon alanındaki kullanımı amaçlanmıştır.

1.1.1.2 Geleneksel yapı malzemeleri ile nanomalzemelerin karşılaştırılması

Bu tez kapsamında restorasyon malzemesi olarak bilinen ve yaygın kullanımı olan epoksi reçineler ile nanosolüsyonlar arasında bir karşılaştırma yapılması amaçlanmıştır. Nanosolüsyonların yapının iç yüzeyine penetre olabilmesi ve yapı iç strüktüründe karbonatlaşma reaksiyonu vermesi sonucunda yapı içinde kemikleşmesi ve bu sayede yapıya mukavemet kazandırması üzerinde yapılan deneysel çalışmalar, epoksi reçine ile yapılan deneysel çalışmalar ile mukayese edilecektir. Bu aşamada kullanılan epoksi reçine saf halinin yanısıra 3 farklı şekilde modifiye edilmiştir, bu modifikasyonlar amacıyla epoksi reçine; düşük, orta ve yoğun konsantrasyon seviyesinde olmak üzere 3 farklı konsantrasyonda CNT karbon nanotüp ile kombinlenerek CNT – epoksi reçine kombinasyonları oluşturulmuştur.

CNT karbon nanotüplerin nanosol ve epoksi reçine ortamında dağılımı

Tez çalışması kapsamında son yıllarda nanofiber katkılı beton ve CNT katkılı yapı malzemeleri üzerine yapılan dayanımı artırma ve strüktürel mukavemet kazandırma çalışmaları düşünülerek, nanosolüsyonların ve epoksi reçinenin düşük, orta ve yoğun konsantrasyon seviyeleri olmak üzere 3 farklı konsantrasyonda kombinasyonları hazırlanmış ve elde edilen tedavi bileşenleri emdirme havuzu yöntemiyle saf küfeki numuneleri ve Bayezid Camisi numuneleri üzerinde iki hassas tartım arası fark oluşmayınca ve doygunluğa erişinceye kadar absorpsiyonu sağlanarak 3 nokta eğilme testine hazırlanmıştır. CNT'lerin farklı ortamlardaki homojen dispersiyonlarının hazırlanabilmesi, literatürde başlı başına bir araştırma konusu

olup, bu başlık altında yayınlanmış birçok çalışma bulunmaktadır [6],[7],[8],[9],[10]. CNT'lerin en uygun dispersiyon tekniğinin hangisi olduğunu tespit edebilmek için CNT'ler farklı dispersiyon ortamlarında farklı teknikler kullanılarak işleme tabi tutulmuş bunların içinden en efektif sonucun hangi deney sonrası alınabileceği araştırılmıştır. Tez kapsamında bu amaçla CNT'ler literatürdeki örneklerde olduğu gibi sadece organik, sadece inorganik, ya da farklı bileşimlerdeki organik inorganik kombinasyonlarında dispersiye olabilmesi için farklı zaman aralıkları ile ultrasonic işleme tabi tutulmuş, her bir CNT dispersiyonunun sonucu irdelenerek deneysel çalışmada kalsiyum bazlı nanopartiküller ile kombinasyona girecek olan CNT dispersiyonlarına bu ilk testlerin sonuçlarına göre karar verilmiştir.

CNT dispersiyonları hazırlanması öncesi CNT aktifleştirme işlemi

uygulanması

CNT aktifleştirilmesi işlemi, CNT 'lerin kombine edilecek nanoformulasıolar içinde homojen olarak dağılabilmesi ve etkin rol oyanayabilmesi için gerekli olan ve literatürde birçok farklı teknik ile yapıldığına dair geniş bilgi sahibi olduğumuz bir uygulamadır. Literatürdeki ilgili çalışmalarda, CNT aktifleştirilmesi Hidroflorik asit ile aktifleştirme, hidroklorik asit ile aktifleştirme, nitrik asit ile aktifleştirme, organik solvent ortamında ses dalgaları kullanılarak aktifleştirme ya da hidrojen peroksit kullanılarak CNT'nin yüzey modifikasyonunun sağlanması ve aktive edilmesi olarak birçok farklı teknik altında tanımlanmıştır [11]. Bu tez kapsamında tercih edilen aktifleştirme yöntemi olarak, daha önce Makina Yüksek Mühendisi Kemal Baran Yıldırım'ın eş danışman hocam Prof Dr Levent Trabzon ile Nanobilim ve Nanomühendislik Anabilim Dalı'nda Eylül 2015 tarihinde yayınlanan "Silisyum Oksit Nanotozları ve Karbon Nanotüpleri ile Güçlendirilmiş Poliürethan Kompozisyonunun Akustik Özellikleri" adlı yüksek lisans tezinde de uygulanmış ve başarılı olduğu görülmüş olan hidrojen peroksit ile CNT aktifleştirme işlemi olmuştur. Ancak bu yöntem sırasında CNT'lerin ses dalgaları altında ultrasonic tekniği ile çözünmesi aşamasında ultrasonic prosese tabi kalma süresi deneysel gözleme bağlı olarak değiştirilmiş, CNT partiküllerinin dispersiyon ortamı içinde tam olarak çözündüğüne ve aglomera olmaksızın aktifleştirme işleminde başarıya ulaşıncaya kadar yaklaşık yarım saat süre ile dispersiyon ortamında ultrasonic sistemle aktifleştirme işlemine devam edilmiştir. Burada literatürde ultrasonic probe

kullanılıyor olması ancak İTÜ laboratuvarlarında bizim elimizde sadece ultasonic banyo bulunabilmesinden dolayı ultrasonic banyo içinde çözünme sağlanmıştır. Ultrasonic işlemde kalma süresi kritiktir, sürenin uzun tutulmasından kaçınılmalıdır çünkü oluşan titreşimler ısıнын yükselmesine neden olmaktadır. Ayrıca aşırı titreşim etkisi partiküllerin yapısını zedeleyebilmektedir.

1.2 Literatür Araştırması

Nanoteknolojinin mimari restorasyondaki uygulamaları üzerine şu ana dek yapılan çalışmaları anlamak bize bunun nasıl daha ötesine geçebiliriz ve daha fazla ne yapabiliriz doğrultusunda bir çıkış noktası oluşturdu. Bu bağlamda dünya literatüründe son yıllarda çalışılmaya başlanmış, geleceğin teknolojisi olarak düşünülen nanoteknoloji üzerine öncelikle çok geniş bir literatür araştırması yapıldı.

Çalışmalar sırasında üretilen nanosolüsyonların bileşimine göre bir kategorizasyon yapıldığında öncelikle, Kim araştırma gurubunun 2009 senesinde yaptığı çalışmada [12] nano boyuttaki silika partiküllerinin ve fonksiyonel silan gruplarının eklenmesi ile konsolidant etkisinin artırılması amacı ile çözücü buharlaşması sırasındaki kapiler etkinin azaltılabileceği tezi savunuldu. Yine 2007’de Miliani araştırma grubu konsolidant olarak kullanılan modifiye edilmiş silika partiküllerinin titanium, alumina ve silika nanopartikülleri ile doldurulması ile tuz kristallenmesine karşı direnç sağlandığını ve termal döngüler boyunca oluşan kırılmaların da yine bu teknikle engellenebileceğini ileri sürdüler [13]. 2001 senesinde Ambrosi araştırma grubunun, gerçek tarihi yapı numuneleri üzerinde çalışarak yüzeyden pul pul ayrılma analizlerini yapabilmek adına 1-propanol ortamında hazırlanmış, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ nanopartiküllerini taklit harç numuneleri üzerindeki uygulaması üzerine olan çalışmalarında bu tedavinin yüzey kararlılığını arttırdığı ve yüzeydeki tabakaların konsolidasyonu konusunda etkili olduğu görüşünü savundular [14]. 2004 senesinde Croveri çalışma grubu $\text{Ca}(\text{OH})_2$ nanopartiküllerinin 2-propanol ortamında çözünmesiyle Globigerina Doğal Küfeki Taşı ‘ndan alınan numuneler üzerine yaptıkları çalışmada taş konsolidasyonu için çok iyi olduğu bilinen iki malzemeyi karşılaştırmayı amaçladılar. Bunlar barium hidroksit ve amonyum okzalat idi. Bu tedavi yöntemi ile nanopartiküllerin konsolidasyon amaçlı kullanımı açısından en iyi etkilerin ortaya çıktığını açıkladılar. Bu sistemde su bazlı çözeltilerde uygulama yaparak selüloz lapaları oluşturulmaya çalışıldı. Sistemde konsolidant olarak baryum

hidroksit ve amonyum okzalat kullanıldı. Değerlendirme amacıyla micro-drilling sistem uygulandı. Yaptıkları bu çalışma Stockholm'deki 10.Uluslararası Taş Bozulması ve Konservasyonu Kongresinde sunuldu.

2010 senesinde Lopez-Arce araştırma grubu 2-propanol ortamında Ca(OH)_2 nanopartikülleri ile Madrid'den dolomit doğaltaş yapı malzemesi numunelerinin konsolidasyonu üzerine çalıştılar [15].

Yine aynı çalışma ile Lopez-Arce araştırma grubu, nano boyuttan mikron boyutuna kadar kristal oluşumları sağlayarak, bu sistemin numunelerin fiziksel ve hidrik (hidrojenli) özelliklerini arttırdığını saptadılar [15].

Bu çalışmada dikkatle üzerinde durulması gereken bir başka nokta ise uygulanan tedavi yönteminin başarısını direkt olarak etkileyen, numunelerin inkübasyon ortamında bulunduğu bağıl nem değerleri idi. Birçok farklı bağıl nem değerinde yapılan çalışmalarda, konsolidasyon ve karbonatlaşma prosesi için gerekli en ideal bağıl nem değerinin %75 olduğu saptandı [15].

2013 senesinde Chelazzi araştırma grubu Ca(OH)_2 ve Mg(OH)_2 nanopartiküllerinden oluşturdukları karışımı propanol ortamında hazırlayarak “Pietra d'Angera”nın konsolidasyonu çalışmalarında kullandılar. Substrat olarak çalışılan yapı malzemesi bu kez dolomit doğal taşı idi ve Ca(OH)_2 - Mg(OH)_2 nin birlikte kullanımıyla oluşan formülasyon taş ile en iyi uyumu ve uzun ömürlü dayanıklı konsolidasyonu sağlamıştı [16].

Yine 2013 senesinde Rodriguez – Navarro araştırma grubu hem 2-propanol hem de organik solvent ortamında Ca(OH)_2 formülasyonlarının başarısı üzerine çalıştılar ve substrat yapı malzemesi olarak kumtaşı üzerine çalışmalarını sürdürdüler [17]. Bu çalışmada taş konsolidasyonu üzerine en uygun ortamın organik solvent ile sağlandığı sonucuna ulaştılar.

2008 senesinde Ciliberto araştırma grubu, 30 nm boyutunda ve neredeyse dairesel kristalin forma ulaşmış olan Sr(OH)_2 nanopartiküllerini 1-propanol ortamındaki dispersiyonu ile gözenekli yapıdaki bio-kalkarenit Lecce doğal taşı üzerine yaptıkları çalışmada konsolidasyonu sağlamayı başardıklarını belirttiler [18].

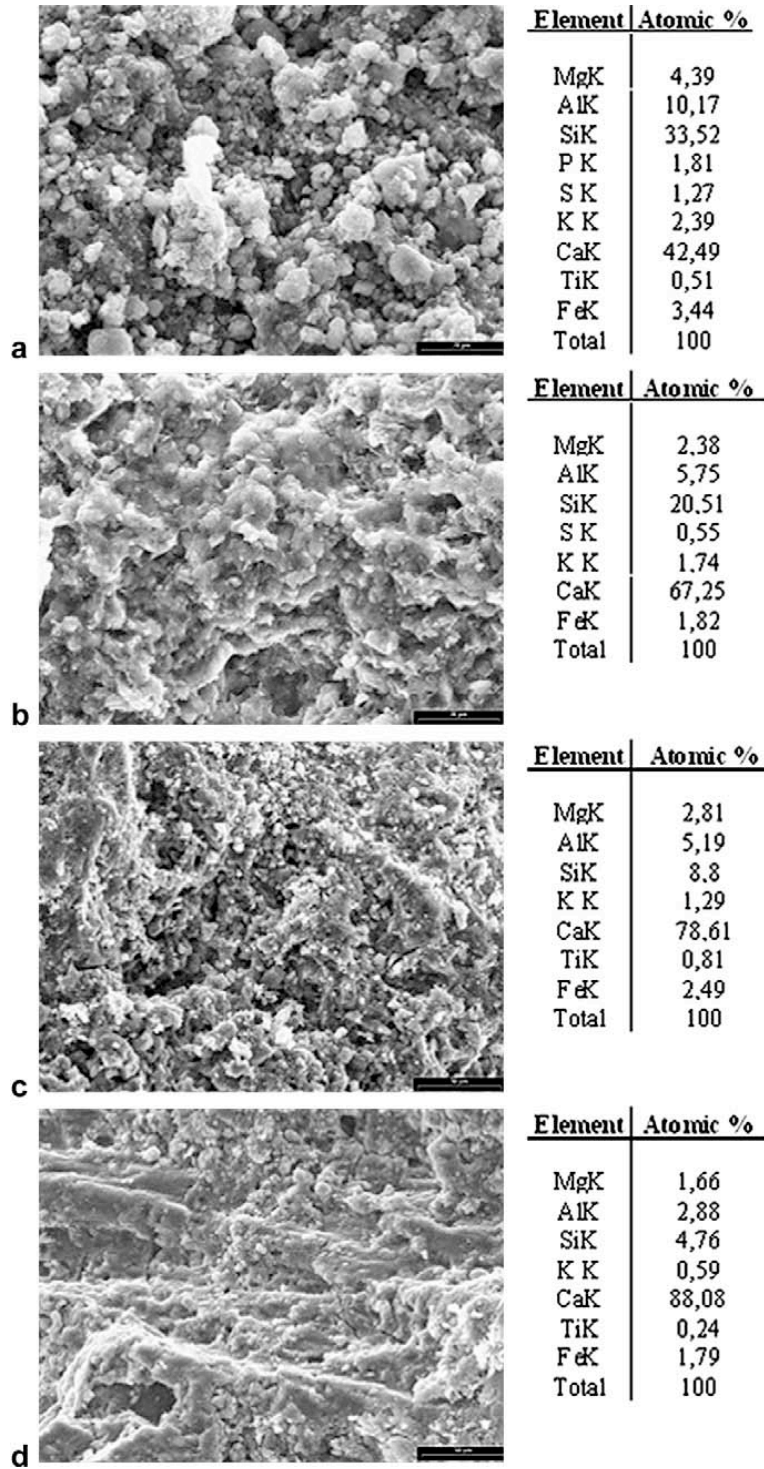
Yine aynı çalışmada, baryum hidroksite benzer şekilde Sr(OH)_2 nanopartikülleri de hasarsız tedavi yöntemi olarak ve çözünmez bileşen olan SrSO_4 ve Ca(OH)_2 elde etmek amacı ile jips doğal yapı taşı ile reaksiyon verdiler [18]. Bu çalışmada sülfat

etkisi altında kirlenmiş substratlar için $\text{Sr}(\text{OH})_2$ nanopartikülleri ile tedavi yöntemi uygulanmıştı.

2014 senesinde Licchelli araştırma grubu $\text{Ca}(\text{OH})_2$ nanopartiküllerini etanodiol ortamında , $\text{Sr}(\text{OH})_2$ nanopartiküllerini de 2-propanol ortamında dispersiye ederek Lecce taşının konsolidasyonu amacıyla kullandılar [19]. Bu çalışmada fırçalama yönteminin çok daha iyi sonuç verdiğini saptadılar. Ayrıca oluşturulan formülasyon daha derine penetre olabilmeyi ve çok daha homojen bir dağılıma ulaşmayı sağlamıştı. Yine bu çalışmada hem $\text{Ca}(\text{OH})_2$ hem de $\text{Sr}(\text{OH})_2$ nanopartiküllerinin taşın yaşlanmasına ve deforme olmasına karşı gösterdikleri direncin arttığını tespit ettiler [19].

2008 senesinde Favaro araştırma grubu metanol solüsyonu ortamındaki kalsiyum alkoksitlerin emdirilmesi ile karbonatlaşma prosesi oluşturmak amacıyla atmosferik nem ve karbondioksitin kullanılması üzerine çalıştılar. Bu çalışmada tercih edilen yapı malzemesi eskitilmiş mermer idi. Çalışmanın dezavantajı alkoksitlerin çözünürlüğünün düşük olması ve bu doğrultuda karbonatlaşma prosesinin az meydana gelebildiğinin gözlemlenmesi oldu [20].

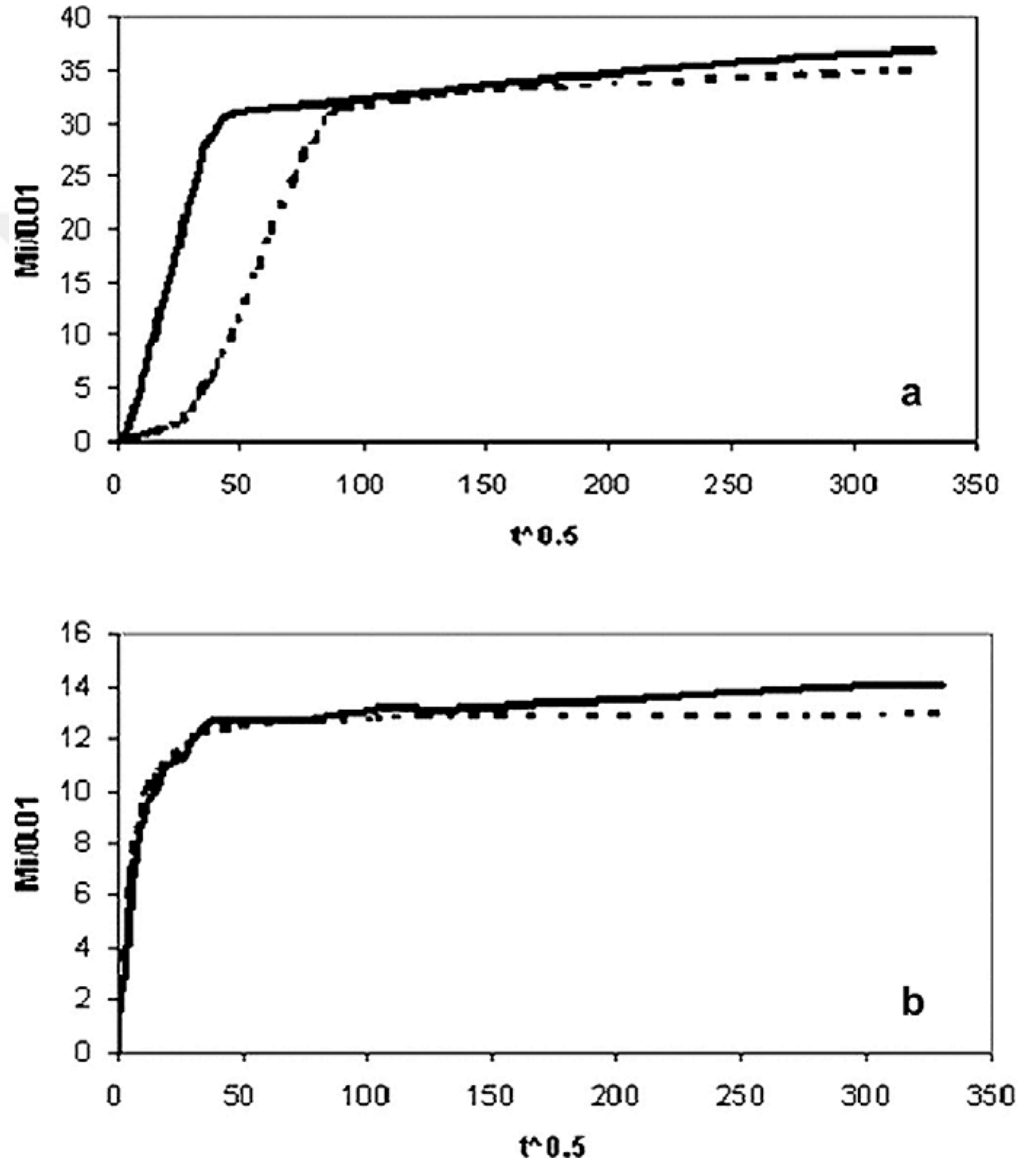
De Zorzi araştırma grubu da yine aynı yıl içerisinde yaptığı çalışmada Favaro araştırma grubunun deney sonuçlarını paylaştılar. Mısır'da 6-8 Aralık 2009 tarihinde düzenlenen Akdeniz Ölçeğinde Kültür Mirasının Güvenle Korunması Bilim ve Teknoloji Kongresi'nde bu çalışmaya dair gözlemlerini paylaştılar.



Şekil 1.5 : SEM ve EDX analizi sonuçları [21]

- (a) tedavi öncesi Alberese Doğal Taşı , Ca/Si oranı = 1.3
 (b) tedavi sonrası Abrese Doğal Taşı , Ca/Si oranı = 3.3
 (c) tedavi öncesi Gallina Doğal Taşı , Ca/Si oranı = 8.93
 (d) tedavi sonrası Gallina Doğal Taşı Ca/Si oranı = 18.3

Literatür çalışmalarında gözlemlenen en önemli bulgulardan biri de tedavinin hangi açılardan değerlendirilebileceği olmuştur. Nano-solusyonların farklı substratlar üzerindeki absorpsiyonu ve ardından belirli bağıl nem ve CO2 değerleri altında verdiği karbonatlaşma prosesi tedavinin başarısı üzerinde direkt belirleyici faktördür ve bu amaçla tedavi sonrasında nanosolüsyonların ne denli yapı malzemesi bünyesine absorbe edilebildiğini gösterebilmek amacıyla SEM ve EDX analizleri ile deneysel çalışma kendi içinde değerlendirilir.



Şekil 1.6 : Kapilarite ile yükselme etkisinin uygulama öncesi ve uygulama sonrası durum için değerlendirilmesi , (a) Gallina doğal taşı, (b) Alberese Doğal Taşı
düz çizgi : uygulama öncesi durum, kesikli çizgi : uygulama sonrası durum [14].

İngiltere - Bath Üniversitesi Mimarlık Fakültesi Mimarlık Anabilim Dalı'ndan Manuel Nuno araştırma grubunun yaptığı çalışmalarda $\text{Ca}(\text{OH})_2$ nanopartiküllerinin farklı kompozit sistemlerinin nasıl oluşturulabileceği üzerinde duruldu. Birleşik Krallığın kuzeydoğusunda yer alan Somerset ve Bath bölgelerinde yer alan Combe Down taşocaklarından çıkarılan doğaltaşlar 5x10x10 mm boyutlarında kesilerek numuneler hazırlandı. Tüm numuneler ayrı ayrı saf su ile temizlenerek ön işleminden geçirildi ve ardından 60 C derecede 12 saat kurutuldu. Her test için 3 farklı numune tipi kullanıldı. Bunlardan ilki hiçbir işlem uygulanmamış saf numunelerdi. İkinci tip numuneler sadece nanosolüsyon tedavisi görmüş numuneler idi. Üçüncü ve son tip numuneler ise nanosolüsyonların titanium dioksit ile işlem görmesi sonucu elde edilen yeni formülasyonla tedaviye maruz bırakılmıştı. Nanosolüsyonların numune uygulanma tekniği olarak daldırma tekniği uygun görülmüştü [22].

Bu çalışmada titanium dioksit kullanılmasıdaki amaç fotokatalitik malzeme olarak titanium dioksitin kendi kendini temizleyebilme özelliğinin vurgulanmasıdır. Titanyum dioksit bu özelliği ile cephe temizleme sistemleri konusunda etkili olabilmektedir. Numuneler %30 bağıl nem altında 120 saat boyunca nitrojen oksit ve sülfür okside maruz bırakılmıştır. Ayrıca UV ve güneş ışığı da uygulanmıştır.

Nanosolüsyonların karbonatlaşma prosesi üzerinde titanium dioksitin ne kadar etkili olduğunu saptamak amacıyla elektron mikroskobu analizleri yapılmıştır. Deney sonucunda sadece nanosolüsyonlar ile tedavi görmüş olan ve fotokatalitik malzeme olarak titanium dioksit ile birlikte nanosolüsyon tedavisi görmüş olan numunelerin olumlu sonuç verdiği ve şehirlerde kirlenme faktörü altındaki kireçtaşı cephe kaplamaları üzerinde etkili olarak kullanılabileceği sonucuna varılmıştır [15].

Yapılan araştırmalar sırasında okunan birçok yorumda, literatürdeki en başarılı çalışmalardan biri olarak kabul edilen Avrupa Komisyonu Çerçeve Projeleri kapsamında hazırlanmış olan Profesör Christopher Herm ve Arnulf Daehne'nin gözenekli yapı malzemelerinde $\text{Ca}(\text{OH})_2$ nanosolüsyonlarının kullanımı konulu çalışmada hem harç numuneleri hem de kireçtaşı küfeki numuneleri üzerinde araştırmalarda bulunulmuştur. Çalışmada, bu tedavide $\text{Ca}(\text{OH})_2$ numunelerinin neden seçilmiş olduğuna gerekçe olarak şu başlıklar sıralanmıştır; ilk olarak kalsiyum karbonat numuneleri örneğinde olduğu gibi kimyasal özellik ve mineralojik bileşim olarak benzer yapıya sahip olması, taş ve harç tedavisinde $\text{Ca}(\text{OH})_2$ in seçilmesinde etken oluşturmuştur. İkinci ana parametre partikül boyutuna bağlı

olarak limitsiz şekilde yapı içine penetre olma ve yapı iç zonundaki hasarlı dokuya ulaşabilmeyi sağlamasıdır. Üçüncü etken reaktivite gücünün yüksek olması ve hızlı reaksiyon verebilmesidir. Tedaviye maruz kalmış dokularda karbonatlaşma reaksiyonu verebilmesi buna örnek olarak gösterilebilir. Dördüncü etken parametre Ca(OH)_2 'in saflığının yüksek olması ve kompozisyonun önceden tanımlanabilir olmasıdır. Beşinci ve son parametre ise Ca(OH)_2 'in çevreye duyarlı ve toksisite içermeyen bileşime sahip olmasıdır. Bütün bu nedenler otoriteler tarafından literatürdeki en iyi çalışmalardan biri olarak kabul edilen Prof Herm ve Dr Daehne' ye ait bu çalışmanın temelinde Ca(OH)_2 bazlı nanosolüsyonların kullanılmasının temelini oluşturmuştur [2]. Ziegenbalg araştırma grubunun 2008 yılındaki çalışması [23], Maryn-iak-Piaszczyński araştırma grubunun yine 2008 tarihli çalışması [24] , D'Armada ve Hirst araştırma gruplarının 2012 yılındaki çalışması [25] ve Daehne Herm araştırma grubunun 2013 yılındaki çalışması [2] Ca(OH)_2 tabanlı nanosolüsyonların kullanımının, tedavi sırasında konsolidasyon etkisini en yüksek düzeye çıkardığı fikrini desteklemiştir.

Çalışmanın temelini oluşturan Ca(OH)_2 nanopartiküllerinin farklı konsantrasyonlardaki organik solvent dispersiyonları hazırlanmış ve hazırlanan bu nanosolüsyonlar, eklentiler ve tedavi sonrası uygulama işlemleri ile birlikte numunelere absorpsiyonu sağlanmıştır. Uygulama sırasında enjeksiyon ve daldırma yöntemleri kullanılmış, numunelerin hazırlanan nanosolüsyonlara doygunluğa erişinceye kadar maruz bırakılması amaçlanmıştır.

Çalışmada yer alan organik solvent kireç dispersiyonlarının avantajları şöyle sıralanabilir:

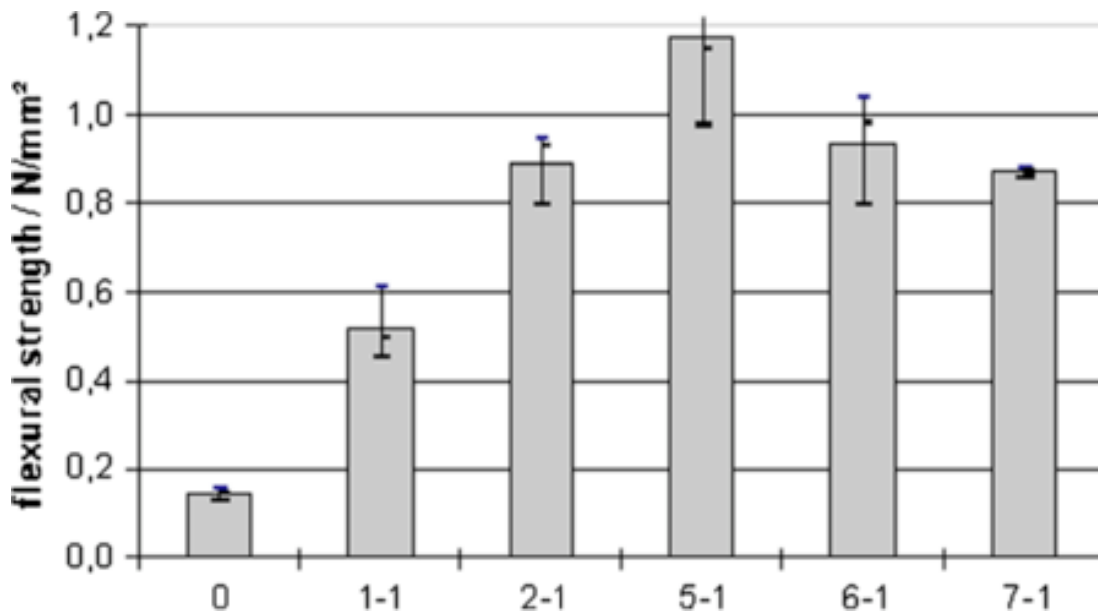
1. Uygulanan sağlamlaştırıcının (Konsolidant) orijinal bina malzemesi ile uyumu
2. Partikül boyutundan dolayı penetrasyon açısından sınırlama olmaması
3. Çözünebilir tuzların taşınmasına izin vermemesi

Substratın (sağlamlaştırıcı nanosolüsyonların uygulandığı yüzey) gözenek yapısına uygun penetrasyon davranışı için;

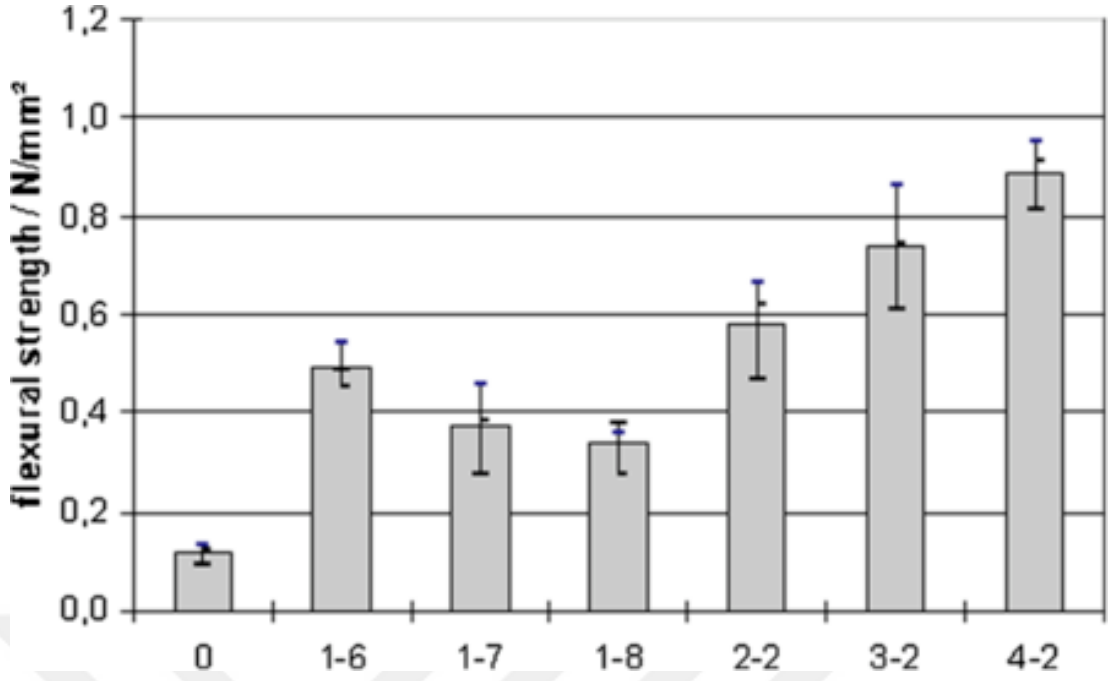
1. Seyreltme
2. Eklentiler : Eklenen kimyasallar

3. Yüzeye tamamlayıcı tedavi son işlem uygulanması

önemlidir. Poröz (gözenekli) yapıların strüktürel güçlendirilmesinden başka, kireç nanosolüsyonları çatlakların, yarıkların, kopmaların, pul pul dökülmelerin ve yapraklanmaların tedavisinde de kullanılabileceği tespit edilmiştir. Bu amaçla nanosolüsyon ek kimyasal katkıları, dolgular ve uygun partikül boyutundaki agregalarla farklılaştırılmalıdır [2].

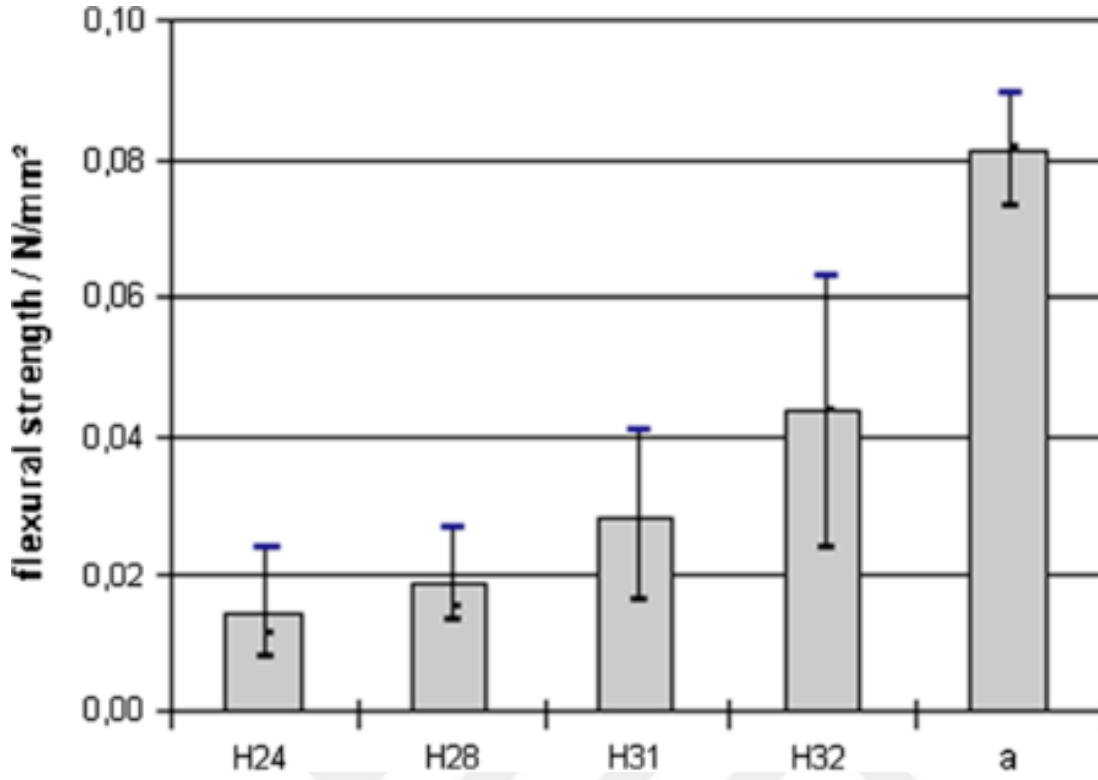


Şekil 1.7 : Çalışma sonrası değerlendirme amacıyla zayıf dolomitik kireç harcı üzerinde yapılan 3 nokta kırma testlerinde 0: saf numune, 1-1: organik de çözünmüş 25g/L nano Ca(OH)_2 partikülü içeren nanosolüsyon, 2-1: Organik solvent ile 5/7,5/10/12,5/15/25 g/L konsantrasyon değerlerine seyreltilmiş nanosolüsyon, 5-1: inorganik solvent ve organik solvent ile yine 2-1 deki konsantrasyon oranlarına seyreltilmiş nanosolüsyon, 6-1: n-propanol organik solvent kullanılarak 12,5 g/L oranına seyreltilmiş nanosolüsyon ve 7-1: 25g/L nano Ca(OH)_2 nanopartikülleri içeren solusyonun mikron boyutunda nanopartiküller ile seyreltilmiş hali olmak üzere en başarılı sonuç 5-1 inorganik solvent ve organik solventin birlikte kullanılması ile elde edilen nanosolüsyon olarak saptanmıştır [2].



Şekil 1.8 : Çalışma sonrası değerlendirme amacıyla zayıf alçıtaşı kireç harcı üzerinde yapılan 3 nokta kırma testlerinde 0: saf numune, 1-6: organik solventte çözülmüş 25g/L nanoCa(OH)₂ partikülü içeren nanosolüsyon, 1-7: 25 g/L nano(CaOH)₂ nanopartikülünün 2-propanol organik solventte dispersiye edilerek hazırlanması ile elde edilen nanosolüsyon 1-8: 25g/L nano(CaOH)₂ nanopartikülünün n-propanol organik solventte dispersiye edilerek hazırlanması ile elde edilen nanosolüsyon 2-2: Organik solvent ile 5/7,5/10/12,5/15/25 g/L konsantrasyon değerlerine seyreltilmiş nanosolüsyon, 4-2: inorganik solvent ve organik solvent ile yine 2-2 deki konsantrasyon oranlarına seyreltilmiş nanosolüsyon, 3-2: 50g/L Ca(OH)₂ nanopartikülü içeren solvent ve organik solvent ile seyreltilmiş nanosolüsyon olmak üzere en başarılı sonuç 4-2 inorganik solvent ve organik solventin birlikte kullanılması ile elde edilen nanosolüsyon olarak saptanmıştır [2].

Yine aynı çalışmada nanosolüsyon bazlı harçların üretimi üzerine çalışılmış ve bunların yaygın olarak kullanılan klasik harçlar ile adhezyon gücünün mukayese edilmesi amaçlanmıştır. Bu doğrultuda 2 tuğla küp arası yeni formüle edilen nanoharç bileşimleri ile doldurulmuş ve çalışmanın başarısı adhezyon gücü testi ile ölçülmüştür. Hazırlanan karışımlarda mikron boyutunda Ca(OH)₂ içeren nanosolüsyon, nano boyutta Ca(OH)₂ içeren nanosolüsyon ve ek dolgu maddeleri ile birleştirilerek yeni nanoharçlar formüle edilmiştir.



Şekil 1.9: Mikron boyutunda Ca(OH)_2 içeren nanosolüsyon, nano boyutta Ca(OH)_2 içeren nanosolüsyon ve ek dolgu maddeleri ile birleştirilerek geliştirilen farklı nanoharçlar ile elde edilen sonuç “a” ile temsil edilen klasik harçlar ile karşılaştırılmıştır. En başarılı sonuç, klasik harca en yakın adhezyon gücüne sahip olan nanoharç olarak H32 formülasyonu 6+6+1 oranında 6 birim Mikron boyutunda Ca(OH)_2 içeren nanosolüsyon, 6 birim nano boyutta Ca(OH)_2 içeren nanosolüsyon ve 1 birim ek dolgu maddeleri içeren formülasyonda elde edilmiştir [2].

Literatürde çalışılan bir diğer konu karbon nanotüplerin epoksi reçinelerle oluşturdukları kombinasyonlardır. Karbon nanotüplerin (CNT) dispersiyon ortamında çözündükleri maddenin mukavemetini olumlu yönde arttırabileceği düşünüldüğü için, literatürde restorasyon uygulamalarında şu ana dek konsolidasyon sağlamak amacıyla sıklıkla kullanılan epoksi reçinelerle CNT'ler arasında kombinasyonlar oluşturulması düşünülmüş ve geliştirilen bu yeni kombinasyonların yapı içine penetre olması sağlanarak, ilk durumdaki hali ile son durum arasındaki mekanik mukavemet artışını kanıtlayabilmek amacıyla numuneler üzerinde genellikle 3 nokta eğilme testi uygulanmıştır.

İtalya’da Politecnico di Torino Üniversitesi’nde Temmuz 2015 tarihinde yapılan çalışmada karbon nanotüpler organik solvent ve inorganic solvent ortamında farklı süreler ile ultrasonik prob kullanılarak dispersiye edilmiş ve ardından 2,5 cm x 2,5 cm boyutlarındaki ahşap numunelerine daldırma yöntemi ile emdirilerek doğal kapilarite etkisi altındaki davranışları ölçülmeye çalışılmıştır. İtalya’daki bu çalışmada tercih edilen yöntem yapı üzerinde yapılan uygulamalarda da rahatlıkla kullanılabilecek bir yöntem olması açısından doğal kapilarite ile emdirme yöntemi olmuştur ancak bunun yanı sıra vakum altında emdirme ve basınç destekli penetrasyonun sağlanması da uygulanabilecek yöntemler arasında yer alabilir. Yapılan bu çalışmada 2 farklı tip ahşap numunesi üzerinde durulmuştur. Bunlardan ilki yeni ahşap numuneleri, diğeri ise 18.yüzyıl yapılarından elde edilmiş orijinal numunelerdir. Bu iki farklı numune tipine de benzer işlemler uygulanarak aralarında bir karşılaştırma yapılabilmesi amaçlanmıştır. Çalışmada kullanılan karbon nanotuplerin %95 saflık düzeyinde olması önemsenmiştir.

Literatürde araştırılan çalışmalarda tespit edilen, uygulama sonrasında geri kaçma meydana gelmesi yani solventin buharlaşması sırasında nanopartiküllerin de geri kaçma yoluyla yapı iç strüktründe korunabilme güçlüğü bu alanda yapılan çalışmalarda en sık karşılaşılan sorundur. İşte bu amaçla geri kaçma hızının düşürülmesi ve absorpsiyonun sağlandığı nanopartiküllerin yapı iç strüktründe korunabilmesi en temel amaç olarak belirlenmiştir. Bu amaç doğrultusunda Bergakademie Freiberg Teknik Üniversitesi’nden Prof Dr Gerald Ziegenbalg ile görüşülmüş ve geri kaçmanın engellenebilmesi yönünde hangi tekniğin uygulanması gerektiğine dair kendisinden bilgi alınmıştır. Bu tez kapsamında Prof. Ziegenbalg’ in önerdiği çözüm yöntemi uygulanmıştır, yöntemin detayları deneysel yöntem ve laboratuvar çalışmaları kısmında anlatılmıştır.

1.3. Hipotez

Uygulama sonrasında geri kaçma ve solventin buharlaşması sırasında nanopartiküllerin de geri kaçma yoluyla yapı iç strüktründe korunabilme güçlüğü bu alanda yapılan çalışmalarda en sık karşılaşılan sorundur. İşte bu amaçla geri kaçma hızının düşürülmesi ve absorpsiyonun sağlandığı nanopartiküllerin yapı iç strüktründe korunabilmesi en temel amaç olarak belirlenmiştir.

Literatürde çalışılan nano-solusyonlardan farklı olarak farklı nanoformülasyonlar denenmiş, Ca(OH)_2 nanopartiküllerinin CNT karbon nanotüpler ile düşük, orta , yüksek v çok yüksek olmak üzere 4 farklı konsantrasyon seviyesinde kombinasyonlarının hazırlanması tasarlanmıştır. Ayrıca restorasyon uygulamalarında günümüzde halen kullanılmakta olan ancak yapıya verdiği geri dönüşü mümkün olmayan zararları bilinen epoksi reçine uygulaması üzerine testler yapılmış ve nano-tedavi yöntemlerinin epoksi reçine uygulamalarına karşı daha üstün ve daha iyi sonuç veren bir yöntem olduğunun kanıtlanması amaçlanmıştır. Değerlendirme kriterleri hem İTÜ Mekanik Deneysel Laboratuvarı 3 nokta eğilme mukavemeti testleri ile hem de İTÜ Ayazağa Nanobilim ve Nanoteknoloji Anabilim Dalı Nanoteknoloji Araştırma Laboratuvarları'ndaki SEM electron mikroskobu analizleri olarak düşünülmüş, tüm veriler ve elde edilecek sonuçların desteğiyle tarihi yapılar için günümüz ileri teknolojilerini kullanarak uygulanabilecek en iyi tedavi yönteminin ne olabileceğinin araştırılması amaçlanmıştır. Hipotez ve beklenti; nano tedavi yöntemlerinin epoksi reçine uygulamalarından daha iyi sonuç vereceği ve epoksi reçinenin aksine yapı bünyesine zarar vermeden etkili bir konsolidasyonun sağlanacağıdır.

2. NANOTEKNOLOJİNİN TANIMLANMASI

2.1 Nanoteknoloji Nedir ?

Nanoteknoloji bir boyut kavramıdır, nano boyuttaki parçacıkların normal fizik kurallarının dışına çıkmış halde oluşturdukları bu farklı bilim yerçekimi kuvvetinin nanopartikül üzerine artık etki edememesi sonucu maddenin bildiğimiz özelliklerinden farklı ve daha üstün nitelikler kazanması ve kuantum fiziğinin artık bilinen fizik kurallarının dışına çıkıp nanopartiküllere özel olarak ve onlara daha üstün özellikler kazandırma yönünde çalışması ile en mükemmeli ve kusursuzu hedefleyen özel atom ve molekül dizilimleri ile maddeyi normalde sahip olduğu özelliklerin dışına çıkaran ve üstün özellikler kazanmasını sağlayan bilim dalıdır[26].

Çizelge 2.1: Nano-düzeyde boyutlar [26]

Nanoteknolojiler 0.1-100 nm büyüklüklerle ilgilidir. 1 mikrometre= 10^{-6} m= 1000 nm; 1 nm= 10^{-9} m; 1pm(pikometre)= 10^{-12} m=0.001 nm; 1 femtometre(fm)= 10^{-15} m= 0.000 001 nm	
Atom çekirdeği	1-7 fm
Silikon atomu	0.24 nm
Su molekülü	0.37 nm
Karbon nanotüp	0.7-3 nm
DNA molekülü	2 nm
Protein molekülü	6 nm
Modern entegre devre transistör	100 nm
Kan Hücresi	2.5 mikrometre
Hayvan hücresi	2-20 mikrometre
İnsan saçı	50-100 mikrometre

Metrenin milyarda biri, 1 nm = 10^{-9} metre ile ifade edebileceğimiz bu inanılmaz küçüklükte, moleküler ve atomik düzeyde sentez, tasarım çalışmaları ile nanoteknoloji geleceğin bilimi olarak nitelendirilmektedir.

“ Nanoteknoloji alanında 3 kilit ölçüt:

- 1-100 nm aralığındaki küçüklüklerde yürütülmesi
- Geliştirilen yapıların ya da sistemlerin belirgin olarak nano boyutluluktan ileri gelen üstün özellikleri olması
- Atomik düzeyde kontrol içermesidir.”

(Baykara, 2010, s.18)’e göre; bu boyutta işleyen sistemlerin fiziği, bilinen klasik fizik kuramlarından radikal anlamda farklılık gösterecektir ve yepyeni davranım ve değişimler söz konusu olacaktır. Baykara, kuantum mekaniğinin zaten kompleks ve karmaşık işleyişinin etkilerinin de farklı olacağını ve bu boyutta daha üstün elektriksel, kimyasal, mekanik veya optik özellikler eldesinin mümkün görüldüğünü de belirtmektedir.



Şekil 2.1: Lycurgus Kupası, erken dönem Nanoteknoloji örneği

Nanoteknolojinin erken dönem uygulamalarından biri olarak bilinen, Roma Dönemi cam ustalarının yapıya ilave ettikleri nano-boyuttaki pigmentler sayesinde renk değiştiren Lycurgus Kupası nano boyutta kazanılan üstün özelliklere iyi bir örnektir. Ayrıca İznik çinilerinin sahip olduğu göz alıcı nitelik, parlaklık ve derinliğin nedeninin de bu çinilerin üretiminde nano boyutta pigment kullanımı benzeri bir teknik olduğu düşünülmektedir. “ O dönemin ustalarının sırları arasında olan nano boyutlu renklendiricilerin kullanılmasından ileri geldiği söylenebilir. ” (Baykara, 2010, s21)

2.2 Nanoteknolojinin Uygulama Alanları Nelerdir ?

- 15-16.yüzyıllarda, İznik çini sanatının en önemli eserlerinin üretildiği dönemlerde renklendirici katkıların uygulanması
- 1905 yılında Einstein bir şeker molekülünün boyutunu 1 nanometre olarak belirleyen bir makale yayınlamıştır.
- 1931 yılında Max Knoll ve Ernst Ruska electron mikroskobu geliştirerek nanoboyutta görüntü sağlayabilen araçların öncülüğünü yapmıştır.
- 1991 yılında Japonya’da ilk karbon nanotüp elde edilmiştir.
- 2005 yılında Türkiye’de TÜBİTAK MAM’da ilk kez “karbon nano-tüp” sentezlenmiştir. (Baykara , 2010, s22)

Nanoteknoloji Türkiye’de 2000’li yıllarda birçok alanda ismini duyurmaya başlamıştı. 2005 senesinde Türkiye’de TÜBİTAK MAM ‘ da sentezlenen ilk karbon nanotüpün ardından üniversitelerde karbon nanotüp (CNT) sentezine yönelik araştırma projeleri başlatıldı. 2006 senesinde benim de Kimya Mühendisliği eğitimimi aldığım Ankara Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Kimya Mühendisliği Bölümü İleri Teknolojiler Anabilim Dalı’nda karbon nanotüp sentezine yönelik çalışmalar başlatılmıştı.

Bu tez kapsamında da yoğun olarak kullandığımız karbon nanotüpler elektrik iletkenliğinin farklılaştırılabilmesi, ısı iletkenlik üzerine etkisi, en güçlü mekanik özelliklere ulaşabilmesi, yüksek mukavemet niteliği, elektronik ve veri depolama ağlarındaki kullanımı, yakıt pillerinde hidrojen depolama çalışmaları, tıp ve ilaç uygulamaları gibi pek çok alanda üstün özellikler göstermektedir [26].

Çizelge 2.2 : TÜBİTAK MAM tarafından hazırlanan tabloda nanoteknolojinin uygulama alanları ve ticari olarak satılan nanoteknoloji ürünleri [26].

Şeffaf güneş kremleri	Yakıt pilleri
Kozmetik: Dudak boyaları, yüz kremleri, saç bakım setleri, nemlendiriciler, yaşlanmayı önleyici kremler	Endüstriyel katalizörler
ısıya duyarlı, kir tutmaz, ter ve koku tutmaz elbiseler	Özel otomotiv ve havacılık komponentleri
Gıda katkıları	Askeri alanda uygulamalar
Yiycek paketleme ambalajlama	Dizüstü bilgisayar, cep telefonu, dijital kamera ekranları
Tarımsal gübreler	Futbol stadyum ışıklandırma
Uzun süre dayanımlı mobilya ve oto boyaları	Metal kesme uçları
Kendi kendini temizleyen pencere cam ve bina yüzeyleri	Yansımaya önleyici gözlük ve oto cam kaplamaları
Bilgisayar devreleri , cep telefonu	Katalitik konvertörler
Mürekkepler	Oto çamurluk ve diğer parçalar
Manyetik kayıt teypleri ve hafıza depolama aygıtları	Tenis topları ve raketler
Optik fiberler	Dişçilik yapıştırma malzemeleri
Kimyasal mekanik parlatma	Yanık ve yara bandajları
Mayın tespit	Biyo görüntü ürünleri
Katı hal pusulalar	Çevre koruma malzemeleri
	Dezenfektan ve anti-bakteriyel uygulamalar
	Kir ve çizik tutmaz duvar kaplamaları

Nanoteknolojinin gelecekteki uygulama alanları arasında şu konular üzerinde etkili olabileceği beklenmektedir:

- Kanser üzerine yapılacak uygulamalar
- Nano-denizaltılar yöntemi ile kan damarlarının açılmasına yönelik tıbbi uygulamalar
- Tıp alanında hücre onarımı ve yaşlanmanın geciktirilmesi
- Dünyada gıda sorununun çözümü
- Bilgisayar ve Elektronik teknolojileri
- Uçak Uzay Savunma Sanayi [26]

Çizelge 2.3 : TÜBİTAK MAM tarafından hazırlanan tabloda nanoteknoloji uygulama alanları [26].

Malzeme/ Teknik	Uygulamalar	Pazar Durumu
Kuantum-Kuyu Yapılar (Quantum-well) ultra incelikte yarı-iletken malzemelerin modern kristal büyütme teknolojileri ile geliştirilmesi	Telekomünikasyon ve optik endüstrisinde; lazer sistemlerinde ve veri iletişim alanlarında	CD çalarlarda uygulanmakta ancak iletişim alanı için 4-5 yıl öngörülmekte
Kuantum –Nokta Yapılar (Quantum dot) floresan/ışıldayabilen nano-parçacıklar ancak bir etki ile parlamakta	Maliyet ve yüksek ısı sorunlarının aşılabileceği değerlendirilmektedir.	Araştırma aşamasında, 7-8 yıl öngörülmekte
Fotonik Kristal Teknolojileri Fotonik entegre devreler elektronik devrelere göre milyonlarca defa yoğunlukta olacak	Çok düşük güçte çalışan cihazlar için büyük potansiyel arz ediyor.	Henüz Ar-Ge aşamasında

Karbon Nano-tüpler	Nanoelektronikte temel bir bileşen olarak üstünde yoğun çalışmalar sürüyor; iletken, yalıtkan, yarı iletken özelliklere sahip; RAM, ekran, hafıza ve bilgi depolama amaçlı uygulama planlanıyor; e-kağıt olarak ticarete yaygın kullanımı bekleniyor	Ticari prototip nanotüp esaslı RAM, 1-2 yıl içerisinde; düz ekran teknolojisinde başladı; e-kağıt sektöründe başlamak üzere
Spintronikler Elektron spin özelliklerinin belirgin şekilde geliştirilmesi ve işlevsel olarak yeni sistemlerde uygulanması	Ultra yüksek kapasitede bilgi depolama ve bilgisayar hafızalarında kullanımı	İlk ürünler çıkmak üzere
Polimerler Elektrik akımı ile ışıldayabilen organik esaslı malzemeler	Ekran teknolojilerinde	Ticari ürünler başladı
Moleküler Nanoteknoloji DNA bilgisayarları gibi	Tek moleküler yapıya bağlı devreler ve transistörler	Henüz araştırma aşaması; 2015 sonrası hedeflenmekte
Kuantum Bilgi Süreçleri	Yoğun araştırmalar sürmekte; bilgisayar teknolojilerinde radikal ve devrimsel değişim potansiyeline sahip	Henüz araştırma aşamasında, ABD 'de savunma Ar-Ge projeleri yoğun olarak sürmekte; 2015 sonrası hedefleniyor

Çizelge 2.4: Nanoteknoloji ile ilgili bilimsel / teknik disiplinler [26].

Disiplin / Alan	Örnekler
Fizik	Analiz Cihazları ve manipülasyon sistemleri: taramalı prob mikroskobu; yakın-alan optik mikroskop; optik cımbız Nano yapıların elektronik/manyetik/optik özellikleri
Kimya/ Malzeme Bilimi	Nanomekanik Kendi kendine organizasyon Parçacıklar Kaplamlar Gözenekli Malzeme Dendritik Moleküller
Elektronik	Nano-elyafı kompozitler
Bilişim	DNA – esaslı scaffolds Optik/electron/iyon-ışın litografisi
Biyoloji	Tabakalı Manyetik Sensör Mekaniksel olarak hareketli veri depolama problemleri İletken ve devre elemanı olarak nanotüpler DNA kompüting
Tıp	Moleküler computing Biyomolekül analiz

Tıp (önceki sayfanın devamı)	Hücre Süreç Analizi Biyomineralizasyon Biyolojik motorlar Biyokompüter Antijen / antibody / DNA patternle kaplı parçacıklar: optic işaretleme, ayırma için manyetik veya ısıtma; ilaç salınımında ilaçların gönderilmeleri için nanonoktalar DNA yongaları Biyo-uyumlu malzemeler Analiz ve ilaç salınımı amaçlı protezler Sinir/ beyin temas elektrotları
------------------------------	---

Çizelge 2.5 : TÜBİTAK MAM tarafından hazırlanan tabloda nanoteknoloji düzeyinde karmaşıklık alanına göre sınıflama [26]

Sınıf / Alan	Örnek
HOMOJEN/ PERİYODİK (KÜTLE)	
Nanoparçacık tozları – solvent içinde	Boya, güneş kremi
Nanotüp , nanotel	Karbon nanotüp
nm kalınlıkta tekli tabakalar, örneğin solüsyondan sıvı absorplayarak ve sıkça tercihsel organizasyonun kendi-organizasyonel yetisi oluşturulması; aynı zamanda tozun ısıtmasıyla ayarlanması 3 boyutlu tabakalı düzen	Sert yüzey için elmas tabaka, moleküler elektronik, koruma kaplamaları, güneş enerjisi eldesi için tekli-tabaka
3 boyutlu periyodik/rastgele düzen	Manyetik depolama
KOMPLEKS YAPILAR	Protein Kristal, zeolite, 3 boyutlu moleküler hafıza
Lineer Zincirler	
Çoğunlukla bir yüzeyde çok az derinlikte	Bilgi taşıyıcı molekül (DNA gibi)
Yüzey teknikleriyle üretilmiş, çoklu tabakalı	Daha minyatürleştirilmiş mikroelettronikler, nanomekanik aygıtlar
Tam olarak 3 boyutlu kendi kendine kopyalamasız	Dikey-boşluk yüzey ışımalı lazerler

Tam olarak 3 boyutlu kendi kendine kopyalayan	DNA biyomoleküler bilgisayar, nanomakine Kendi kendini kopyalayan nano-robot
---	--

Çizelge 2.6 : Nanoteknoloji ve Nanoyapılı Malzemeler [26]

OTOMOTİV	Bor esaslı oto yağları, oto boyaları
İLAÇ	Yeni ilaç araştırmaları nanoteknolojinin en çok ses getirecek olan alanı
YAPI İNŞAAT	İnşaat malzemeleri, yalıtım malzemeleri, mobilya, kolay temizlenebilir seramik karo fayanslar
GIDA – AMBALAJ	Bu alanda önemli ölçüde yatırım yapılmakta
KİMYA	İleri yakıt ve endüstriyel yağlar, bor kimyasalları
MALZEME	Teknik seramikler; toz metalurjisi, karbon nanotüpler; suni elmas
SAVUNMA	Önemli ve kritik projeler devam etmekte
TAKI-ALTIN GÜMÜŞ İŞLEME; MÜCEVHERAT	Özel tasarımlı, altın gümüş kaplamalar
DİĞER	Nanovakum sistemleri, su filtrasyonu, nano-cihazları

3. NANOTEKNOLOJİNİN MİMARİ KORUMA ALANINDAKİ KULLANIMI

Giriş bölümünde de ifade edildiği gibi nanoteknoloji mimari koruma alanında çok geniş bir uygulama alanına sahiptir. Avrupa ülkelerinde özellikle de İtalya’da ve deneysel çalışmalarımın bir kısmını gerçekleştirdiğim Almanya’da, nanopartikül bazlı solüsyonların yapı bünyesine penetre olmasını sağlayarak yapının strüktürel mukavemetini arttırması yönündeki çalışmalar sürdürülmektedir. Ayrıca Avrupa Komisyonu Horizon 2020 projeleri kapsamında nanoteknoloji tabanlı tedavi yöntemlerinin Avrupa kültür mirasının korunması amaçlı kullanılması adına yeni proje çağrıları yayınlamaktadır. Nanoteknoloji tabanlı restorasyon teknikleri Avrupa ülkelerinde şu an restorasyon tekniklerinde geline son noktayı ifade etmektedir ve bu konuda Ar-Ge çalışmaları sürdürülmektedir.

3.1 Nanoteknolojinin Mimari Yapıların Taş Koruma ve Sağlamaştırma Çalışmaları Üzerine Kullanımı

Nanopartiküllerin dispersiyonları ile tedavi

Avrupa Komisyonu 7.Çerçeve Programı kapsamında 01.09.2008 – 31.08.2011 tarihleri arasında 213651 protokol numarası ile yürütülen “Stone Conservation for Refurbishment of Buildings” - Binaların Yenilenmesi için Taş Koruması – projesi taş koruma ve sağlamaştırma alanında literatürde bilinen ve farklı çevrelerce başarısı onaylanan en iyi araştırma projelerinden biridir. Projenin genel koordinatörlüğünü benim de tez çalışmalarımın başından beri sürekli e-mail ler vasıtasıyla desteğini aldığım , İTÜ Nanoteknoloji laboratuvarlarında yaptığım deneyler sırasında yol izini belirlemek amacıyla birçok kez danıştığım ve ardından kendisinin davet mektubu üzerine deneysel çalışmalarımın bir kısmını kendisinin Dresden’deki laboratuvarlarında yapma şansı bulduğum ancak ne yazık ki babamın ben Dresden’e gittikten kısa bir süre sonra geçirdiği kalp krizi sonrası kaybıyla, çalışmalarımızı yarıda bırakıp döndüğüm, değerli hocam Prof Dr Gerald Ziegenbalg yapmıştır. Bu

projede, organik solventte dispersiyona uğratılmış kalsiyum hidroksit ve kireç bazlı nanopartiküller kullanılmıştır. Organik solvent kireç dispersiyonlarının amacından daha önce giriş kısmında bahsedilmişti ancak burada kısaca yeniden bahsedecek olursak

- Uygulanan konsolidantın (sağlamlaştırıcı) bina malzemesi ile uyumu,
- Partikül boyutundan dolayı, penetrasyon açısından sınırlama olmaması
- Çözünebilir tuzların taşınmasına izin vermemesi

gibi nedenler bu çalışmada kireç nanopartiküllerinin uygun dispersiyonlarının elde edilerek yapı içine penetre edilebilmesi yönünde bir tedavi uygulanması metodunun tercih edilmesine neden olmuştur. Ayrıca;

- Substratın gözenek yapısına uygun penetrasyon davranışı için;
- Uygun çözücü ile seyreltme (dilution)
- Eklenen katkı maddeleri
- Yüzeye tamamlayıcı tedavi / son işlem uygulanması

gibi etkiler dikkate alınmalıdır.

Poröz (gözenekli, boşluklu) yapıların güçlendirilmesinden başka, kireç nanosolüsyonları çatlakların, yarıkların, kopmaların ve pul pul dökülmelerin, yapraklanmaların tedavisinde de kullanılabilir. Bu amaçla nanosolüsyon bazı ek katkıları, dolgular ve agregalarla farklılaştırılmalıdır.

Yapının porozitesinin, stabilitesinin ve yeniden tedavi edilebilirliğinin değişmezliği esas alınır; klasik restorasyon uygulamalarında kullanılan polimerler ilave zarar getirmektedir [2].

Polimerlerin restorasyon uygulamalarında kullanımının doğru olmadığı gerçeği Dresden’de 03.03.2016 günü Prof Dr Gerald Ziegenbalg ile yapılan toplantıda da gündemi oluşturmuştur. Avrupa’da da birçok hatalı restorasyon uygulamasında kullanılan polimerler yapıya geri dönüşü olmayacak şekilde zararlar getirmektedir ve artık eskide kalması gerektiğini düşünülen bu yöntem Prof Dr Gerald Ziegenbalg’ın de kullanılmasını uygun görmediğini belirttiği üzere hatalı bir yöntemdir.

Polimerler sıcaklık etkisi ile yeniden yapı malzemesi ile reaksiyona girebilmektedir. Kış ile yaz, gece ve gündüz arasındaki sıcaklık farklılıkları polimerlerin yapı malzemesi üzerinde istenmeyen yan reaksiyonlar vermesine neden olabilmektedir.

Ayrıca polimerler polivinilklorür (PVC) uygulamalarında örneği görülebileceği gibi yapı malzemesinin nefes almasını engelleyen yapılardır. Yeterli havalandırmanın sağlanamadığı bu yapılarda küf ve mantar oluşumu kaçınılmaz hale gelebilir.

Polimerler n tane molekül yapıli bileşimin biraraya gelmesiyle oluşturdıkları polimerizasyon reaksiyonu sonucunda oluşan yapay malzemelerdir. Bileşimleri sentetik kimyasal malzemelerden oluşmaktadır ve tarihi yapılarda kullanılan küfeki yapı malzemesi ve ahşap gibi doğal malzemelere uyum sağlamaktan çok uzaktırlar.

Yapı morfolojileri doğal organik malzemelerden tamamen farklıdır. Polimerleşme reaksiyonları ve polimer kullanımı kimyada petro-kimya endüstrisinde kullanılması uygun olabilecek bir yöntemdir. 2006 Eylül döneminde “Polimerizasyon Teknikleri” adlı lisanüstü dersi kapsamında, Ankara Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Kimya Mühendisliği Bölümü öğretim üyesi Doç Dr Ali Karaduman’dan alınan bilgiler çerçevesinde yapılan bu yorumlar neticesindeki görüşler 03.03.2016 tarihinde Dresden’de Prof Dr Gerald Ziegenbalg’e de iletilmiştir. Kendisi de restorasyon uygulamalarında polimerik malzeme kullanımını doğru bulmadığını ifade etmiştir. Piero Baglioni’nin “Nanotechnologies in the Conservation of Cultural Heritage” adlı eseri sayfa 15’de de sentetik malzemelerin ve epoksi reçinenin restorasyon uygulamalarındaki kullanımının uygun görülmediği belirtilmiştir [28].

İşte bütün bu nedenlerle restorasyon uygulamalarında polimer kullanımı bir mimar ve bir kimya mühendisi olarak benim asla onaylamadığım ve Avrupa’daki uygulamalarda artık nano – bazlı tedavi yöntemlerine geçildiği gibi Türkiye’deki uygulamalarda da geçilmesini ümit ettiğim bir durumdur.

Avrupa Komisyonu 7. Çerçeve Programı kapsamında hazırlanan projede de tercih edilen konsolidasyon malzemesi kalsiyum hidroksit nanopartiküllerinin uygun dispersiyonlarının hazırlanması yöntemi olmuştur [2]. Kalsiyum hidroksit nanopartikülleri uygulandığı substrat yüzeyindeki doğal taş ve harç ile benzer kimyasal ve minerolojik bileşim gösteriyor olması, partikül boyutundan dolayı yapı malzemesi içerisinde derine penetrasyon niteliğinin bulunması, uygulandığı substrat yüzeyinde sahip olduğu yüksek reaktivite gücü ve reaksiyon hızı, bilinen net bileşimi

ve yüksek saflık derecesi, çevreye duyarlı ve toksisite içermeyen bir malzeme olması gibi nedenlerle literatürde en iyi sonuç verdiği farklı bilim çevreleri tarafından kanıtlanmış olan konsolidasyon malzemesi olarak bilinmektedir. Bu tez kapsamında konsolidasyon amaçlı tercih edilen nanopartiküller de yine kalsiyum hidroksit nanopartikülleri olmuştur. Ancak deneysel yöntem kısmında anlatılacağı gibi kalsiyum hidroksit nanopartikülleri karbon nanotüplerle (CNT) modifiye edilerek, CNT ' lerin mukavemet artırma etkisinden yararlanılması amaçlanmıştır.

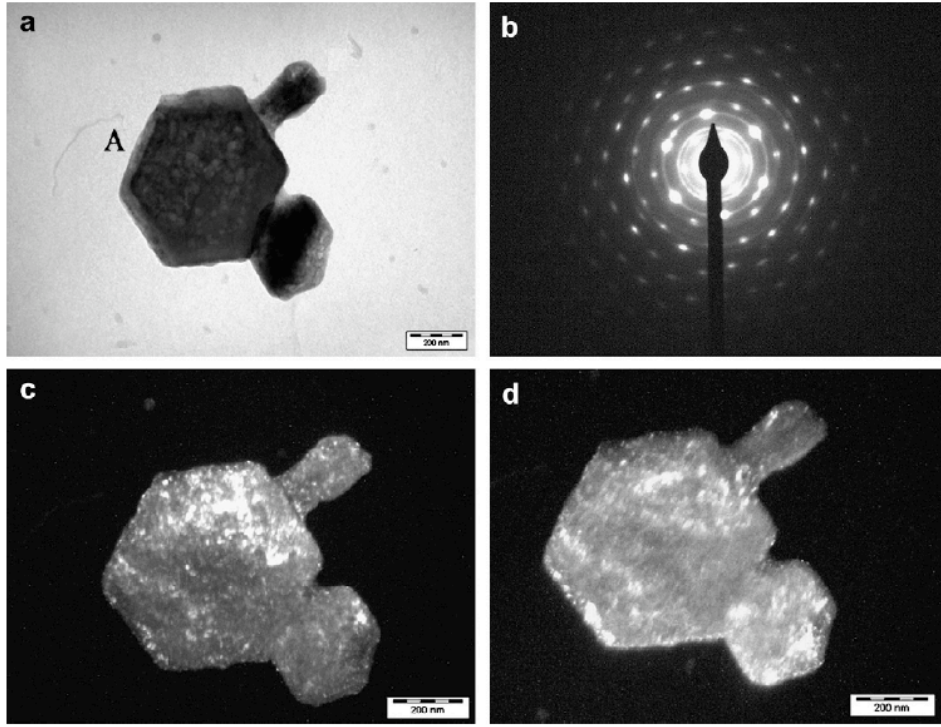
Avrupa Komisyonu 7.Çerçeve Komisyonu projesi kapsamında nanopartikül boyutu 50-250 nanometre arasında olan kalsiyum hidroksit nanopartiküllerinin organik solvent, n-propanol ve 2-propanolde farklı dispersiyonları hazırlanmıştır. Partikül boyutunun küçüklüğü hazırlanan dispersiyonların stabil kalmasını sağlamak açısından önemlidir. Partiküllerin konsantrasyon aralığı olarak 5-25 g/L spektrumu tercih edilmiştir.

Projede ayrıca mikro ölçekte nanopartiküller içeren ve daha yüksek konsantrasyon düzeyine sahip (300 g/L) kalsiyum hidroksit mikro – partikülleri de kullanılmıştır. Kullanılan mikropartiküllerin boyutu 1-3 mikrometre aralığındadır. Tedavideki görevi poröz (gözenekli) yapı malzemesi için çatlakları doldurma amaçlı kullanılmasıdır.

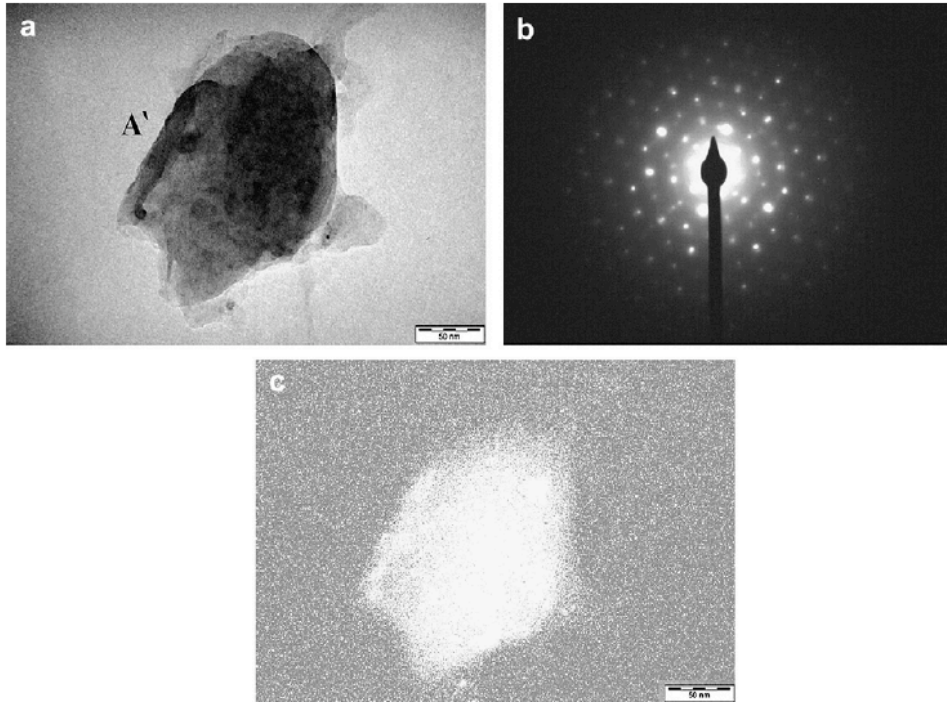
Uygulanan tedavide organik solventin buharlaşması sonrasında tedaviye maruz kalmış substrat yüzeyinde geriye hiçbir artık madde kalmadan karbonatlaşmanın sağlanabilmiş olması esastır. Geleneksel kirecin atmosferik karbondioksit ile verdiği reaksiyona benzer bir karbonatlaşma reaksiyonu yapı içinde güçlenmeyi sağlamaktadır

Piero Baglioni konuyla ilgili makalesinde uygulanan tedavi yönteminin niteliği hakkında şunları belirtmiştir [27];

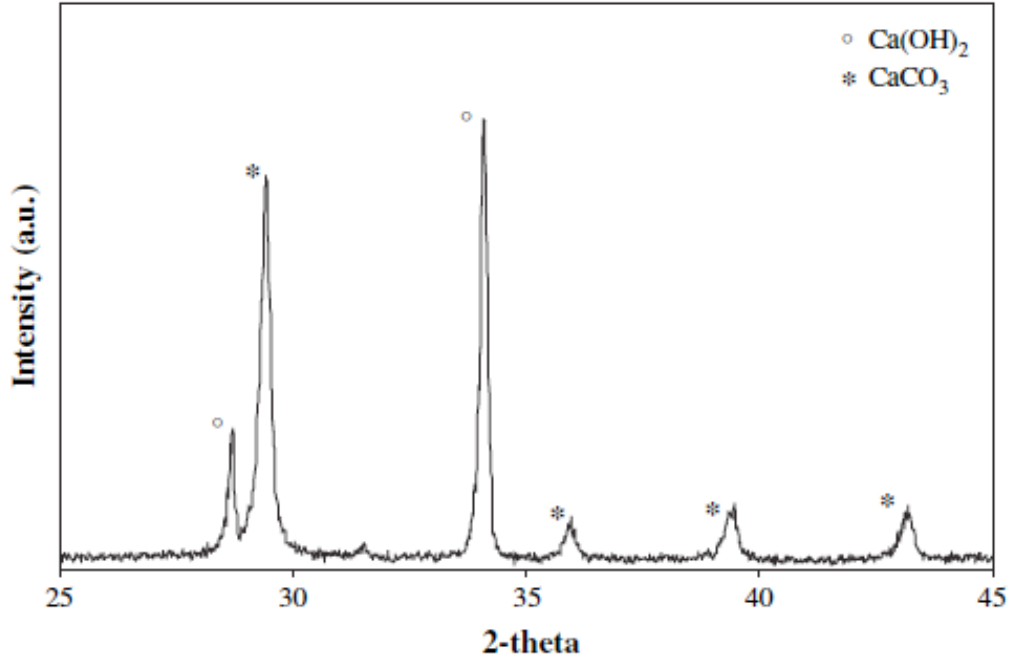
- Uygulanan tedavi geriye dönüşü olabilir bir yöntem olmalıdır. Böylece uygun görülen herhangi bir anda tedavi öncesi duruma geri dönüş yapılabilir.
- Uygulanan tüm kimyasallar maksimum durabiliteyi ve kimyasal inert niteliklerini her daim koruyabilmelidir .
- Koruma ve restorasyon amaçlı kullanılan tüm kimyasallar substrat ile uyumlu olmalıdır.



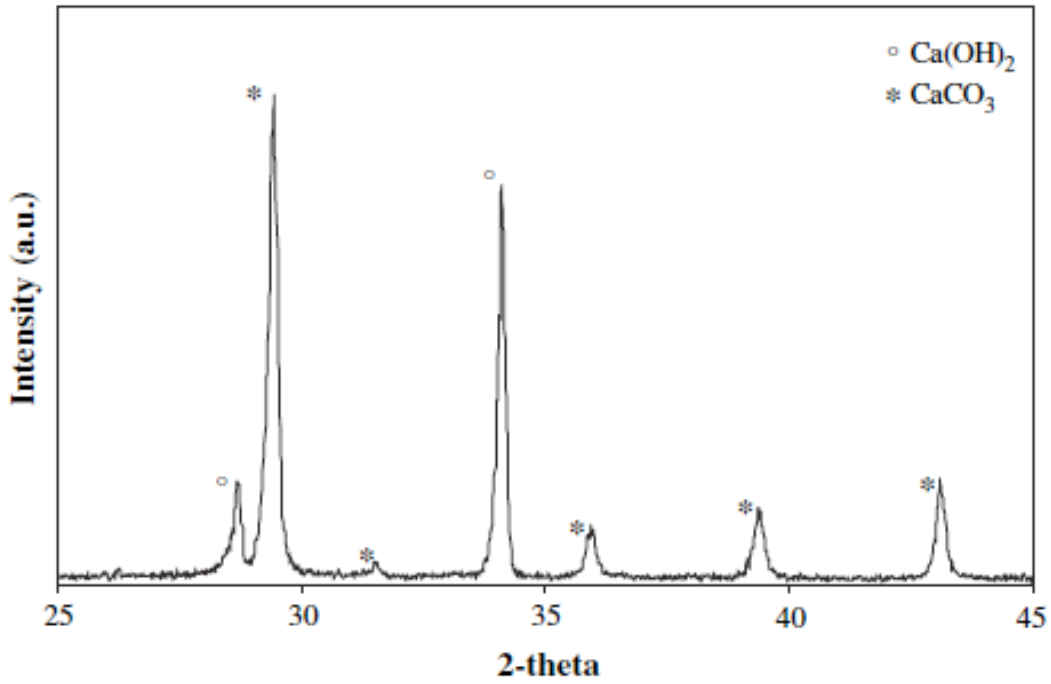
Şekil 3.1 : a) Bir grup nanokireç partikülünün TEM analizi , b) A partikülünün elektron difraksiyon görüntüsü, c ve d) A nanopartikülünün 2 farklı kristalin düzlemde elde edilmiş karanlık alan görüntüsü [5]



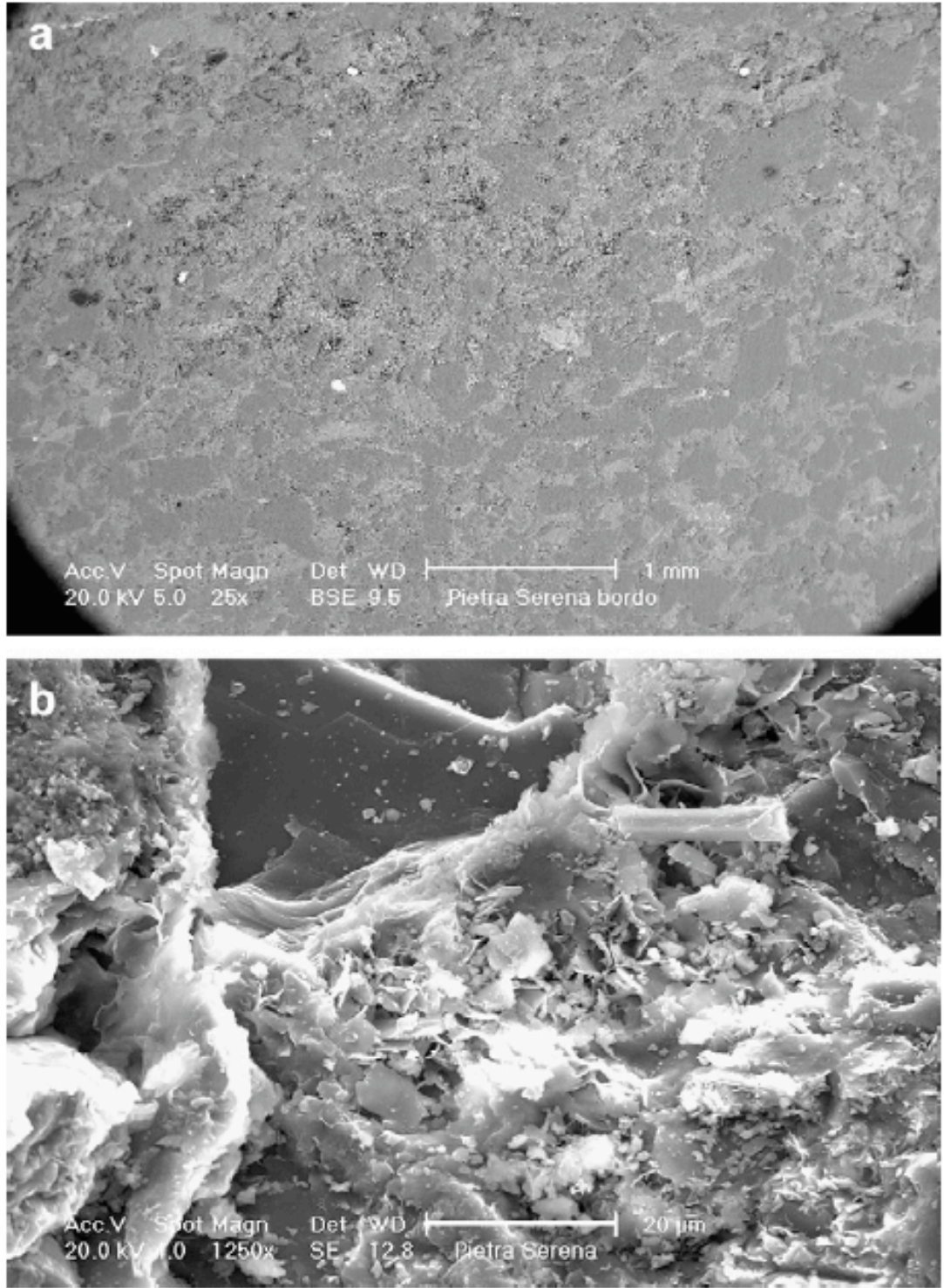
Şekil 3.2: a) küçük tek bir nanopartikülün (A') TEM elektron mikroskobu görüntüsü, b) A' nanopartikülünün elektron difraksiyon görüntüsü, c) A' nanopartikülünün karanlık alan görüntüsü [5]



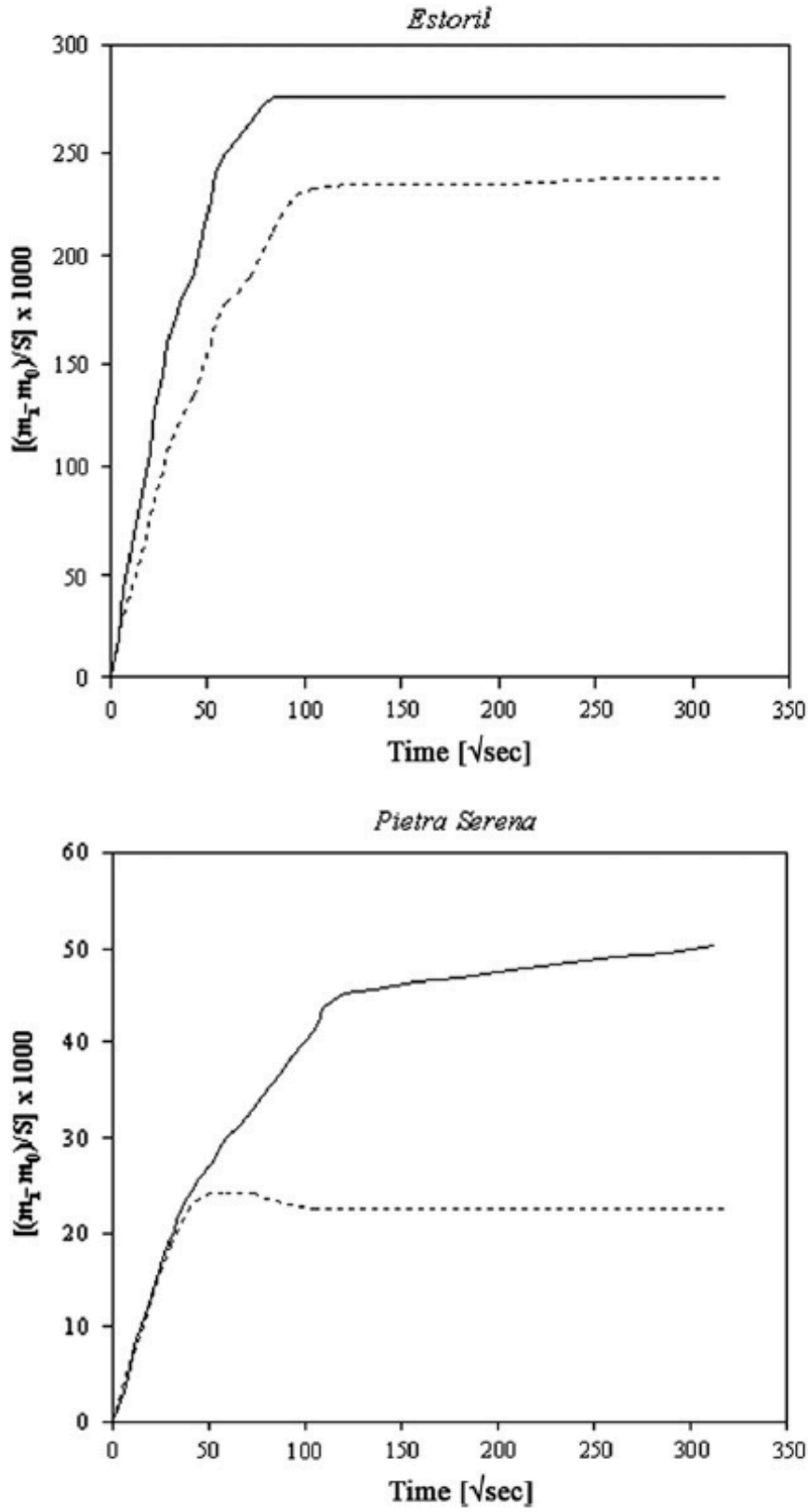
Şekil 3.3: 15mg/ml konsantrasyonunda su bazlı nanokireç süspansiyonunun XRD analizi [5]



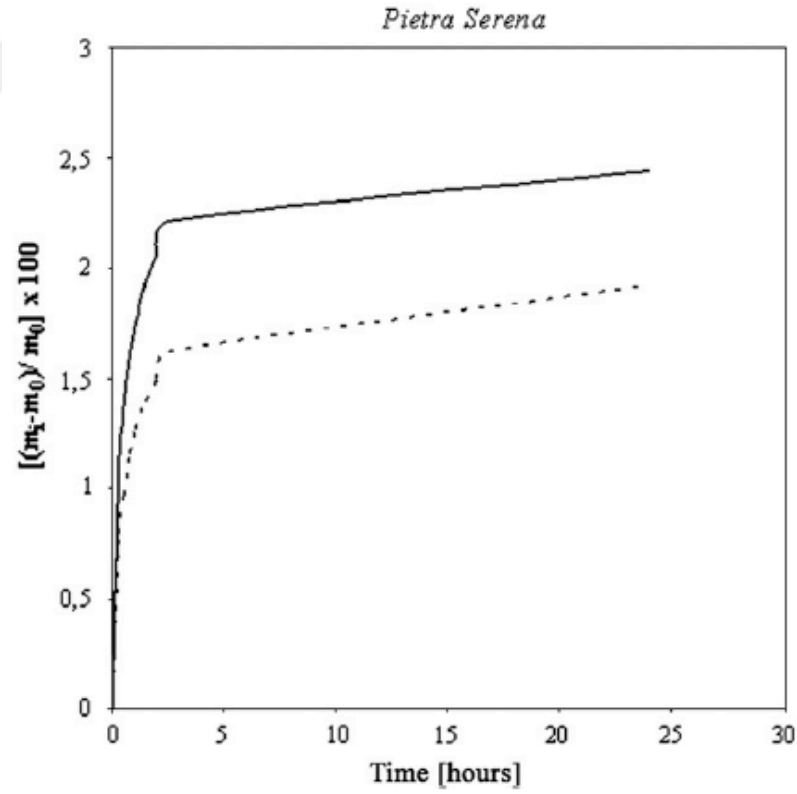
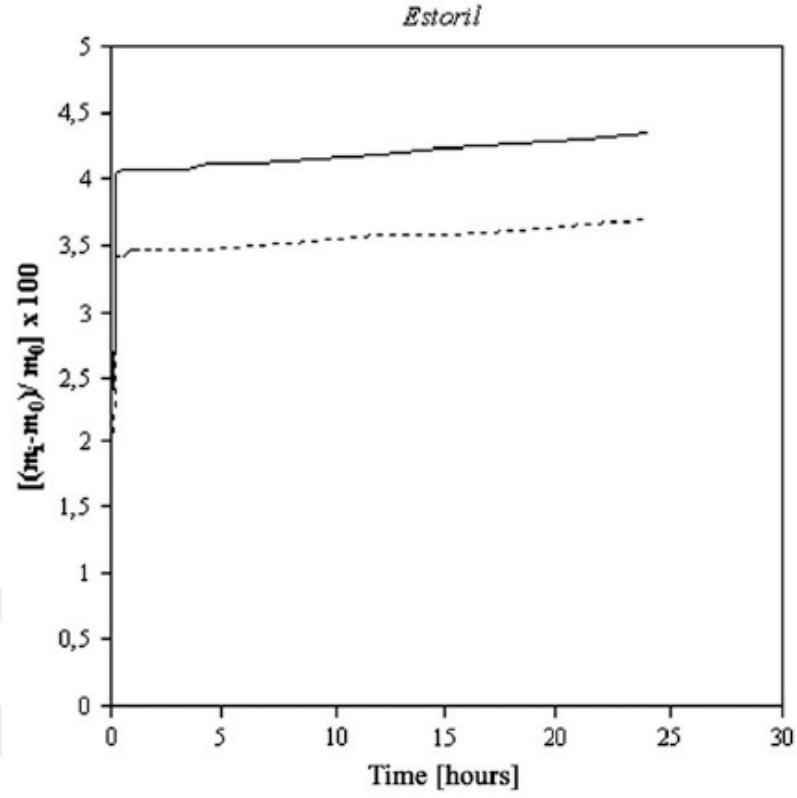
Şekil 3.4 : Uygun solvent olarak organik solvent kullanılmış nanokireç partiküllerinin XRD analizi [5]



Şekil 3.5: Pietra Serena taş numunesi ile çalışılmış SEM analizi sonuçları, a) penetrasyon derinliği , b) tedavi sonrası tanecik yüzeyinde adhezyon gücü [5]



Şekil 3.6: Nanotedavi uygulaması öncesi ve sonrası kapilarite etkisinin karşılaştırılması; (capillarity curves) dolu çizgi=uygulama öncesi kapilarite, kesikli çizgi=uygulama sonrası kapilarite [5]



Şekil 3.7: Nanot tedavi uygulaması öncesi ve sonrası su emme etkisinin karşılaştırılması; (imbibition curves) dolu çizgi=uygulama öncesi kapilarite su emme, kesikli çizgi=uygulama sonrası kapilarite su emme[5]

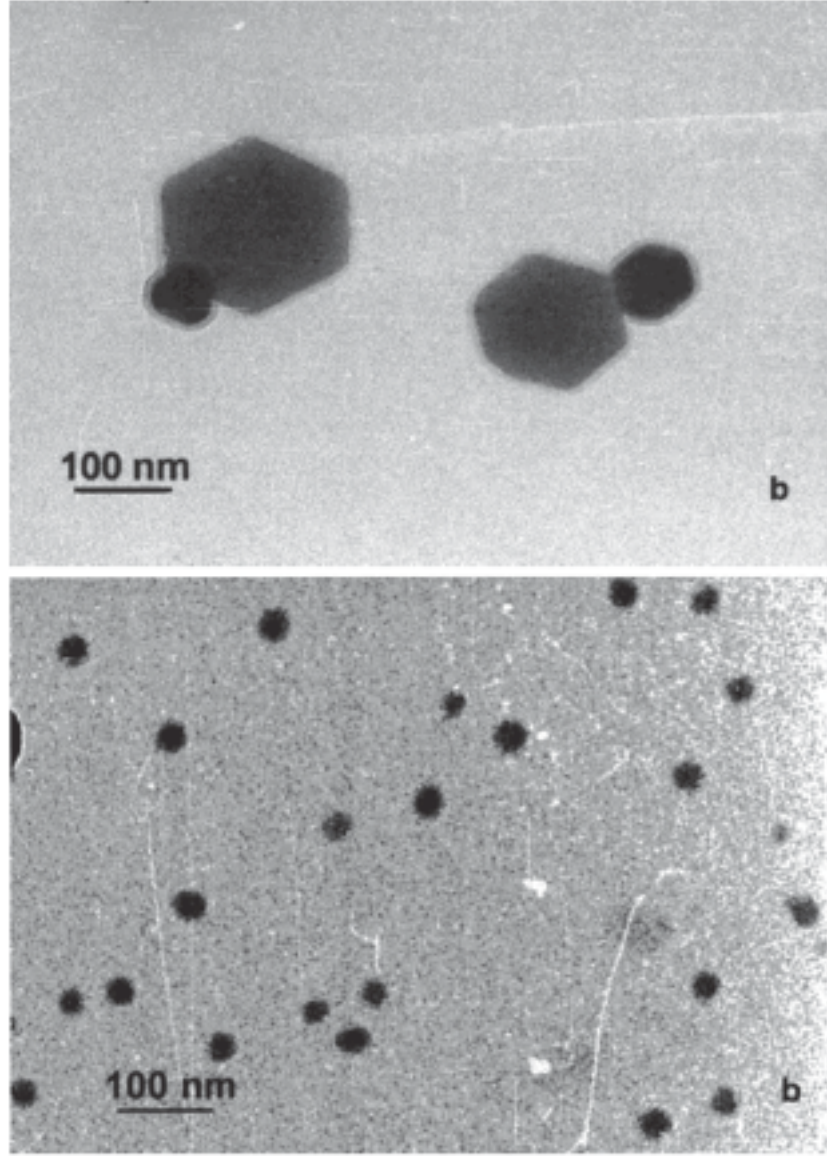
Taş konsolidasyonu tedavisini etkileyen parametreler şunlardır [28];

- Çevresel faktörler (sıcaklık, bağıl nem)
- Konsolidantın karakteristiği (partikül boyutu, solvent, eskitme süresi)
- Substratın (üzerine konsolidant uygulanacak yüzey) fizikokimyasal özellikleri (kimyasal bileşimi, porozitesi, vb.)
- Kirlenme etkisinin varlığı (tuzlanma etkisi gibi)
- Sentetik polimerler gibi önceki restorasyonlardan kalmış bozulmaya yol açan malzemelerin varlığı
- Uygulama tekniği (fırçalama, spreyle, enjeksiyon, ...)

Taş konsolidasyonu çalışmaları ayrıca bağıl nem düzeyi ile direkt olarak etkilenmektedir. Bu amaçla literatürde en uygun bağıl nem düzeyinin ne olması gerektiğine dair yapılan çalışmalarda, optimum bağıl nem düzeyi %75 olarak tespit edilmiştir [15, 28].



Şekil 3.8: (Üst satır) İtalya Milano’da Ca’Grande Binası, üst sağ resimde restorasyon alanı gösterilmektedir. Alt satırda Ca’Grande binasındaki bozulmalara nanopartiküllerin uygulanışı, solda uygulama öncesi durumu, sağda fırçalama ile uygulama tekniği, (Copyright 2013, Elsevier) [28]



Şekil 3.9: Diollerde homojen faz reaksiyonu sonucu elde edilmiş altıgen ve küre şeklindeki kalsiyum hidroksit nanopartiküllerinin TEM analizi [28]

Copyright 2001 American Chemical Society

Karbonatlaşma prosesinin bağıl nem ile direkt olarak ilişkili olduğu bilindiğinden literatürde en uygun bağıl nem değerini saptayabilmek amacıyla çalışmalar yapılmıştır [15,28]. Bu çalışmalarda 28 gün boyunca kalsiyum hidroksitin karbonata dönüşme reaksiyonu gözlemlenmiş ve sonuçlar monitorize edilmiştir. Bağıl nemin %75 – 90 arası olduğu değerlerde karbonatlaşma prosesinin çok daha hızlı gerçekleşebildiği gözlenmiştir. Bu örneklerde kalsiyum hidroksitin 7 gün içerisinde karbonata dönüştüğü gözlenmiştir [28].

Taş konsolidasyonu konusunda Avrupa Komisyonu 7.Çerçeve Programı kapsamında hazırlanan projede [2] farklı dispersiyon ortamlarında farklı solventler üzerinde 5 farklı konsantrasyon (5 – 25 g/L spektrumu arasında) üzerinde çalışılmış ve sonuçta en etkin nanosolüsyonların hangi bileşim ile elde edildiği fenolftalein testi ve 3 nokta eğilme testi (three point bending test) ile tespit edilmiştir.

Projede uygulama tekniği olarak daldırma yöntemi ya da pipet ile nanosolüsyon enjeksiyonu teknikleri kullanılmıştır. Uygulama sonrası stabilizör amaçlı Klucel-G uygulaması yapılmıştır. Bu uygulama aynı zamanda Prof Dr Gerald Ziegenbalg hocamın yaptığım deneylerde uygulamam için bana önerdiği yöntemdir.

Taş konsolidasyonu deneyleri için eğer tarihi yapı üzerinden orijinal numune alınamıyorsa, bu durumda yeni taş numuneleri tuz testi ve UV etkisi altında eskitme işlemi uygulanarak benzer etki sağlanması ve bu numuneler üzerine deneylerin devamı sağlanabilir.

Nanopartikül dispersiyonlarının farklı uygulama teknikleri

Nanopartikül dispersiyonlarının farklı uygulama teknikleri arasında sprey ile uygulama, şırınga ile enjeksiyon, daldırma küveti ile uygulama, pipet ile uygulama gibi farklı teknikler sayılabilir. Tarihi yapı üzerinde yapılan uygulamalarda freskler ve duvar bezemeleri gibi detay noktalara yapılan uygulamalarda enjeksiyon ile uygulama yöntemi tercih edilmektedir.

Bu tez kapsamında tercih edilen yöntem daldırma küveti ile uygulama yöntemi olmuştur. Nanopartikül dispersiyonlarının yapı malzemesine emdirilmesi işlemine doygunluk noktasına erişinceye dek devam edilmiştir.

Doygunluk noktasına erişilmesi anı peşi sıra yapılan hassas tartımlar sonrasında iki tartım arası fark oluşmayacak şekilde oluncaya dek daldırma kuvvetlerinde emdirme işlemine devam edilerek tespit edilmiştir.

3.2 Nanoteknolojinin Mimari Yapıların Harç Koruma ve Sağlama Çalışmaları Üzerine Kullanımı

Nanoformülasyonların harç koruma ve sağlama çalışmaları üzerine uygulamaları konusunda literatürdeki en iyi örneklerden biri yine Avrupa Komisyonu Horizon 7.Çerçeve Projeleri kapsamında çalışılmış olan projede [2] gözlenmiştir. Bu çalışmada iki farklı harç numunesi üzerine deneyler sürdürülmüştür. Bunlar zayıf dolomitik kireç harcı ve zayıf alçıtaşı (jips) harcı numuneleridir. Çalışmada dolomitik kireç harcı numunelerinin hazırlanması sırasında kuvars kumu ve bağlayıcı ; zayıf dolomitik kireç harcı numunelerinin hazırlanması sırasında ise kırılmış alçıtaşı (jips) parçacıkları ve kuvars kumu kullanılmıştır. Numune boyutları, test sonuçlarının başarısının değerlendirilmesi yine 3 nokta eğilme testi ile yapılacağı için benim de tez çalışmam sırasında bağlı kaldığım evrensel standartlar olan DIN EN 12372:1999 standartlarına bağlı kalınarak belirlenmiştir. Her iki farklı bileşimdeki harç kombinasyonu için yapılan deneyler sırasında numunelere farklı konsantrasyonda ve farklı solventlerde çözülmüş nanopartiküller absorbe ettirilmiştir ve harçların bu işlem sonrası ne kadar mukavemet kazandığı ölçülmüştür. Zayıf dolomitik kireç harcı için en iyi sonuçlar farklı solvent kombinasyonlarının birlikte kullanıldığı nanopartikül solüsyonlarında elde edilmiştir. Uygulamalar sırasında konsantrasyon değerleri giderek arttırılmıştır. Deney sırasında solventin buharlaşması sonrasında nanopartiküllerin yüzeyde birikim yaptığı gözlenmiştir. Benim de tez çalışmam sırasında kullandığım fenolftalein testi bu uygulama sırasında tercih edilmiştir. Aynı şekilde zayıf alçıtaşı (jips) harcı için yapılan çalışmalarda da hiç uygulama yapılmamış durumuna nazaran %680 oranında mukavemet artışı ve başarı sağlanmış olması nanosolüsyon bazlı tedavilerin harç uygulamaları üzerinde de çok iyi sonuçlar verdiğini ispatlamıştır [2].

3.3 Nanoteknolojinin Mimari Koruma Alanındaki Diğer Uygulamaları

Bu tez kapsamında nanoteknolojinin mimari koruma alanındaki uygulamaları üzerine yapılan çalışmalar yapının strüktürel mukavemetinin sağlanması esas alınarak tasarlanmıştır. Amaçlanan yöntem bir plastik makyaj ya da kısa süreli bir onarım değildir. Yapının içten güçlenmesi nanoformülasyonlar sayesinde yapıyı güçlendirecek özel formüle edilmiş bileşimlerin partikül boyutuna bağlı olarak yapı

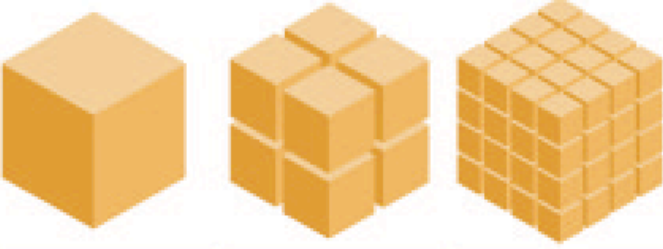
içine penetre edilmesi ve bu formülasyonların yapı içinde karbonatlaşma reaksiyonu vermesi ile yapının strüktürel mukavemetini arttırmasıdır.

Mukavemet etkisinin arttırılmasına yönelik bu çalışmalar nanoteknolojinin mimari restorasyondaki en önemli aşamasıdır ve gerek harç konsolidasyonu gerek taş konsolidasyonu olmak üzere her iki uygulama alanında da şu ana dek etkinliği kanıtlanmış %680 'e varan mukavemet artışı sağladığı literatürdeki başarılı çalışmalar ile kanıtlanmıştır [2]. Ancak bunun yanısıra nanoteknolojinin yine restorasyon uygulamalarında kullanımına yönelik olarak [28];

1. bezemelerin ve duvar fresklerinin nano - konsolidasyonu,
2. bezemelerin ve duvar fresklerinin nano - temizlenmesi,
3. önemli eserlerin ve tabloların nano - temizlenmesi,
4. kağıt, tuval ve ahşabın nano - temizlenmesi,

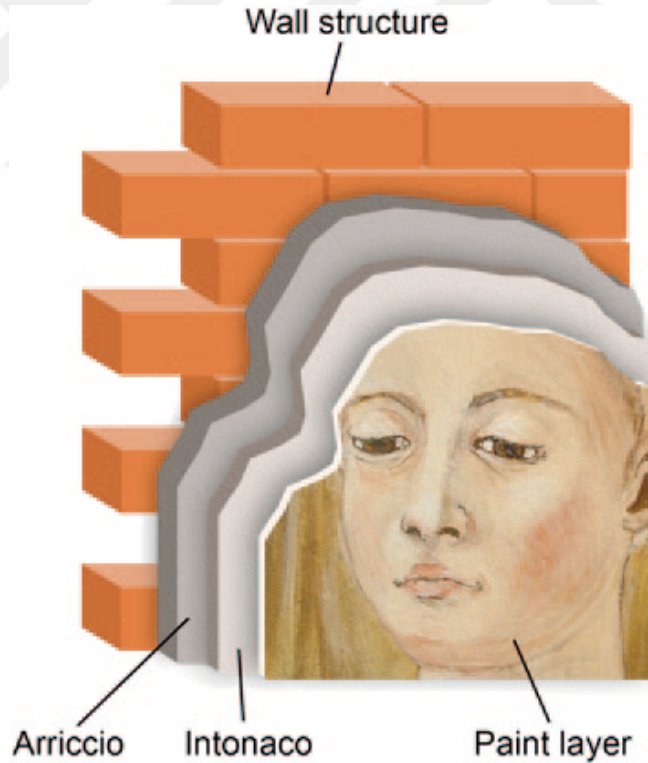
gibi farklı uygulama alanları da vardır. Bunlar her biri ustalık gerektiren yöntemler ve her bir görev için öncelikle o substrata özel olarak formüle edilecek yeni nanoformülasyonların hazırlanması süreçlerini içerir.

Mimari koruma bilimi (conservation science) olarak adlandırabileceğimiz bu özel çalışma alanında, nanopartiküllerin farklı dispersiyon ortamlarında gerek su gerek solvent bazlı olarak farklı konsantrasyonlarda hazırlanmış hallerinin kendisinden beklenen işleve uygun olarak farklı katkı maddeleri ile zenginleştirilmesi ve elde edilen özel tasarlanmış bu formülasyonların substrata en iyi penetre olabileceği doğru yöntemin (fırçalama, daldırma, enjekte etme, sprey uygulama gibi) seçilmesi akabinde yapının bu tedaviye nasıl sonuç verdiğinin enstrumental analiz teknikleri çerçevesinde değerlendirilmesi ile elde edilen sonuçların klasik restorasyon tekniklerine nazaran çok daha iyi sonuçlar verdiği şu ana dek literatürde yapılan çalışmalarda gözlemlenmiştir [28].

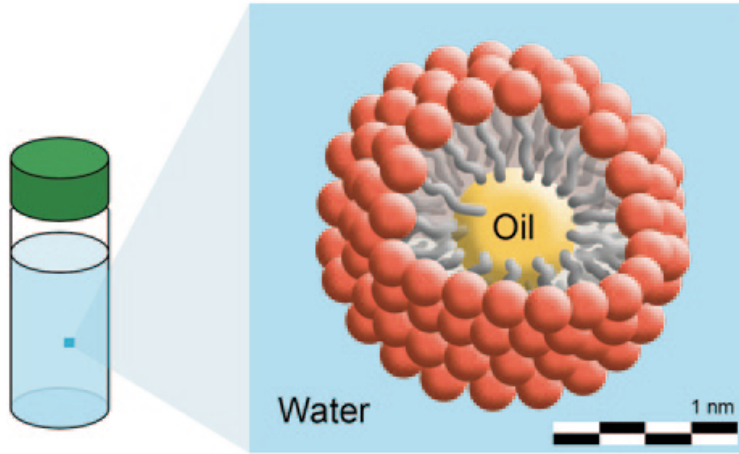


Edge length	4	2	1
Total surface area	96	192	384
Total volume	64	64	64
Surface-to-volume ratio	1.5	3	6

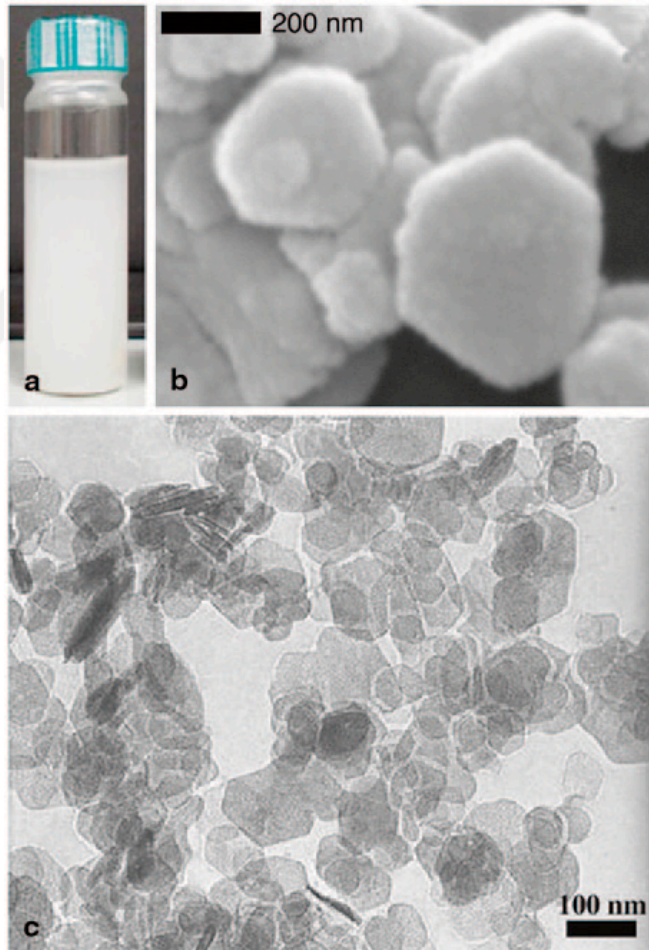
Şekil 3.10: Yüzey - hacim oranı değişimi ve nano boyutun reaktivite mantığı, toplam hacim sabit kalırken yüzey hacim – oranı artışı [28]



Şekil 3.11: Klasik geleneksel duvar bezemesinin çözümlemesi, en iç katman olan arriccio taş ya da tuğla duvarın hemen üzerinde yer alır, intonaco katmanı bezemeyi yapan sanatçının üzerinde rahatça çalışabileceği düz zemini oluşturabilmek için arriccio katmanının hemen üzerine uygulanır. Bezeme uygulanan yüzey en dış katmandır ve kalınlığı 50-500 mikrometre civarındadır [28].



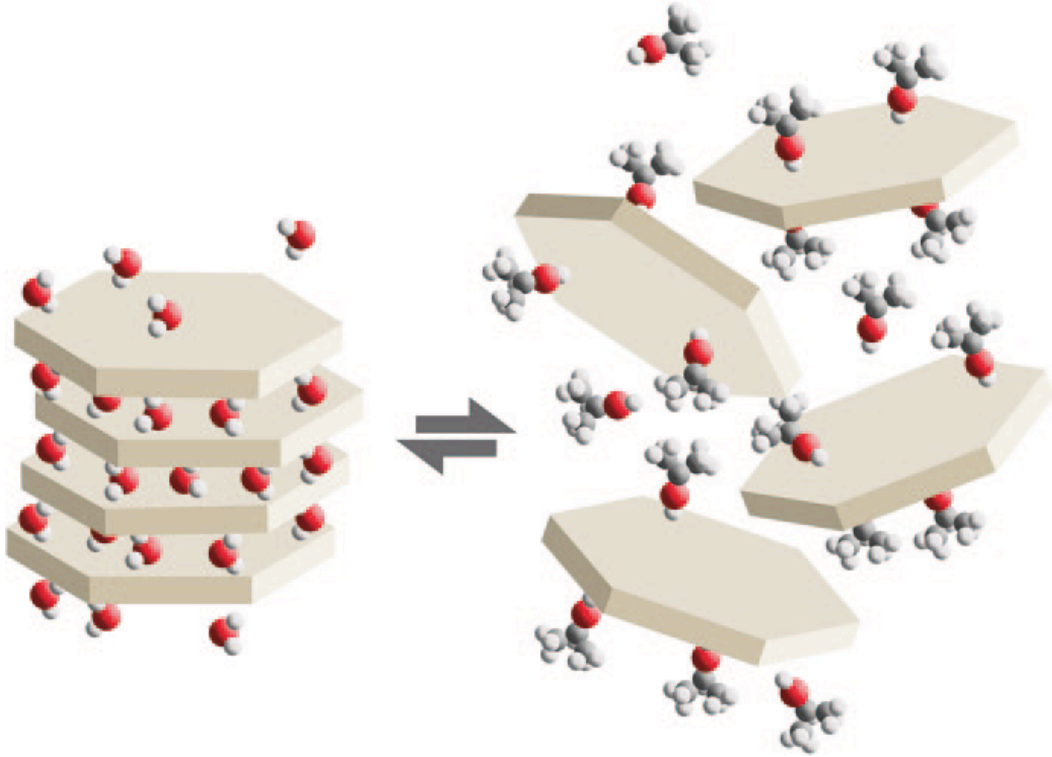
Şekil 3.12 : Nano- temizleme yöntemleri , yağ – su mikroemülsiyonu şeması . Nano boyutta konsolidant olarak görev alan miseller sürekli bir su ortamı içerisinde dispersiyon durumundadır [28].



Şekil 3.13 : a) Ca(OH)_2 nanopartiküllerinin organik solventde dispersiyonu, akrilat kopolimerleri ile nanoyapıdaki Ca(OH)_2 nanopartiküllerinin etkileşimi, American Chemical Society 2013, Ca(OH)_2 nanopartiküllerinin SEM görüntüleri, The Royal Society of Chemistry c) Mg(OH)_2 nanopartiküllerinin TEM analizi görüntüleri, American Chemical Society, 2005 [28]



Şekil 3.14: Meksika'nın Ixcaquixtla bölgesinde duvar bezemelerinde gözlemlenen tuz kristallenmesi etkisi ile oluşan mekanik gerilme ve kalsiyum karbonat kaynaklı korozyon



Şekil 3.15: (solda) Hidrojen bağları kurarak, su ortamında Ca(OH)_2 nanopartiküllerinin agregasyonu (sağda) Oluşan dispersiyonun stabilitesi gereği, 2-propanol absorpsiyonu ile yüz yüze yapışma engellenmiştir.



Şekil 3.16: Floransa İtalya’da Santa Maria Novella Kilisesi İspanyol Yeşil Cloister (Chiostro Verde) Şapelinde 14.yüzyıldan kalma Andrea da Firenze ‘ye ait duvar bezemeleri, (Üstte) restorasyon öncesi bezeme üzerinde tozlanma ve pul pul ayrılma gözlenmiştir, (Altta) sağ tarafta Ca(OH)_2 partiküllerinin dispersiyonlarının uygulanması sonucu restorasyon sonrası konsolidasyon gözlenmektedir. International Institute for Conservation of Historic and Artistic Works (IIC) [28]

4. LABORATUVAR ÇALIŞMALARI İÇİN NUMUNE ALINAN TARİHİ YAPI HAKKINDA BİLGİ

Laboratuvar çalışmaları iki tip yapı malzemesi üzerinde sürdürülmüştür. Bunlardan ilki Vakıflar Müdürlüğü'nün izni ile Bayezid Camisi'nin restorasyonu sırasında yapıdan ayrılan taşlar içerisinden seçilerek alınan numuneler, ikincisi ise taş ocağından saf halde elde edildikten sonra 3 nokta eğilme testi standartlarına uygun olarak lazer kesim yapılarak laboratuvar çalışmalarına hazır hale getirilen numunelerdir.

4.1. Bayezid Camisi Hakkında

Bayezid Külliyesi, kendi ismiyle anılan meşhur meydandadır. II.Bayezid Camisi , bina kapısı üzerindeki kitabeye göre 906/1500 ile 911/1505 seneleri arasında inşa edilmiştir. Mimar Yakup Şah'ın, Mimar Kemaleddin ve Mimar Hayreddin'in külliye vazife gördükleri kabul edilmektedir

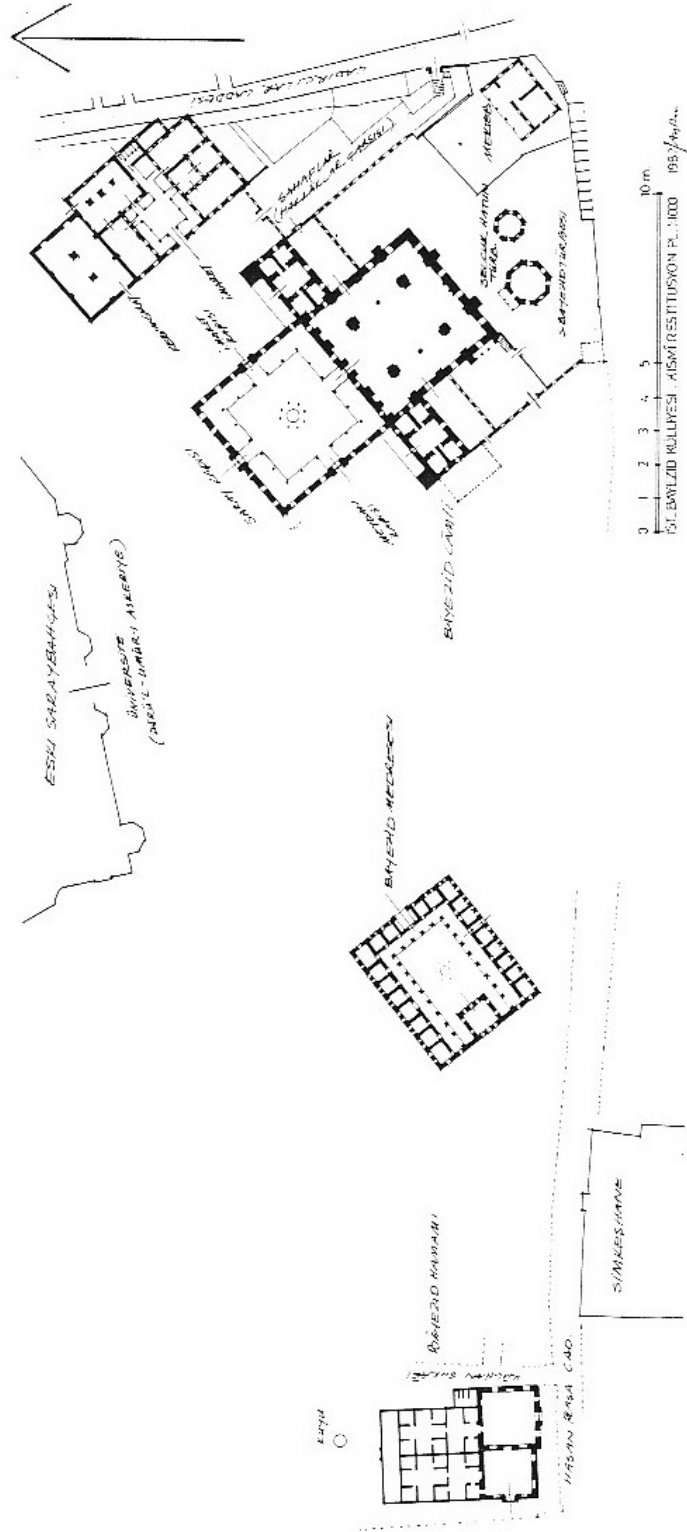
Tamamen kesme küfeki taşından yapılmış, klasik Osmanlı mimarisi örneği olan cami 4 adet fil ayağı üzerine oturan kubbe ile örtülüdür. İnşaatın bitiminden 4 yıl sonra ciddi bir afet geçirmiş, Bayezid Camisi'nin kubbesi yıkılmış ve hasar görmüştür. 981/1573 ' de Mimar Sinan tarafından, fil ayaklarına kemer ilavesi yapılmıştır. 75 cm kalınlığında ve demir kenetlerle eklenen bu kısımlar kubbeyi takviye etmektedir. Bu takviyenin Mimar Sinan tarafından yapıldığı genel kabul görmektedir [29].

4.2. Bayezid Camisi'nden Alınan Numuneler

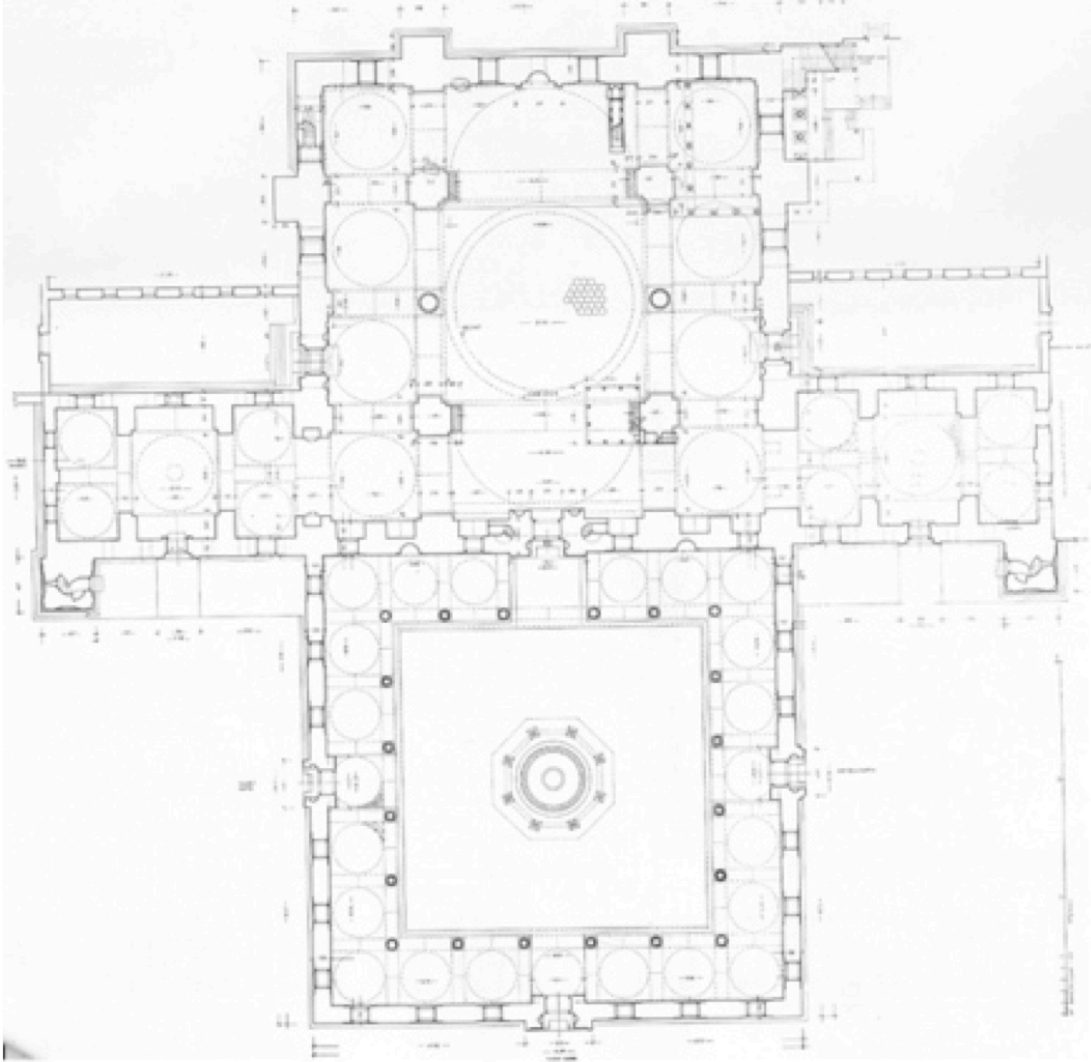
Yapı üzerinde numune alınan yerlerin belirtilebilmesi amacıyla Bayezid Camisi plan ve kesitleri elde edilmeye çalışılmıştır. Bu plan ve kesitlerde yapıdan numune alınan yerler numaralandırma yöntemi ile belirtilmiş, ve deneyler sırasında bu

numaralandırma sistemine son derece önem verilerek yapıdan numunenin alındığı yere göre, malzemenin bozulma faktörü tespit edilmiş ve ona uygun tedavi yöntemi geliştirilmiştir. Örneğin avludan alınan bir numune ile kubbe ayağından alınan bir numunenin maruz kaldığı bozulma faktörleri aynı değildir. Kubbe ayağından alınan numune basınç etkisi altında deformasyona uğrarken, avlu duvarından alınan numune avlunun dış etkenlere açık olması nedeniyle kar yağmur gibi hava koşullarının etkisi altında yüzeyden pul pul dökülme sonucu deformasyona uğramıştır. Bu bağlamda her numuneye numaralandırma işlemi neticesinde alındığı yerin bozulma faktörüne uygun olacak şekilde tedavi yöntemi geliştirilmiş ve uygulanmıştır.

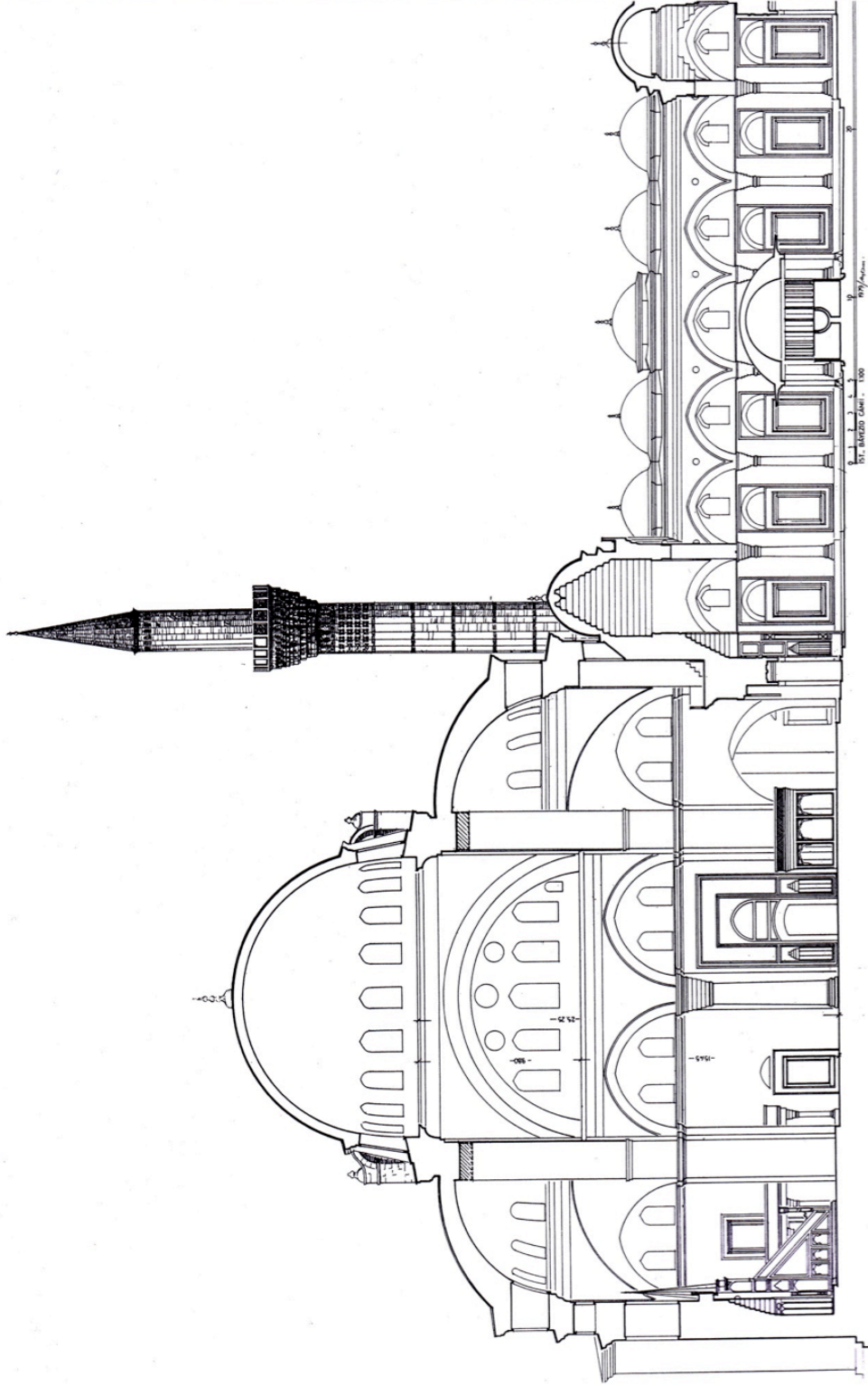
Yapılan SEM elektron mikroskobu analizleri alınan numunelerdeki bozulma ve yapıda meydana gelen hasarların, numunenin alındığı yere göre farklılık gösterdiğini kanıtlamıştır. SEM analizi verileri deneysel yöntem kısmında malzeme karakterizasyonu bölümünde anlatılacaktır.



Şekil 4.1 : Bayezid Camisi Vaziyet Planı [29]



Şekil 4.2 : Bayezid Camisi Planı [29]



66.Ş. İstanbul - II.Bayezid Câmii makûti

189

Şekil 4.3 : Bayezid Camisi Kesidi [29]



Şekil 4.4: Bayezid Camisi avlu duvarından numune alınan alan, Avlu Numune 1, Plan Kesit Numune No 5



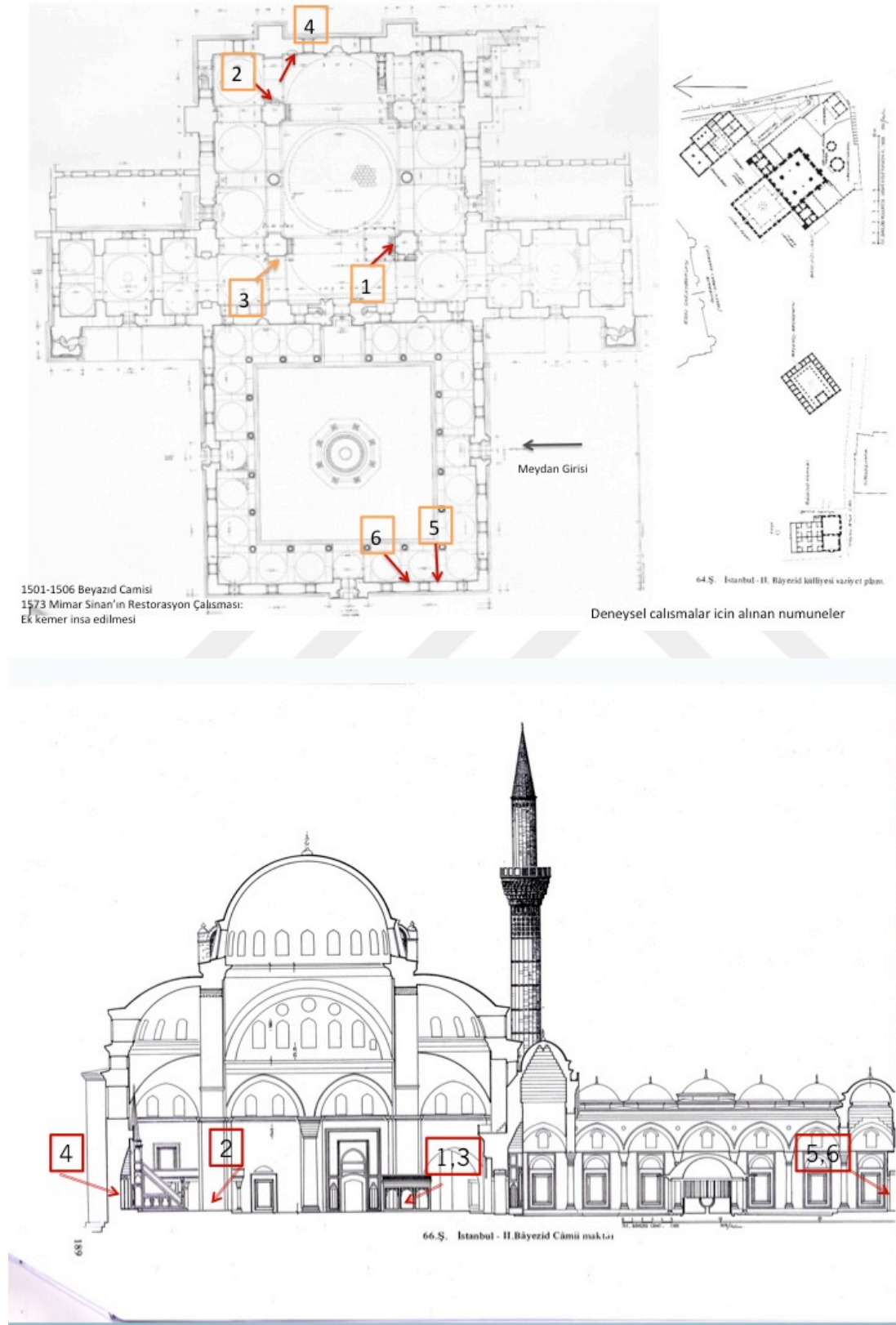
Şekil 4.5: Bayezid Camisi _ avlu duvarından numune alınan alan, Avlu Numune 2, Plan Kesit Numune No : 6



Şekil 4.6: Bayezid Camisi _ Mihrap duvarından numune alınan alan , Mihrap Duvarı Numune No 4



Şekil 4.7: Bayezid Camisi _ Kubbe ayağından numune alınan alan, Kubbe Ayağı Numunesi



Şekil 4.8: Bayezid Camisi numune alınan yerlerin plan ve kesit üzerinde gösterimi

5. MİMARİ RESTORASYONDA NANOTEKNOLOJİ LABORATUVAR ÇALIŞMALARI

Deneyssel çalışmalarda taş konsolidasyonu için nanoteknolojinin ve nanoformülasyonların restorasyon çalışmalarındaki etkinliği araştırılmıştır. Bu tez kapsamında kullanılan bütün nanoformülasyonlar özel olarak geliştirilmiştir, ve üretilen nanoformülasyonların üretim tekniklerinin nasıl olması gerektiğine dair aylar süren literatür araştırmaları yapılmıştır. Şu ana dek literatürde hiç çalışılmamış bir araştırma konusu olarak $\text{Ca}(\text{OH})_2$ nanopartiküllerinin CNT karbon nanotüpler ile uyumu ve bunların birlikte kullanımının nasıl sonuçlar verebileceği üzerinde durulmuştur. Bu çalışmalarda amaç en baştan beri değindiğimiz üzere mimari restorasyon bağlamında taş konsolidasyonunu sağlamak ve yapı içine penetre edilmesi amaçlanan nanoformülasyonların yapı içinde karbonatlaşma reaksiyonu vermesi sonucunda yapı malzemesinin mukavemetini arttırmasını gözlemlemektir.

Nanoformülasyonların bu başarısının, piyasada yaygın olarak kullanılmakta olan epoksi reçine uygulamalarından da daha iyi sonuç verdiğini kanıtlamak amacıyla CNT karbon nanotüpler ile aynı karışım oranlarında hem kalsiyum nanopartikülleri ile CNT kombinasyonları, hem de epoksi reçinelerle CNT kombinasyonları hazırlanmıştır. Epoksi reçine kullanımının tarihi yapı malzemesine verdiği zarar ve bu zararın mahiyeti deneyssel çalışmalarımız sırasında kanıtlanmış, reçine emdirilerek iç bünyesine mukavemet kazandırıldığı zannedilen yapı malzemelerinin 3 nokta eğilme testlerinin sonuçlarının mukavemet testlerinde nanopartikül bazlı solüsyonların emdirilerek nanorestorasyon uygulaması yapılan numunelere nazaran çok daha düşük mukavemet değerlerine ulaşıldığı (çizelge 5.3.3, 5.3.4, 5.3.5), ayrıca yapı bünyesini, yapı malzemesinin iç yapısını bozduğu ve bu bozulmanın geri dönüşünün mümkün olmadığı yapılan deneyler ve testlerle gösterilmiştir.

Tüm testler ve deneyler Bayezid Camisi'nden elde edilen numuneler 1.tip tarihi numuneler ve Barshan Madencilikten elde edilen numuneler 2.tip yeni taş numuneleri olmak üzere hem yeni hem de eski taşlar üzerinde yapılmış, başarısı 3

nokta eğilme testi ve SEM elektron mikroskobu analizleri ile kanıtlanmış olan nanorestorasyon tedavisinin, hem yeni hem de eski taşlar üzerinde yapılan çalışmalarda etkili sonuç verip vermediğinin net olarak ortaya konulabilmesi amaçlanmıştır.

Yapılan deneyler sırasında ayrıca tedavinin başarısını gözlemleyebilmek amacıyla tedavi sonrası karbonatlaşma reaksiyonları devam ederken, hem eski hem de yeni taş numuneleri üzerinde, her 7 gün arayla fenolftalein testleri yapılmış, yapı bünyesinde kalsiyum nanopartiküllerinin absorbe edilebildiği ve geri kaçmanın engellenebildiği kanıtlanmıştır. Literatürde yapılan çalışmalarda en çok karşılaşılan sorun olan geri kaçma, nanopartiküllerin yapı bünyesine emdirildikten sonra solventin buharlaşması sırasında geri kaçması ve yapıda karbonatlaşma reaksiyonu daha henüz tamamlanamadan nanopartiküllerin yapıdan uzaklaşmasıdır. Bu tez kapsamında yapılan literatür araştırmalarıyla incelenen ve kaynak gösterilen makalelerin yazarlarına ulaşılarak geri kaçmanın nasıl engellenebileceği konusunda kendilerinin tavsiyelerine dikkat edilmiş, uygulanan teknikler ve titizlikle yapılan çalışmalar sonucu geri kaçma engellenebilmiş ve yapı içerisinde tam bir penetrasyon sağlanabilmesi sonucu karbonatlaşma reaksiyonu ile yapı malzemesinin mukavemetinin arttırıldığı kanıtlanmıştır. (Çizelge 5.3.3, 5.3.4 ve 5.3.5 'de görüleceği üzere nanorestorasyon tedavisi ile 4 kattan fazla mukavemet artışı sağlanmış ve eğilme mukavemeti değeri 2.6484'den 11,0391'e yükseltilmiştir.)

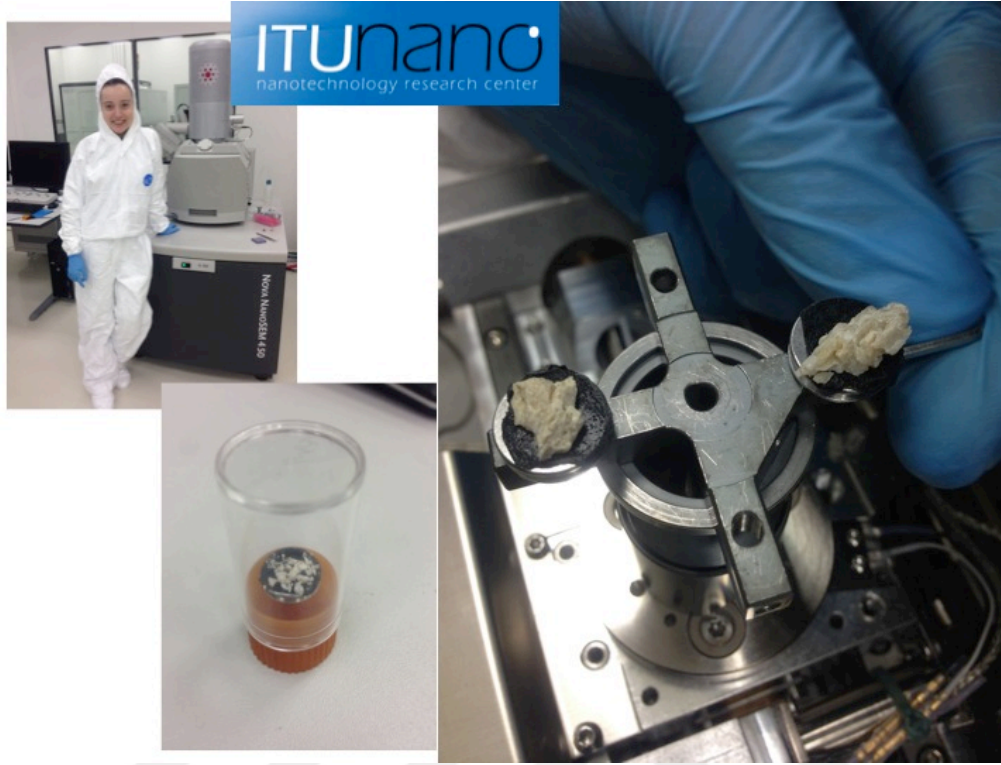
5.1. Karakterizasyon

Çalışma kapsamında ilk yapılan inceleme malzeme karakterizasyonu olmuştur. Burada Bayezid Camisi numuneleri kubbe ayağı, avlu duvarı ve mihrap duvarından alınan numuneler olmak üzere her biri ayrı ayrı SEM elektron mikroskobu altında incelenmiştir.

Yapılan incelemede şu sonuçlar elde edilmiştir:

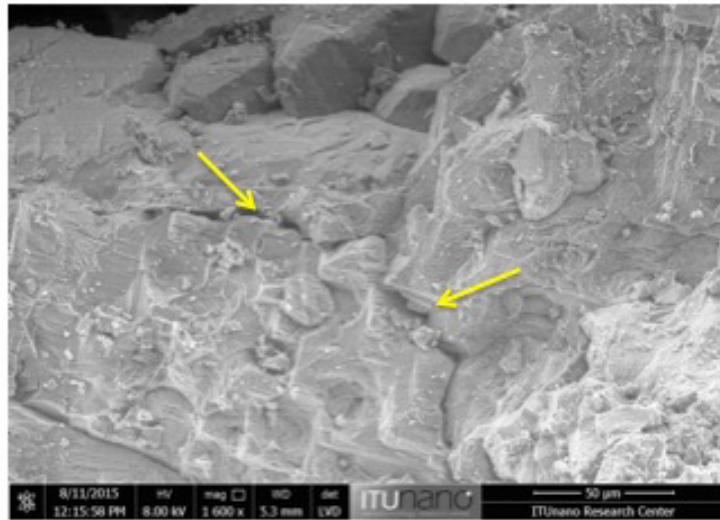
Kubbe ayağından alınan numunelerde kubbenin yükünü taşıyor olması doğrultusunda basınç faktörü altında ezilmeler ve derin çatlaklar olduğu saptanmıştır. Yapıdaki bu çatlaklar aslında sağlammış gibi gözüken kubbe ayaklarının SEM elektron mikroskobu altında detaylı incelendiğinde yapı bünyesinde ciddi hasarlar

barındırdığı, mukavemet olarak yeterli olmadığı ve taş konsolidasyonu ile güçlendirilmesi gerektiği sonucunu ortaya çıkarmıştır.

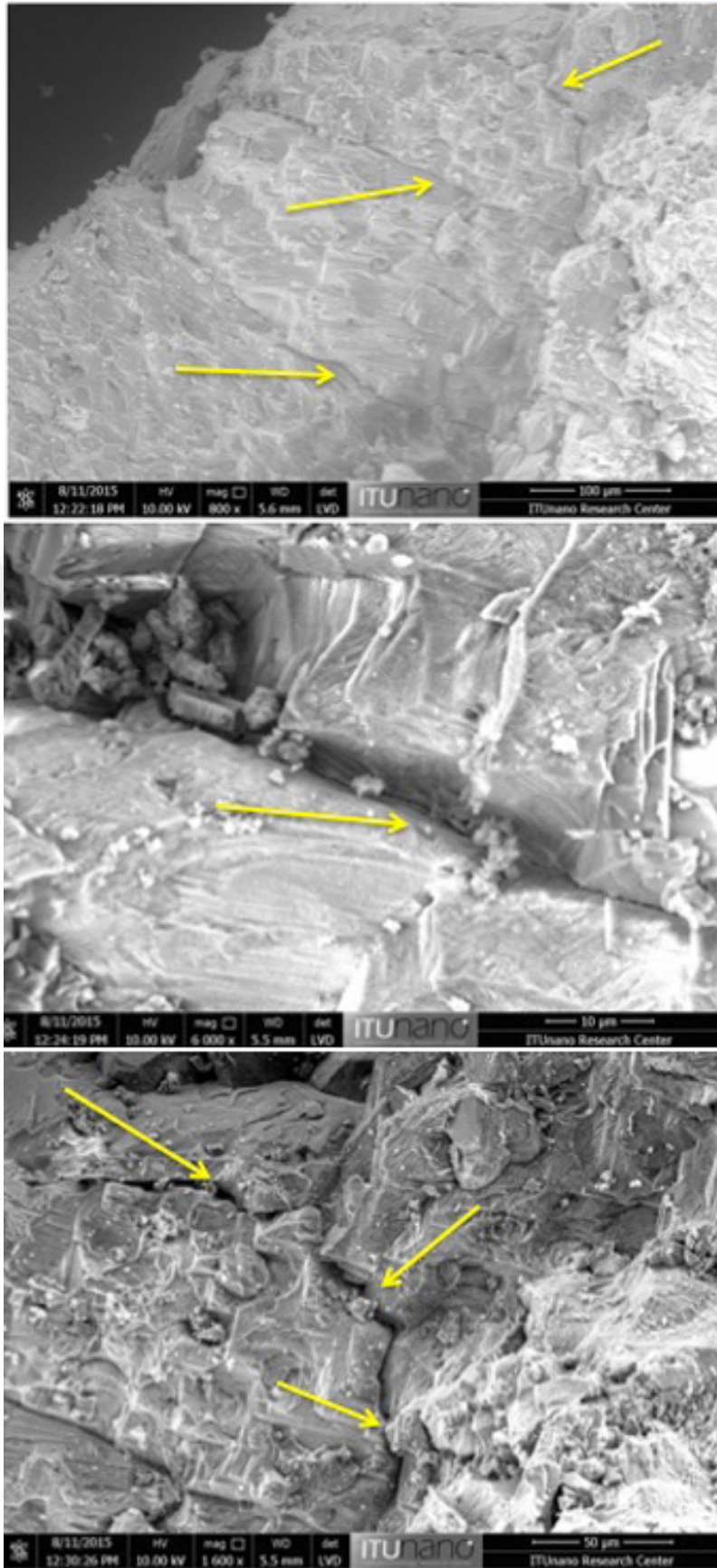


Şekil 5.1: SEM Elektron Mikroskobu analizleri İTÜ Maslak Kampüsü Nanoteknoloji Araştırma Merkezi (iTUnano) 'nde sürdürülmüştür.

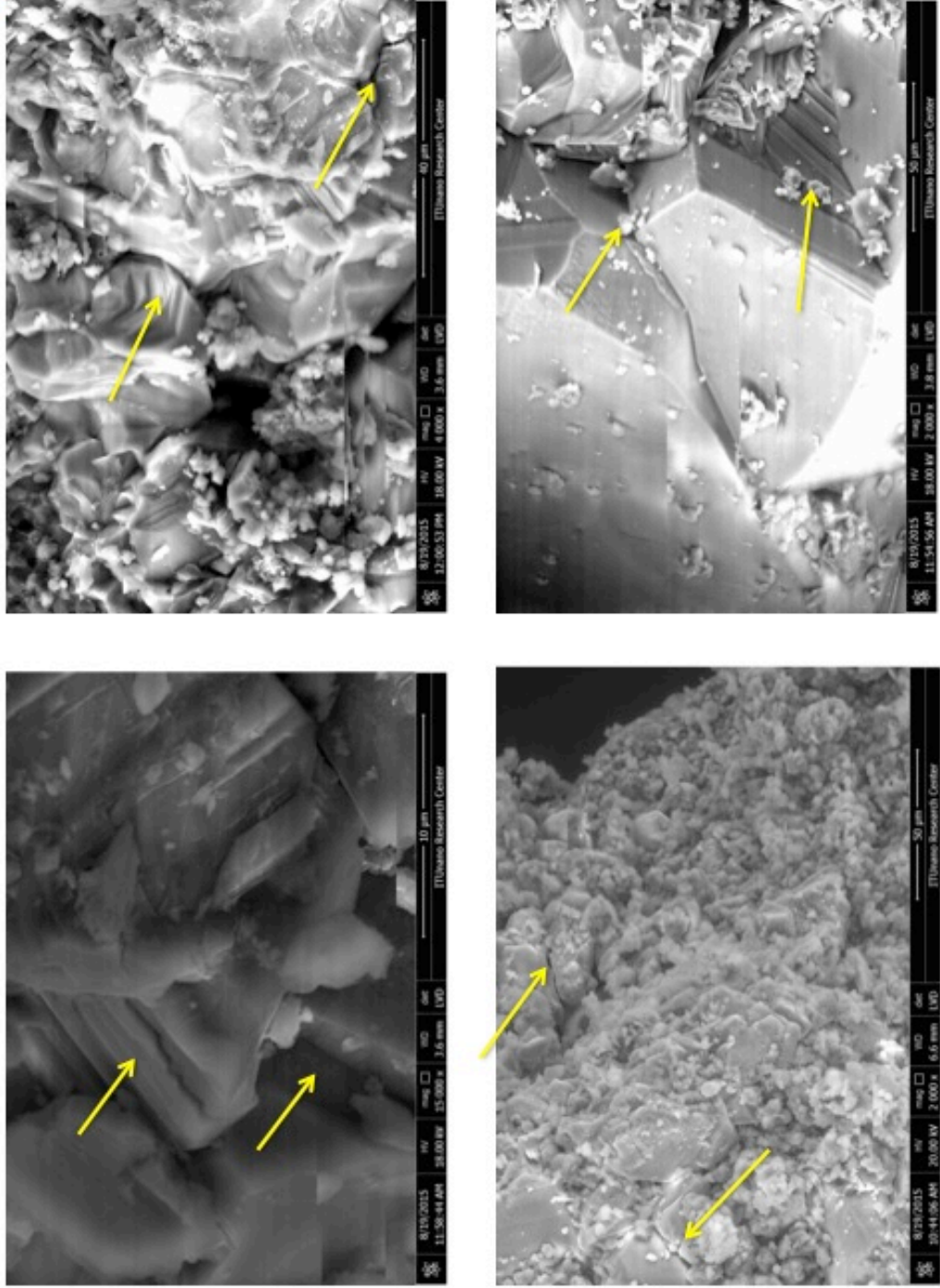
Kubbe ayağından alınan numunelerden sağ 1 kubbe ayağından alınan numune plan ve kesit üzerinde 1 ile numaralandırılmıştır. Sağ 1 kubbe ayağı numunesi (no 1) SEM electron mikroskobu analizleri sonucu şu sonuçlar elde edilmiştir.



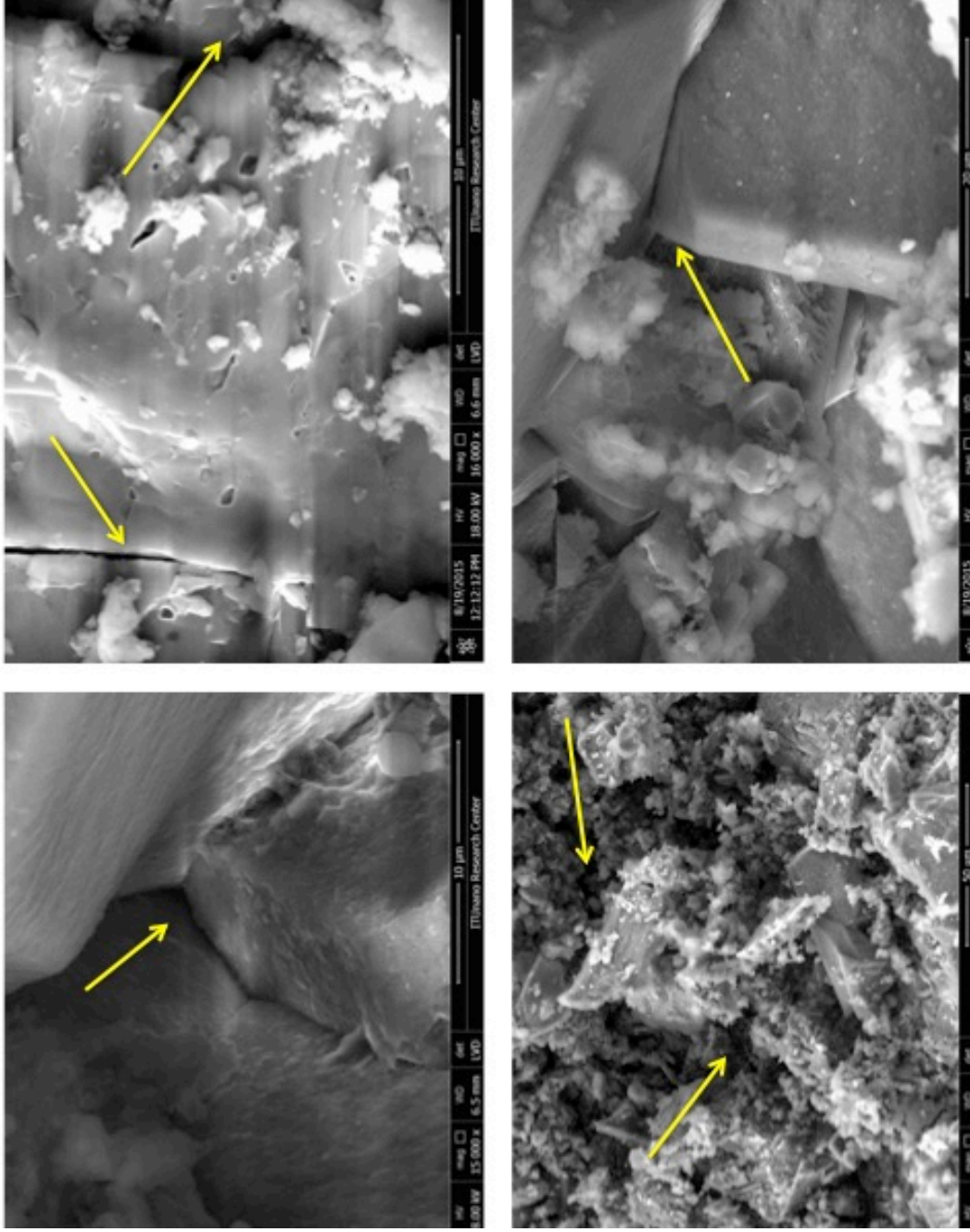
Şekil 5.2: Sağ 1 kubbe ayağında tespit edilen, basınç etkisi kaynaklı kırık ve derin çatlaklar . (numune no 1)



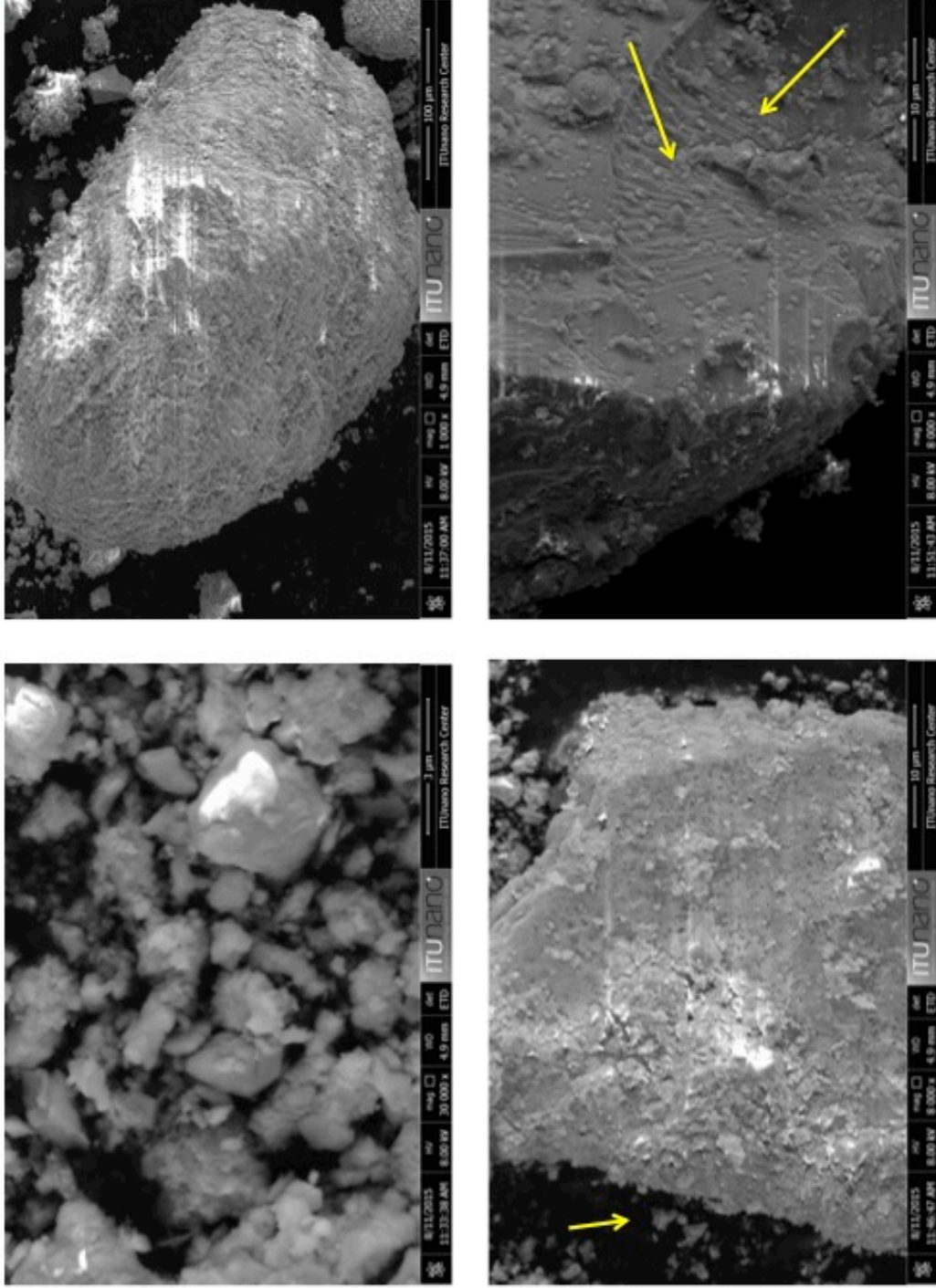
Şekil 5.3: Sağ 1 kubbe ayağında tespit edilen, basınç etkisi kaynaklı kırık ve derin çatlaklar, yapı morfolojisi (numune no 1)



Şekil 5.4: Sol 1 Kubbe ayagından alınan numunelerin SEM elektron mikroskobu analizi sonucu yapısında tespit edilen, basınç kaynaklı hasarlar ve kırılmalar, yapı morfolojisi (Bayezid Camisi plan ve kesit üzerindeki gösterimlerde numune no 3)



Şekil 5.5: Sol 2 Kubbe ayağından alınan numunelerin SEM elektron mikroskobu analizi sonucu yapısında tespit edilen, basınç kaynaklı hasarlar ve kırılmalar, yapı morfolojisi (Bayezid Camisi plan ve kesit üzerindeki gösterimlerde numune no 2)

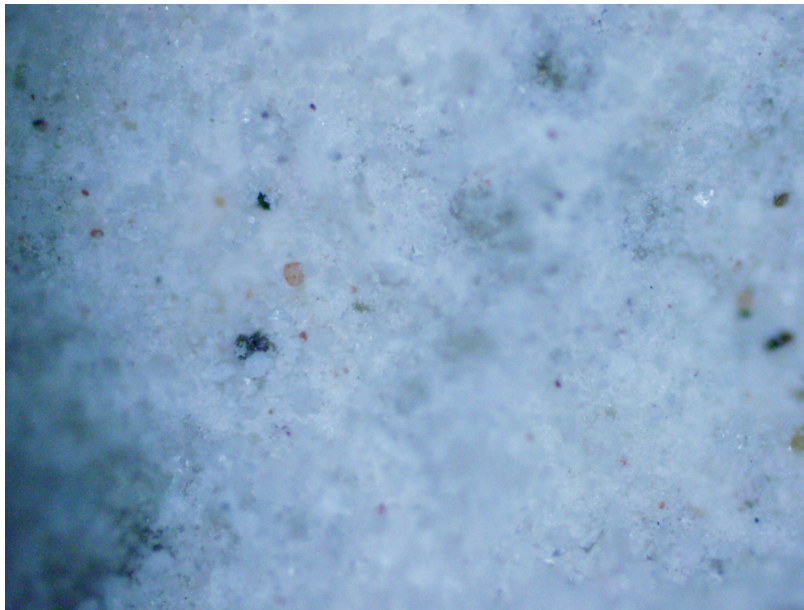


Şekil 5.6: Mihrap duvarından alınan numunelerin SEM elektron mikroskobu analizi sonucu yapısında tespit edilen, stabilitenin azalması ve dağılıma kaynaklı hasarlar; yüzeyden pul pul dökülme, kopma, yapı morfolojisi (Bayezid Camisi plan ve kesit üzerindeki gösterimlerde numune no 4)

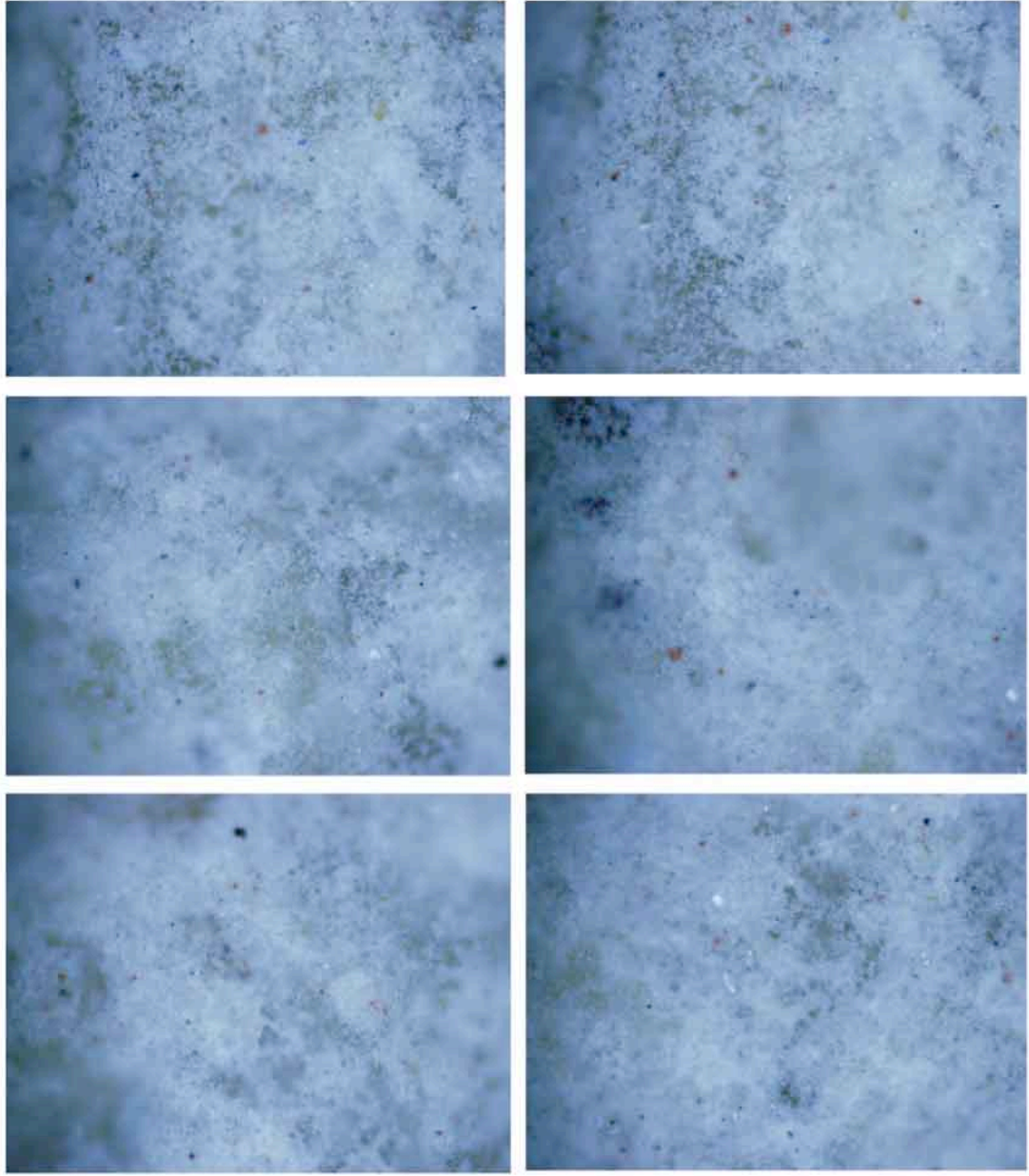
Kubbe ayağı numunelerinde tespit edilen kırılmalar ve derin çatlaklar, mihrap duvarı numunelerinde gözlenmemektedir. Çünkü mihrap duvarı, kubbe ayağı kadar ağır basınç yükü etkisi altında değildir. Mihrap duvarında ise gözlemlenen pul pul dökülme etkisi ile yapıda parçalanma ve SEM analizlerinde çok net anlaşılabilen malzeme yapısındaki stabilitenin kaybolmuş olmasıdır. Yapı malzemesi küçük parçacıklar halinde dağılmıştır, mukavemeti düşmüştür

Kubbe ayağı numuneleri ve mihrap duvarı numunesi iç mekandan alınan örneklerdir. Bunlarda dış hava koşulları etkisi altında bozulma yoktur. Kubbe ayağında basınç yükü altında ezilme, mihrap duvarında pul pul dökülme ve yapı morfolojisinin bozulması ile yapı malzemesinin stabilitesini kaybetmesi etkileri gözlenmiştir. Avlu duvarı numunesi dış hava koşullarına açık olduğu için sıcaklık farklılıkları ve yağış etkisi altında bozulma geçirmiştir. Tuzlanma ileri şekilde gözlemlenmiştir.

SEM analizinin sonrasında numuneler bu kez iUnano MEMS laboratuvarlarında floresan mikroskobu altında incelenmiştir. Burada tespit edilen, yapı malzemesi üzerindeki yoğun kirlenme faktörleri ve tuzlanma etkisi ile yapı gözeneklerinin tıkanmış olduğudur.



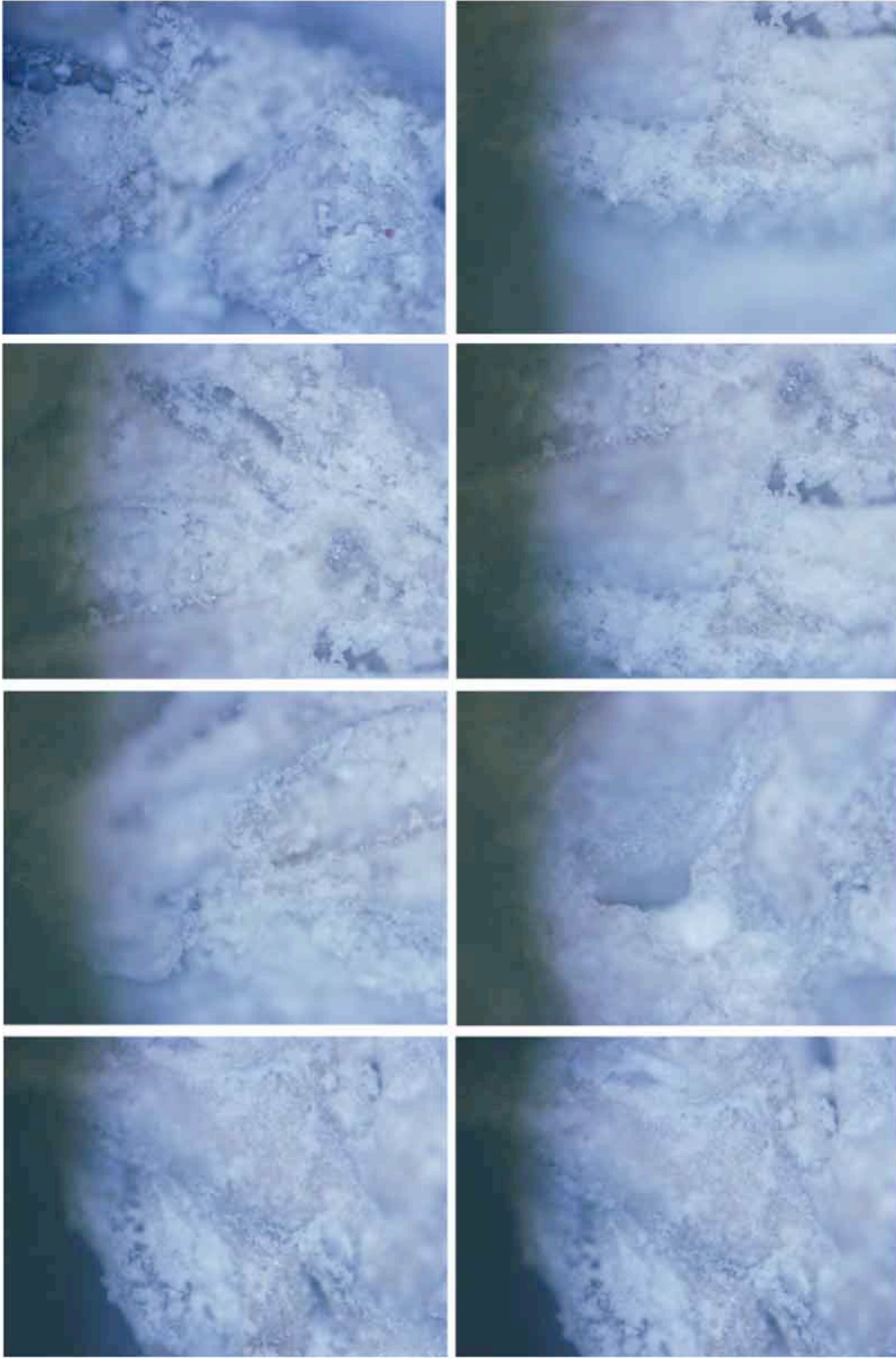
Şekil 5.7: Sol 1 Kubbe ayağı floresan mikroskobu analizinde tespit edilen yapı malzemesi üzerinde yoğun kirlenme faktörü olduğu ve yapı gözeneklerinin tuzlanma etkisi altında tıkanmış olduğudur.



Şekil 5.8: Sol 1 Kubbe ayağı floresan mikroskobu analizinde tespit edilen yapı malzemesi üzerinde yoğun kirlenme faktörü olduğu ve yapı gözeneklerinin tuzlanma etkisi altında tıkanmış olduğunun gözlemlendiği oluşumlar.

Sol 2 Kubbe ayağı için de yine aynı şekilde floresan mikroskobu analizleri yapılmıştır ve bu analizler sonucunda da sol 2 kubbe ayağı numunelerinin tuzlanma etkisi altında gözeneklerinin tıkalı olduğu ve yapının tuzlanma etkisi ile bozulma geçirdiği tespit edilmiştir.

Yapıda zemin suyunun ilerlemesi etkisi ile oluşmuş olabileceği düşünülen ağır bir rutubet etkisi ve tuzlanma mevcuttur.



Şekil 5.9 : Sol 2 Kubbe ayağından alınan numune floresan mikroskobu analizi ve yapıda gözlemlenen tuzlanma etkisi altında gözeneklerin tıkanması ve bozulma faktörleri

Elde edilen floresan mikroskobu görüntülerinde her bir numune incelenerek gözlemlenmiştir. Sadece bu amaçla floresan mikroskobu kullanımı konusunda eğitim alınmıştır ve numuneler incelenerek ; Şekil 5.7, Şekil 5.8 ve Şekil 5.9 ‘daki görseller elde edilmiştir.

Floresan mikroskobu görüntüleri sonrası numunelere bu haliyle nanoformülasyonların emdirilemeyeceği, uygulanacak tedavinin bu şekliyle uygulanırsa yeterince başarılı olamayacağı anlaşılmıştır. Bu nedenle kubbe ayağı, avlu duvarı ve mihrap duvarı numuneleri yüzeyleri tamamen temizleninceye ve gözenekleri nanoformülasyonların iç yapıya penetre olmaya uygun hale gelmesini sağlayacak şekilde oluncaya kadar yapı malzemesi kirlenme faktörüne uygun solventler ve saf su ile en az 3 kez yıkama işlemine tabi tutulmuştur.



Şekil 5.10 : Temizleme işlemi öncesi Bayezid Camisi’nden alınan numunelerden örnekler



Şekil 5.11: Temizleme işlemi öncesi avlu 1 – 2 – 3 - 4 nolu numuneleri



Şekil 5.12 : Numunelerin steril ortamda temizlenmesi_1



Şekil 5.13: Numunelerin steril ortamda temizlenmesi_2



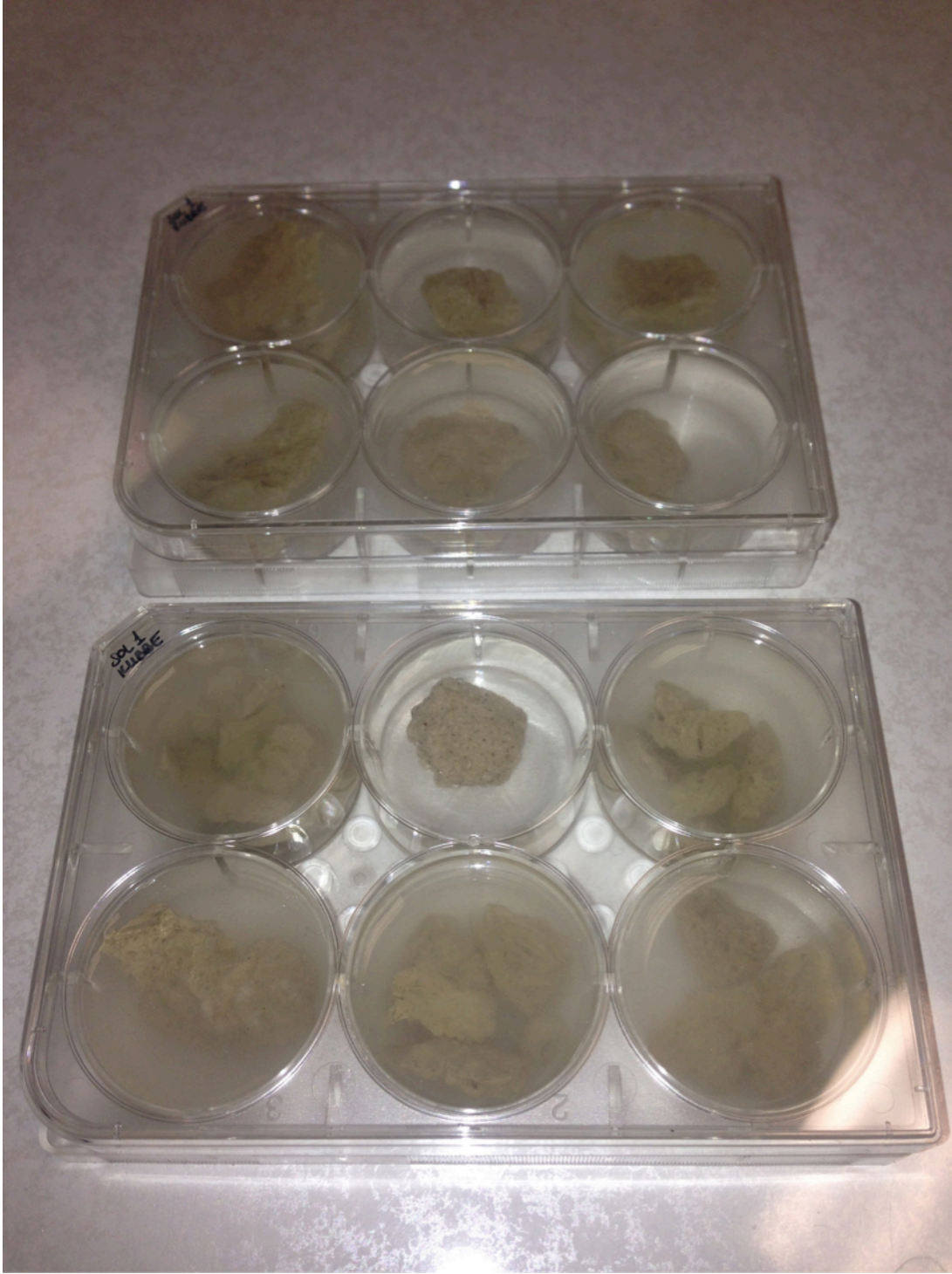
Şekil 5.14: Numunelerin steril ortamda temizlenmesi_3



Şekil 5.15: Numunelerin steril ortamda temizlenmesi_4



Şekil 5.16: Temizleme işlemi öncesi Sol 1 kubbe ayağı numuneleri



Şekil 5.17: Sol 1 Kubbe ayağı numunelerinin uygun solvent ve saf su ile temizlenmesi ve nanoformülasyonların emdirileceği gözeneklerin açılmaya çalışılması.



Şekil 5.18: Sol 1 kubbe, sağ 1 kubbe ve mihrap duvarı numunelerinin hazırlanması



Şekil 5.19: Sağ 1, sol1, sol2 kubbe ayağı ve mihrap duvarı numuneleri temizleme sonrası görünümü



Şekil 5.20: Temizlenen numunelerin Almanya Dresden’de Prof Dr Gerald Ziegenbalg’in araştırma laboratuvarlarında yapılacak deneylere hazırlanması için steril numune torbalarına alınması ve alındığı yere göre numaralandırılması

5.1.1. EDX Analizleri

Numunelerin kimyasal bileşiminin belirlenmesi uygulanacak tedavinin temelini oluşturur. Çünkü numunelerin içerisinde var olan elementlerin nano boyutta elde edilmiş hallerinin uygun dispersiyonları nanoformülasyonlar haline getirilip numunelere penetre edilecektir.

Bu aşamada EDX analizleri ile numunenin yapı bileşiminin ne olduğu araştırılmıştır. Numune bileşiminde en çok var olduğu tespit edilen element Ca olduğu için Ca(OH)_2 bazlı tedavi yöntemi uygulanması tercih edilmiştir. Bu uygulamanın esası benim Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü'nde 2006 senesinde başladığım ve şu an tez aşamasında olduğum Birleştirilmiş Yüksek Lisans Doktora tez çalışmama benzer bir metodoloji izlemektedir. Kardiyovasküler (Kalp Damar) Doku Mühendisliği'nde devam ettirdiğim doktora tez çalışmam sırasında nasıl ki kardiyak implantasyon ve kök hücre uygulamaları sırasında öncelikle alınan kök hücre numunesinin bileşimi analiz edilir ve ona uygun hücre kültürü ortamı oluşturularak uygun growth factor ' ler altında tedavisi öngörülürse, burada da aynı tıp alanına benzer bir yaklaşımla yapıdan alınan numune EDX analizine tabi tutularak bileşimi tespit edilir ve kendi elementer yapısına uygun bir yaklaşımla o elementlerin nanoboyutta üretilmesi ve yapıya penetre edilmesi ile mukavemet artışı ve konsolidasyon sağlanmış olur. Avrupa'da nanoteknolojinin taş konsolidasyonu üzerine uygulamaları “medicine of stone “ olarak nitelendirilmektedir. Yaptığımız bu bilimsel çalışmalarda tıp ilmine benzer analiz teknikleri ve tedavi yöntemleri kullanılmıştır.

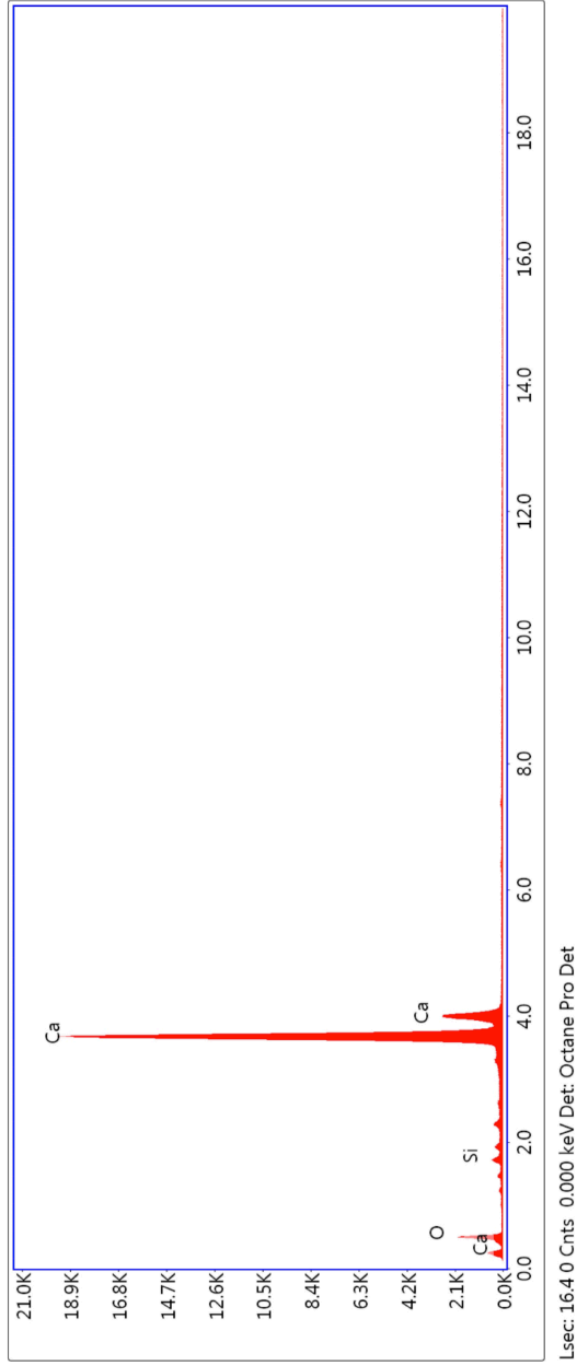
Element	Weight %	Atomic %	Net Int.	Error %
O K	51.91	72.93	754.82	10.64
SiK	0.43	0.35	95.99	12.62
CaK	47.65	26.72	13066.49	1.05

Şekil 5.21 : Bayezid Camisi numunelerinin EDX analizi sonuçları _1

8/12/2015 4:04:45 PM

kV: 30 Mag: 8000 Takeoff: 30 Live Time(s): 16.4 Amp Time(us): 7.68 Resolution:(eV) 124.6

8/12/2015 4:04:45 PM



Şekil 5.22: Bayezid Camisi Kubbe Ayağı Numumeleri EDX Analizi

5.1.2. Numunelerin temizlenmesi ve penetrasyona uygun hale getirildikten sonraki karakterizasyon analizleri

Gerekli temizleme işlemine tabi tutulan numuneler artık nanoformülasyonları emebilecek şekilde gözenekleri açık ve penetrasyona uygun hale gelmiştir. Numuneler üzerinde yapılan tüm işlemler tamamen steril koşullarda, pens ve steril eldiven eşliğinde gerçekleştirilmektedir. Nanoformülasyonları emmeye hazır hale getirilen numuneler üzerinde yapılan karakterizasyon testlerinde artık tuzlanma faktörünün ortadan kaldırıldığı, numunelerin kirlenme faktörlerinden de arındırıldığı tespit edilmiş ve gözeneklerin uygulanacak nanoformülasyonların içindeki nanopartiküllerin partikül boyutuna uygun olacak şekilde ve yeterlilikte olup olmadığı test edilmiştir.



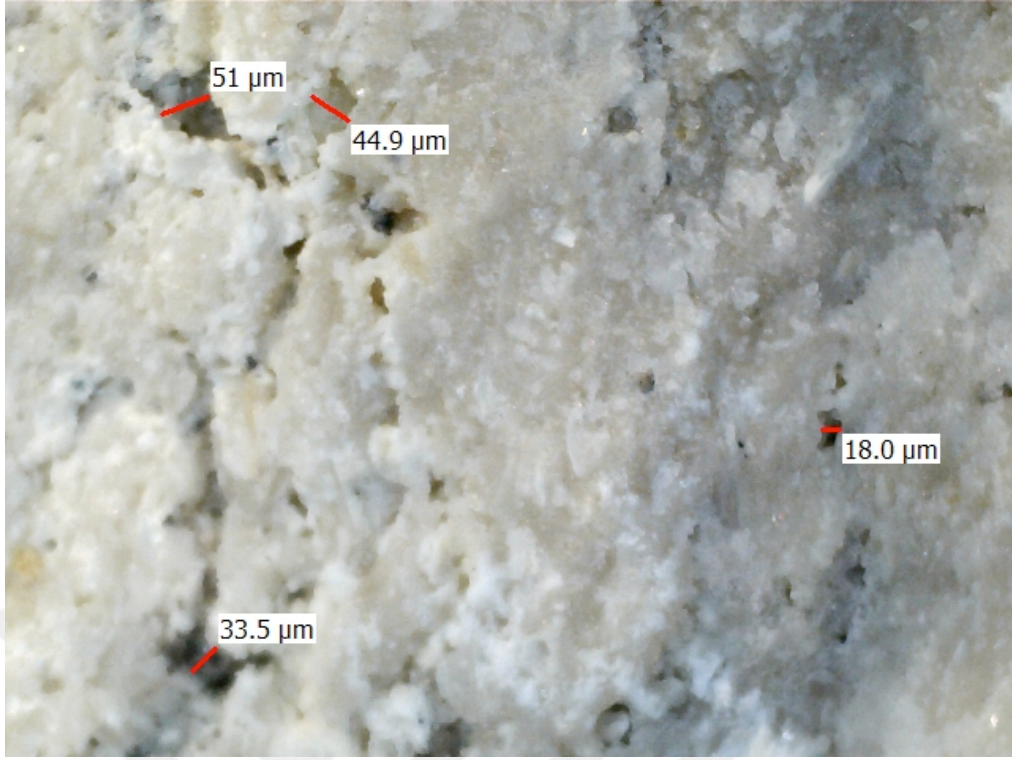
Şekil 5.23: Numuneler üzerinde gözeneklilik ve partikül boyutu analizi – Almanya Dresden – Prof Dr Gerald Ziegenbalg laboratuvarları



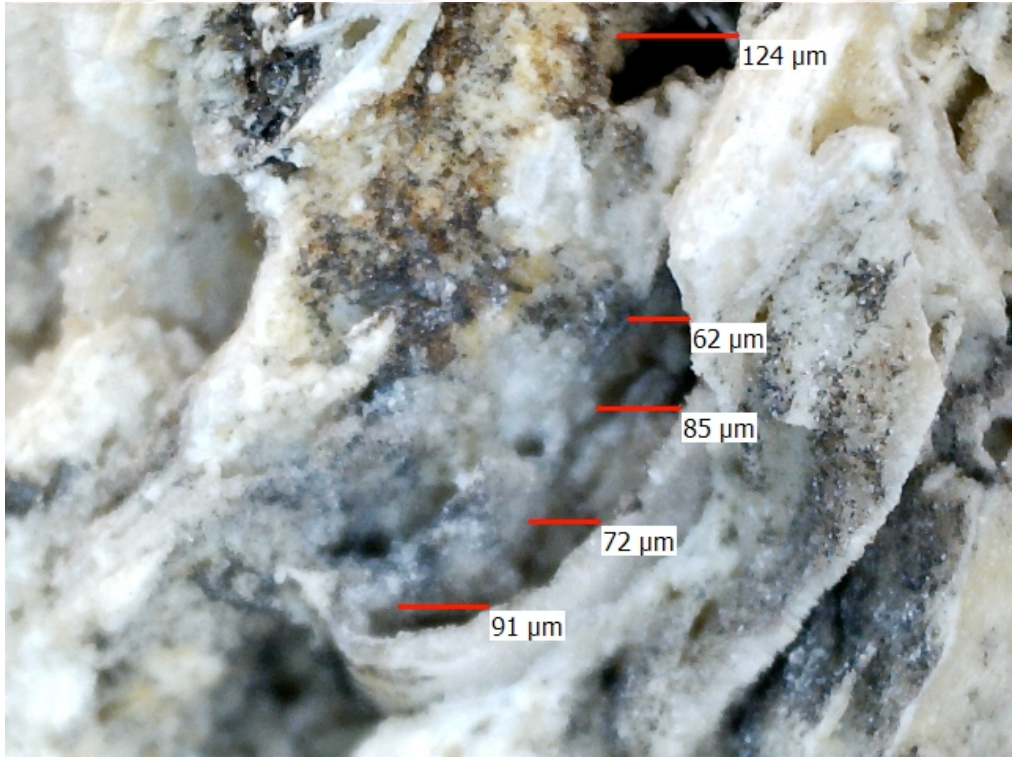
Şekil 5.24 : Temizleme işlemi sonrası steril numune torbalarına alınan ve penetrasyon amacıyla gözenek boyutu ve nanoformülasyonların partikül boyutu uyumu testleri için hazırlanan numuneler



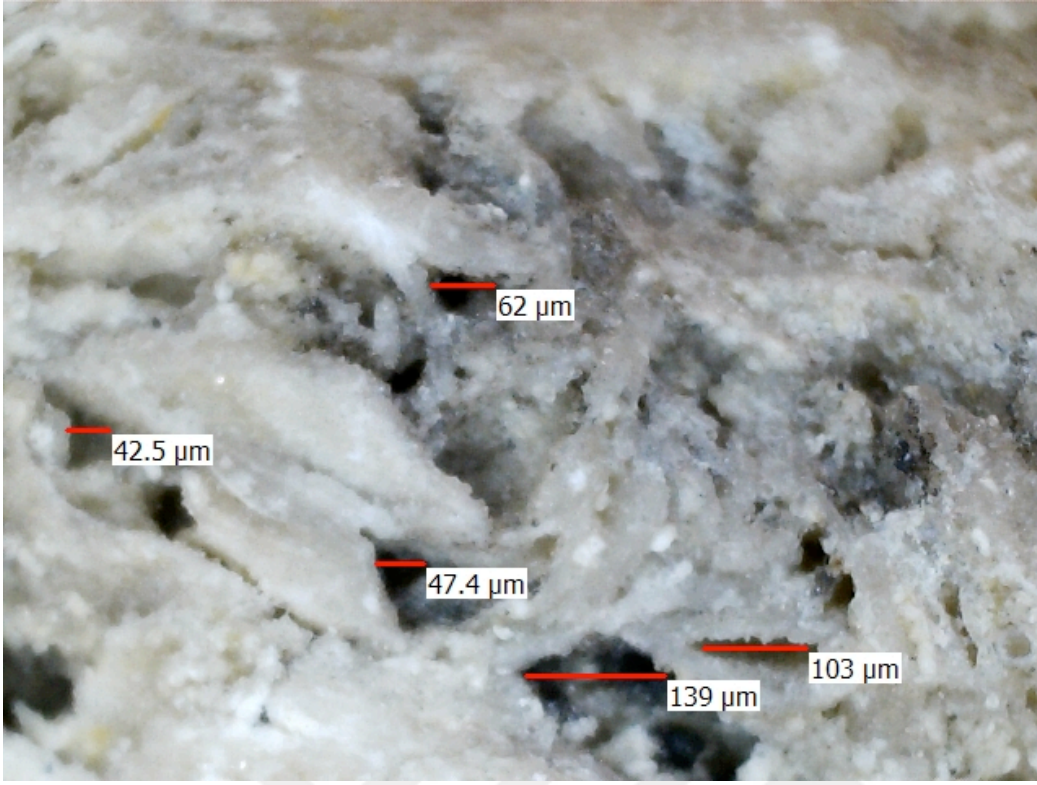
Şekil 5.25: Gözenek boyutu ve yapı içindeki kırık ve çatlakların nanoformülasyonlarla tedavisi öncesi tespit çalışmaları – Almanya Dresden Prof Dr Gerald Ziegenbalg Laboratuvarları



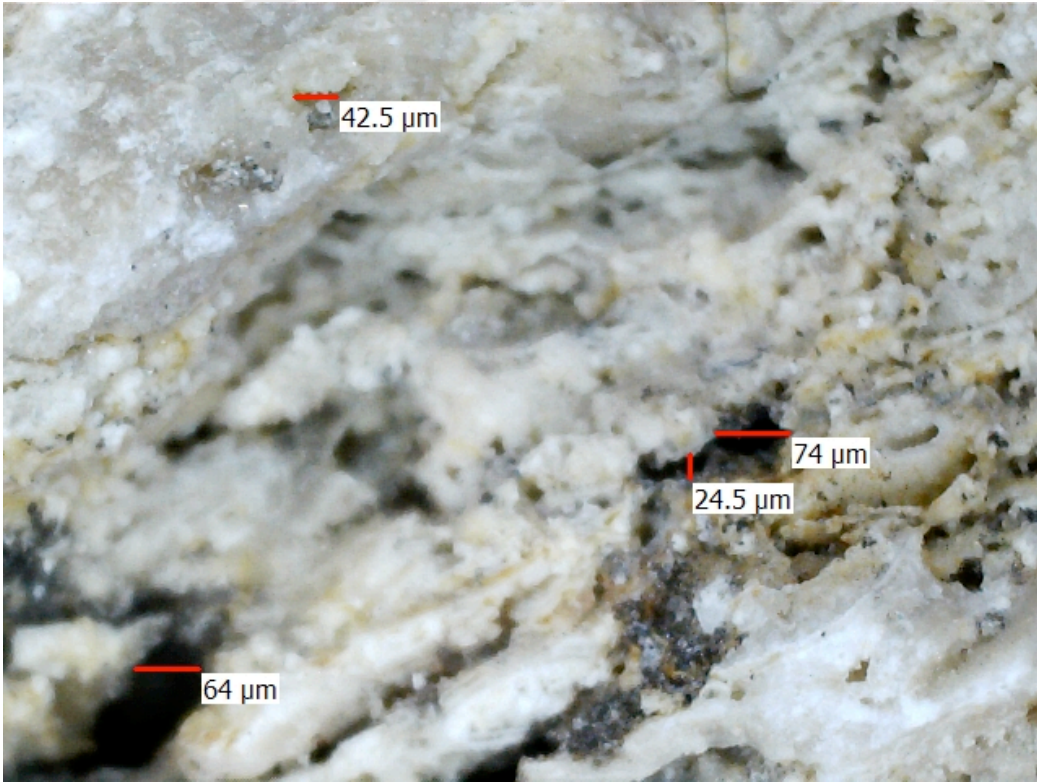
Şekil 5.26: Avlu duvarından alınan 5 nolu numunenin hasar analizi ve penetrasyon boşlukları _ 1



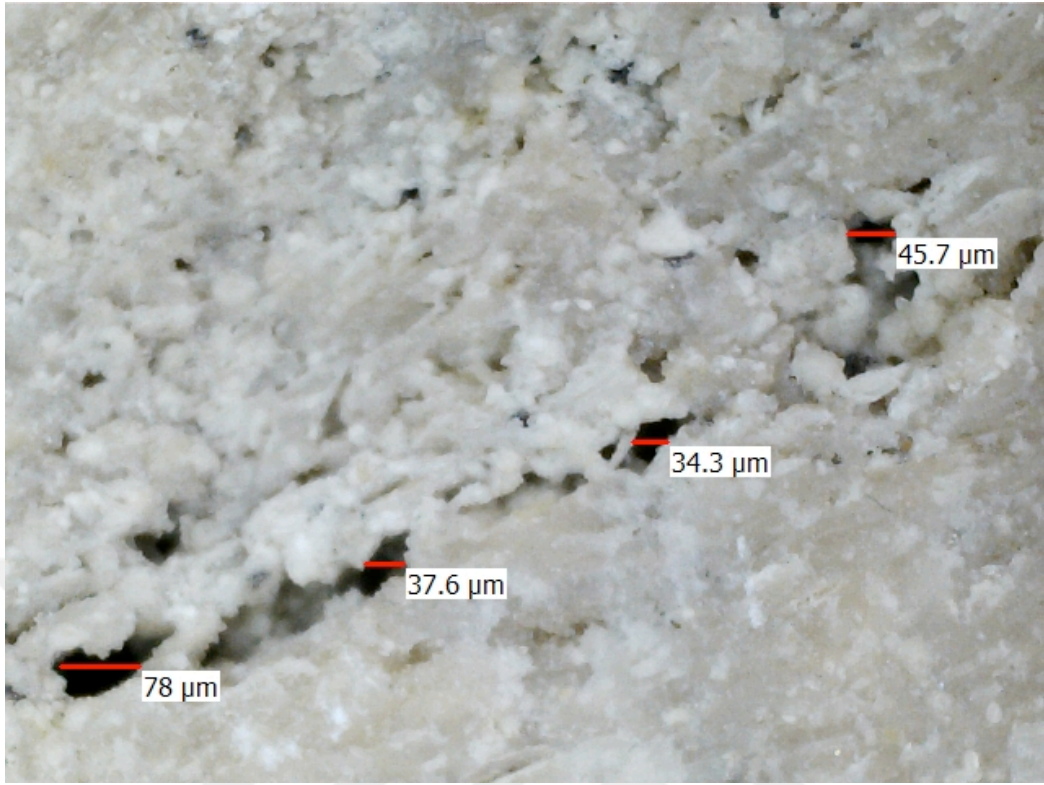
Şekil 5.27 : Avlu duvarından alınan 5 nolu numunenin hasar analizi ve penetrasyon boşlukları _ 2



Şekil 5.28 : Avlu duvarından alınan 5 nolu numunenin hasar analizi ve penetrasyon boşlukları _ 3



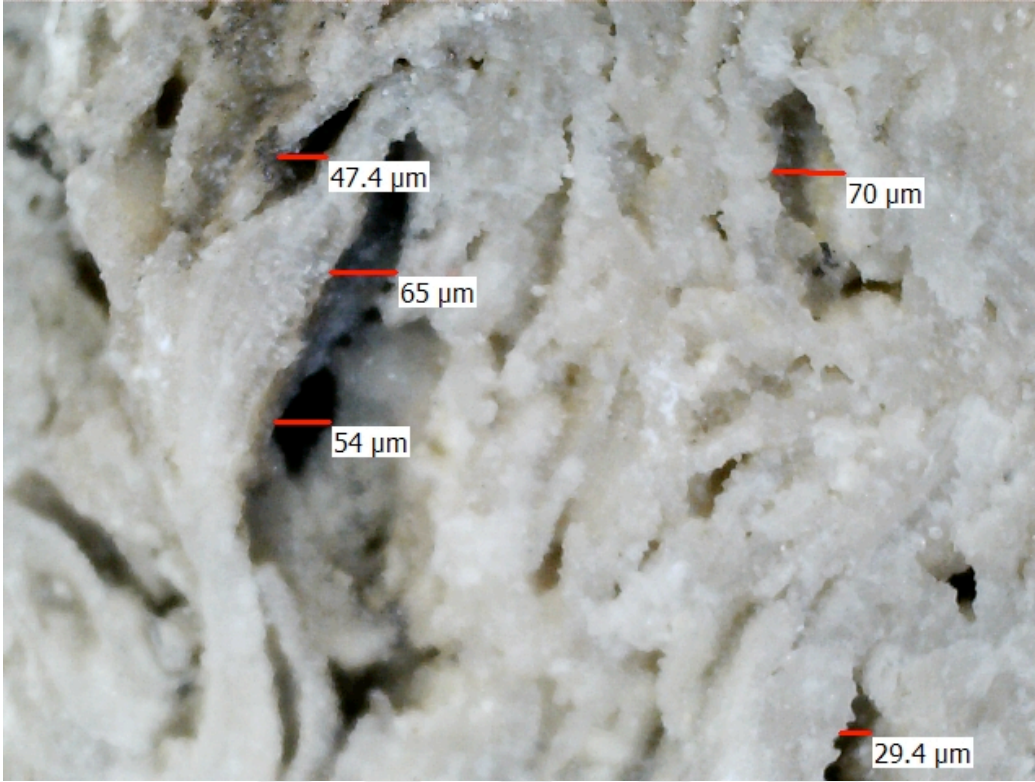
Şekil 5.29 : Avlu duvarından alınan 5 nolu numunenin hasar analizi ve penetrasyon boşlukları _ 4



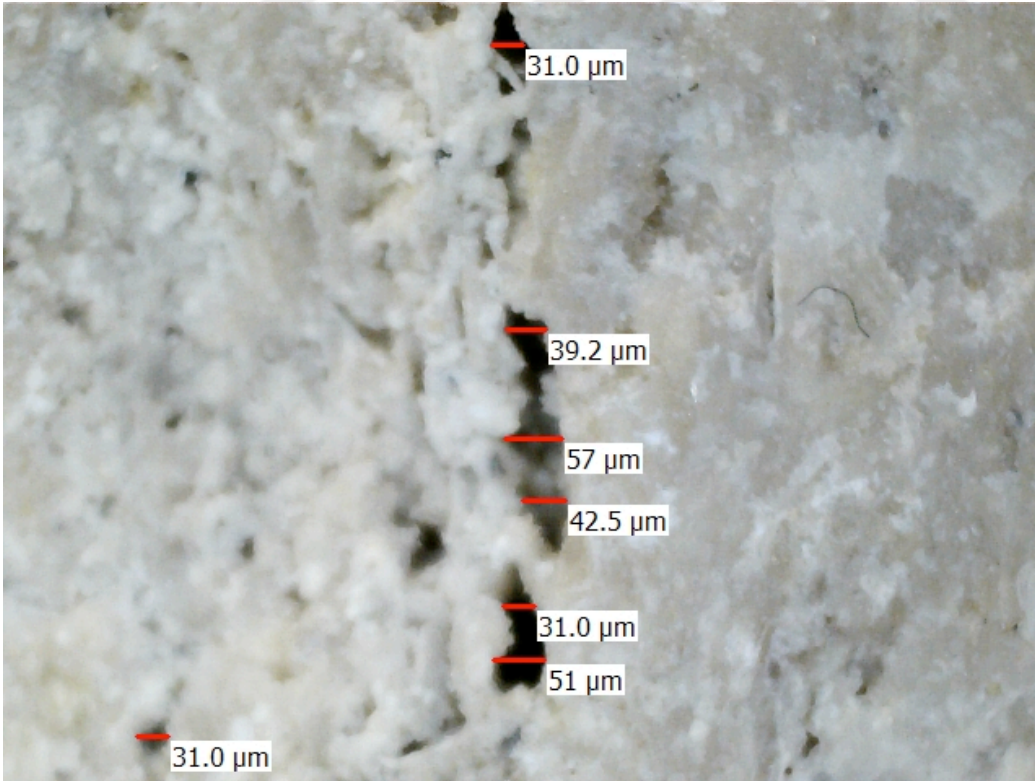
Şekil 5.30 : Avlu duvarından alınan 5 nolu numunenin hasar analizi ve penetrasyon boşlukları _ 5



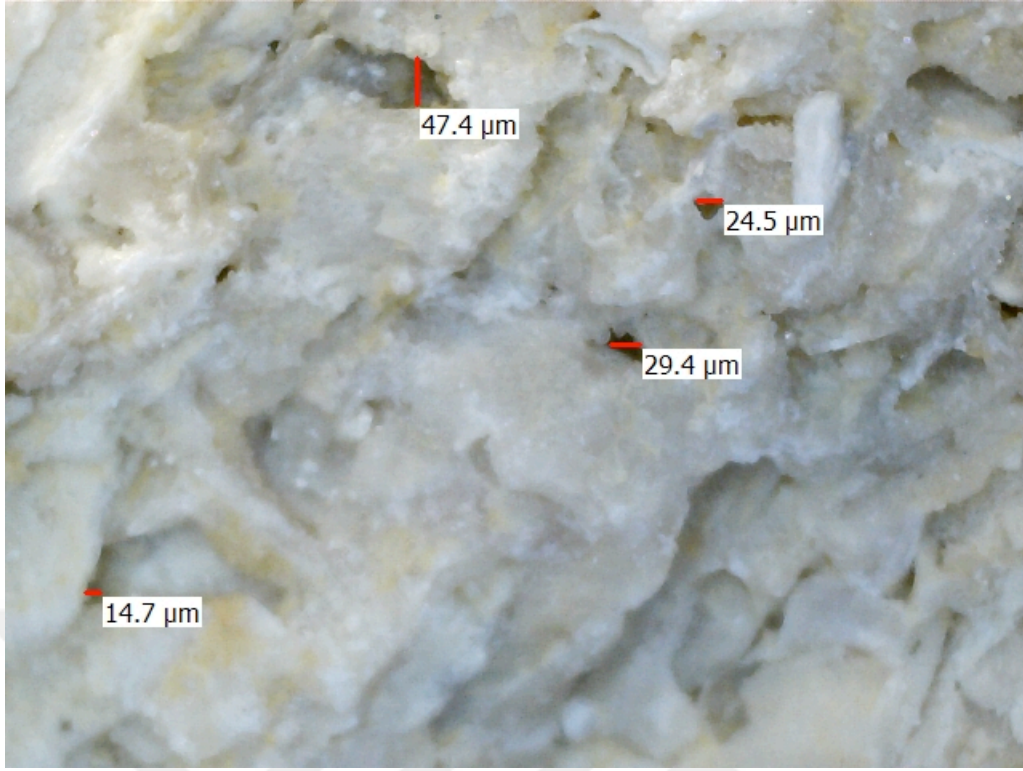
Şekil 5.31 : Avlu duvarından alınan 5 nolu numunenin hasar analizi ve penetrasyon boşlukları _ 6



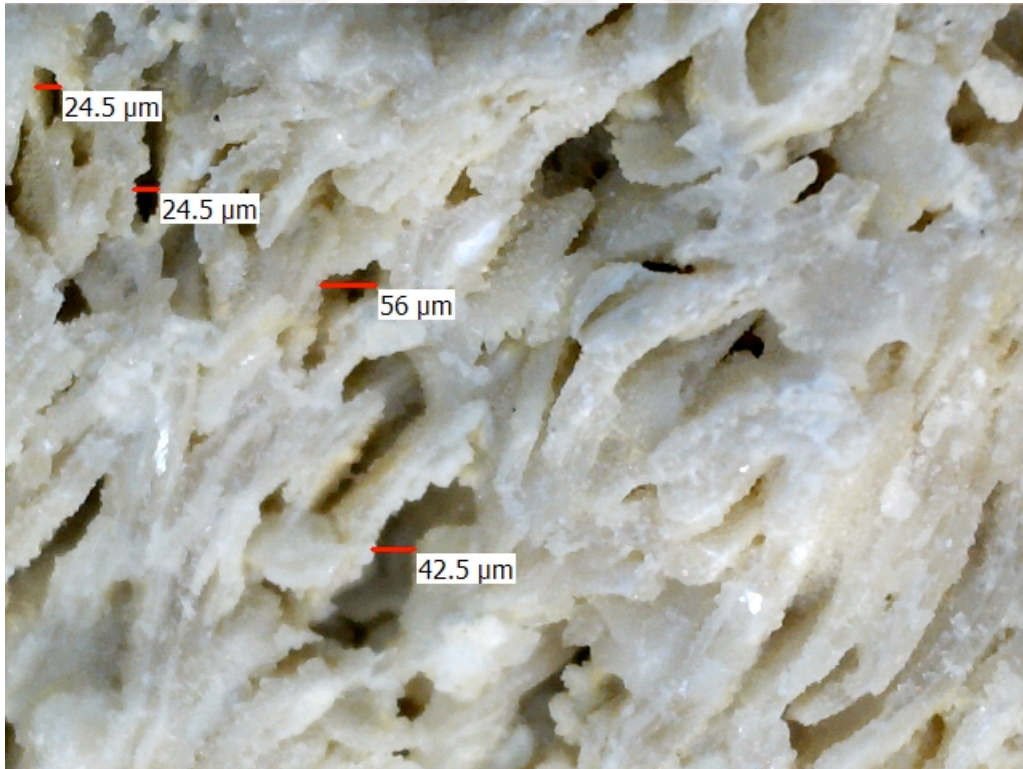
Şekil 5.32 : Avlu duvarından alınan 5 nolu numunenin hasar analizi ve penetrasyon boşlukları _ 7



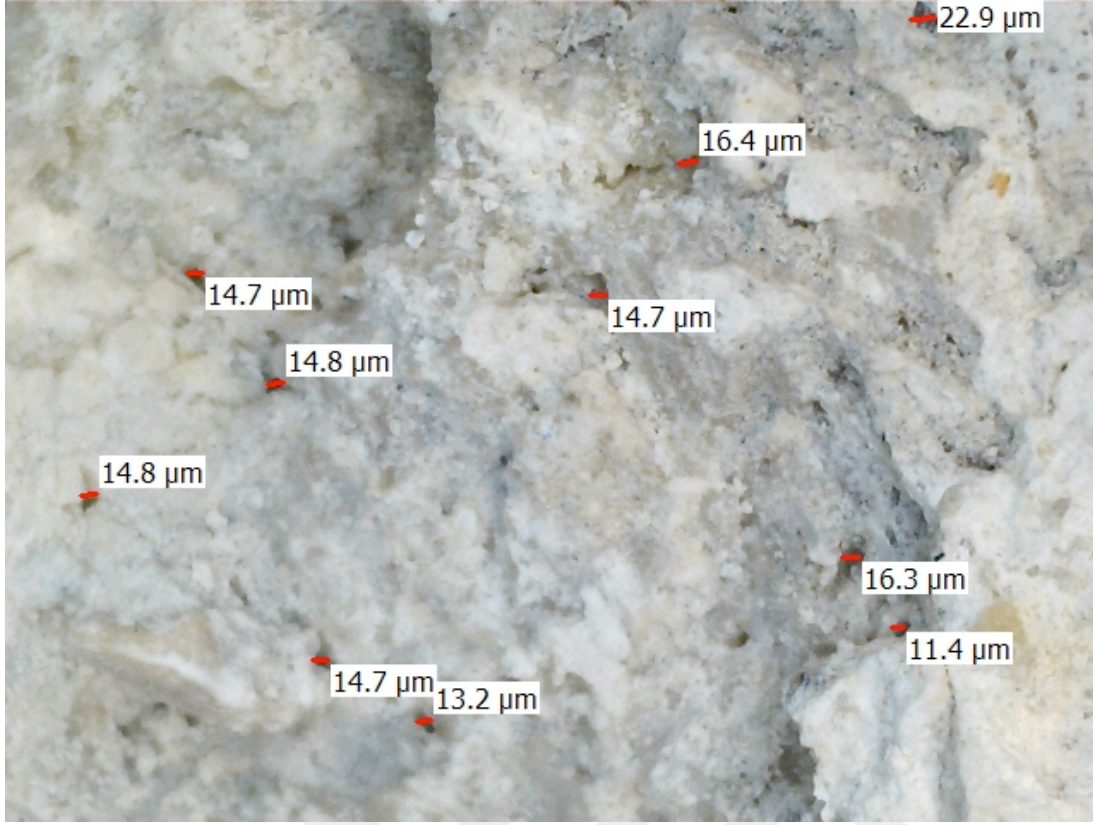
Şekil 5.33 : Avlu duvarından alınan 5 nolu numunenin hasar analizi ve penetrasyon boşlukları _ 8



Şekil 5.34 : Avlu duvarından alınan 6 nolu numunenin hasar analizi ve penetrasyon boşlukları _ 9



Şekil 5.35 : Avlu duvarından alınan 6 nolu numunenin hasar analizi ve penetrasyon boşlukları _ 10



Şekil 5.36 : Avlu duvarından alınan 6 nolu numunenin hasar analizi ve penetrasyon boşlukları _ 11

Bütün bu analizler Almanya Dresden’de Prof Dr Gerald Ziegenbalg’in araştırma laboratuvarlarında yapılmıştır. Numunenin hasar analizi ve nanoformülasyonların tam olarak emilebilmesini sağlayacak olan penetrasyon boşluklarının nanopartiküllerin boyutu ile uyumu araştırılmıştır. Elektron mikroskobunun kullanımı konusunda Prof Dr Gerald Ziegenbalg’den tam gün süreyle eğitim alınmıştır ve tüm analizler kendisinin kontrolü ve gözetimi altında gerçekleştirilmiştir.

5.1.3. Numunelere emdirilecek CNT karbon nanotüp nanoformülasyonlarının

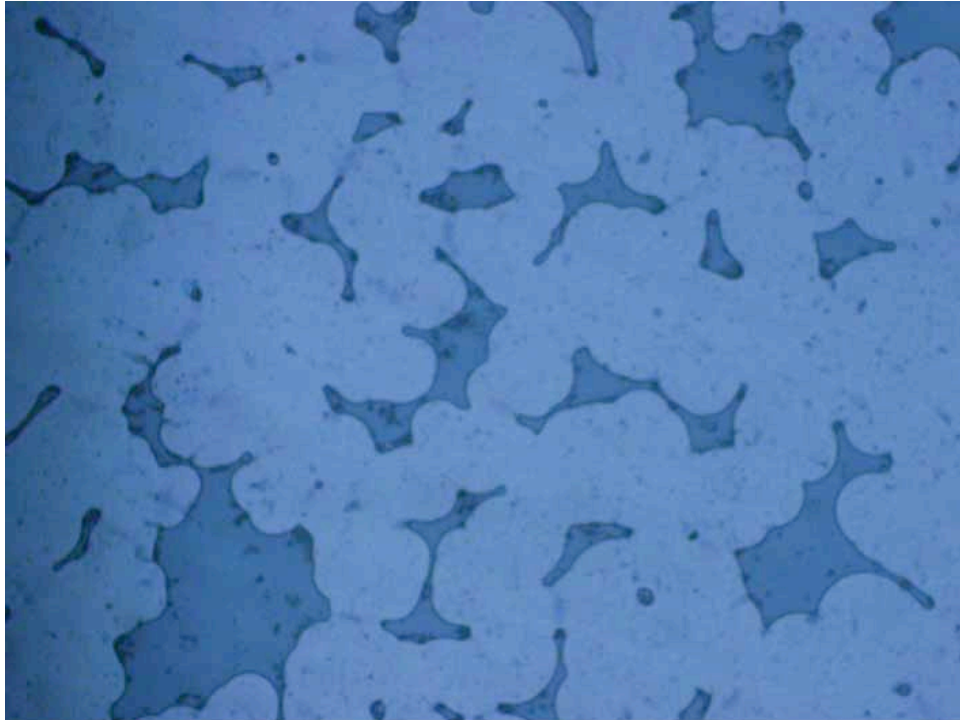
floresan mikroskop altında analizi

Numuneler üzerine uygulanacak olan CNT karbon nanotüp formülasyonları için 8 farklı formülasyon geliştirilmiştir. Bunların nasıl hazırlandığı tezimin 5.2 Malzeme Geliştirme kısmında anlatılmıştır. Bu aşamada bu 8 farklı CNT bazlı nanoformülasyon üzerinde yapılan floresan mikroskobu analizlerinden bahsedilecektir. Bu nanoformülasyonların hazırlanması sırasında uygulanan farklı yöntemler ve CNT lerin nanoformülasyona eklenmeden önceki aktive edilip

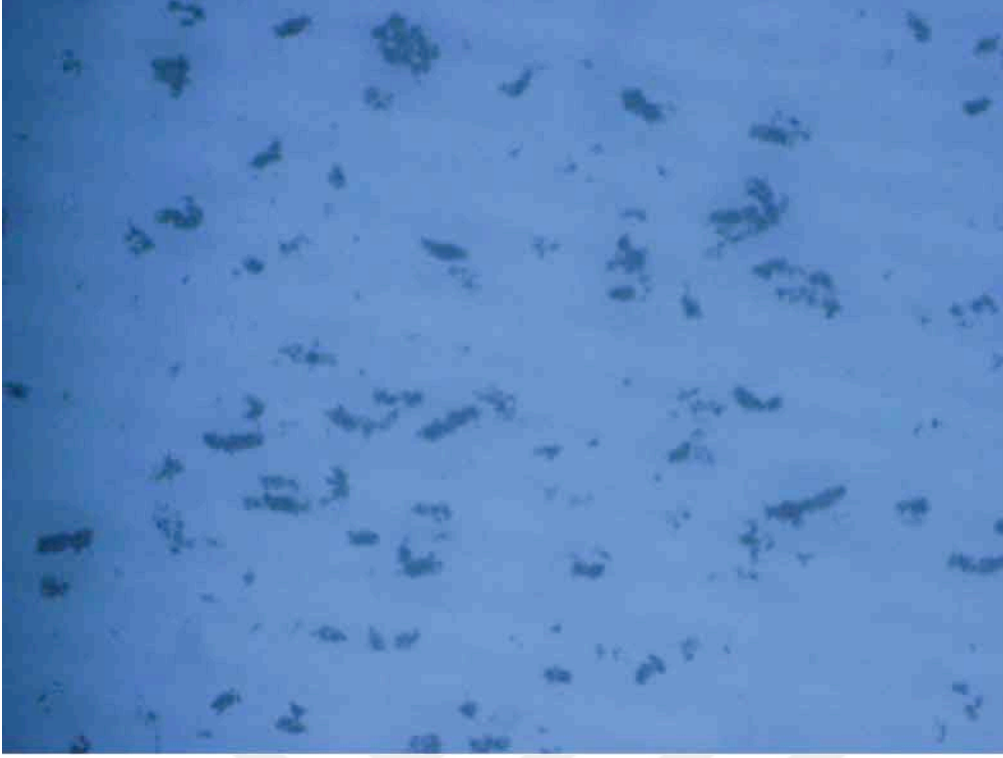
edilmeme durumuna göre floresan mikroskobunda gözlemlenen sonuçlar değişkenlik göstermiştir. CNT aktivasyonu işlemi başlı başına bir tez konusu oluşturabilecek kadar önemlidir ve literatürde buna dair pek çok makale bulunan ve en doğru tekniği belirleyebilmek amacıyla benim de literatür araştırmalarım sırasında üzerinde çok titizlikle durduğum bir konu olmuştur. Çünkü CNT lerin aktivasyon metodunun ne olduğu, deneylerin başarısını direkt olarak etkileyecek olan çok önemli bir kriterdir.

Bu tez kapsamında tercih edilen yöntem, danışman hocalarımla beraber yaptığımız görüşmelerimizde fikir birliğine vardığımız üzere CNT lerin hidrojen peroksit ile aktivasyonu metodu olmuştur. Bunun dışında literatürde asit ve organik solçventlerle yapılan pekçok farklı aktivasyon metodu bulunmaktadır. Hidrojen peroksit yönteminin tercih edilmesindeki temel nedenlerden biri de İTÜ Nanobilim ve Nanomühendislik Anabilim Dalı'nda hazırlanan yüksek lisans tezinde Makina Mühendisi Kemal Baran tarafından benzer bir tekniğin kullanılmış olması ve tekniğin çok başarılı sonuç verdiğinin görülmesi üzerine, kendisinden bu konuda tavsiyelerinin alınmış olmasıdır.

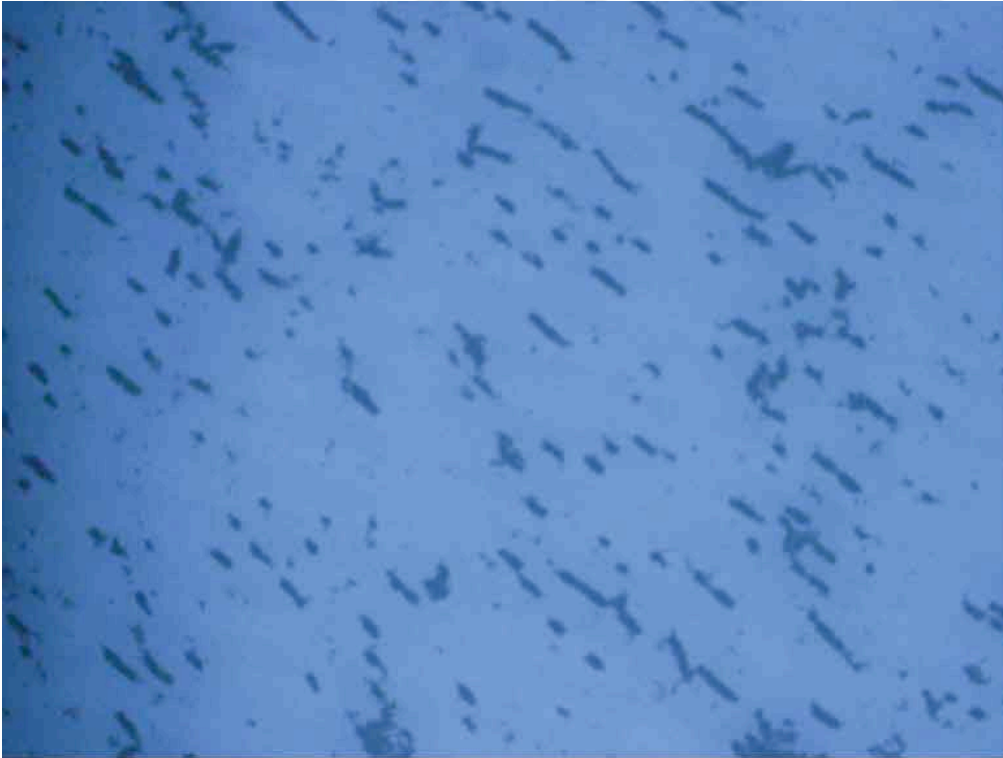
Bu amaçla benim tez çalışmam kapsamında da CNT aktivasyonu işlemi CNT lerin hidrojen peroksit ile yarım saat süre ile ultrasonik işleme tabi tutulması olarak tercih edilmiştir.



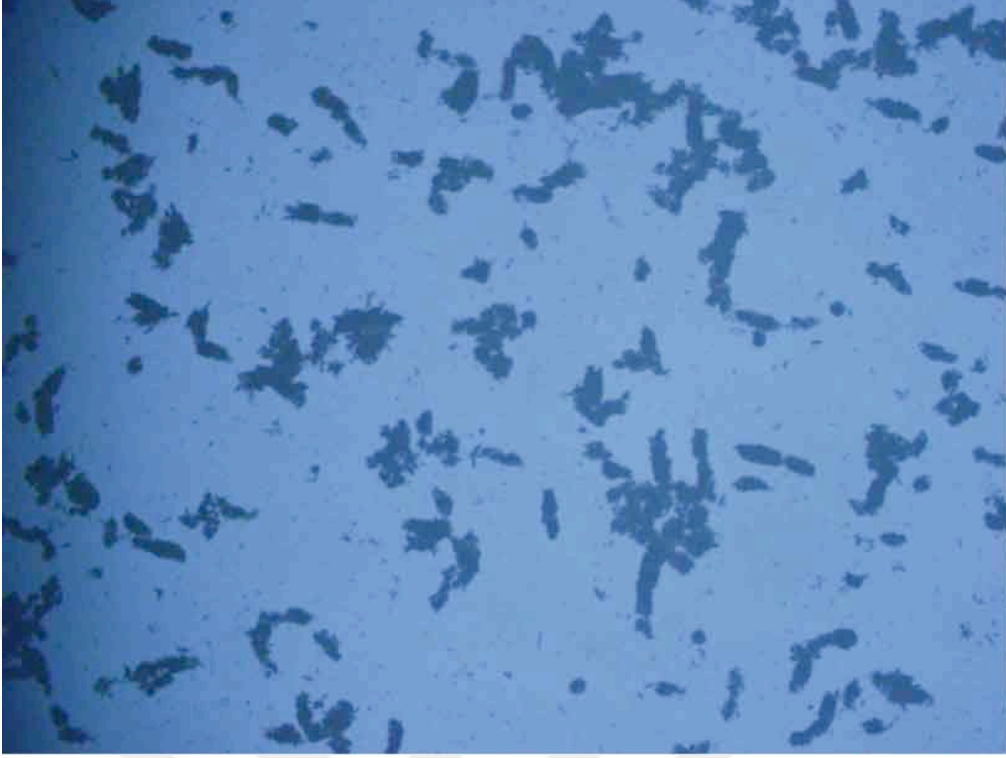
Şekil 5.37: ÇÖZ2 CNT2 nanoformülasyonunun floresan mikroskobu analizi_1



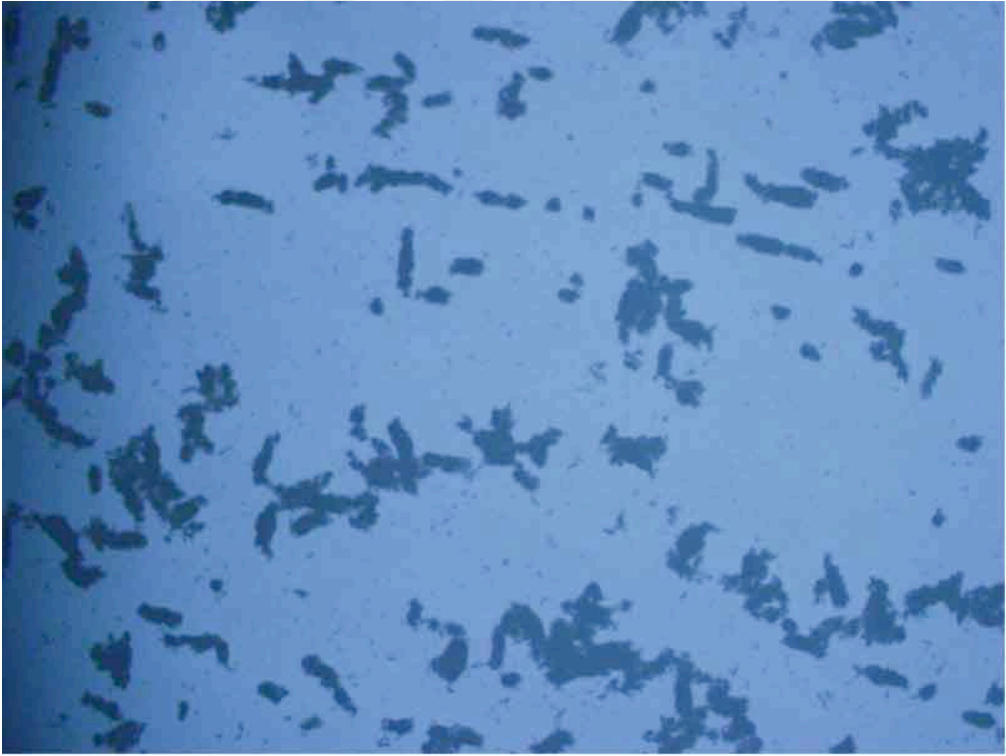
Şekil 5.38: ÇÖZ2 CNT2 nanoformülasyonunun floresan mikroskobu analizi_2



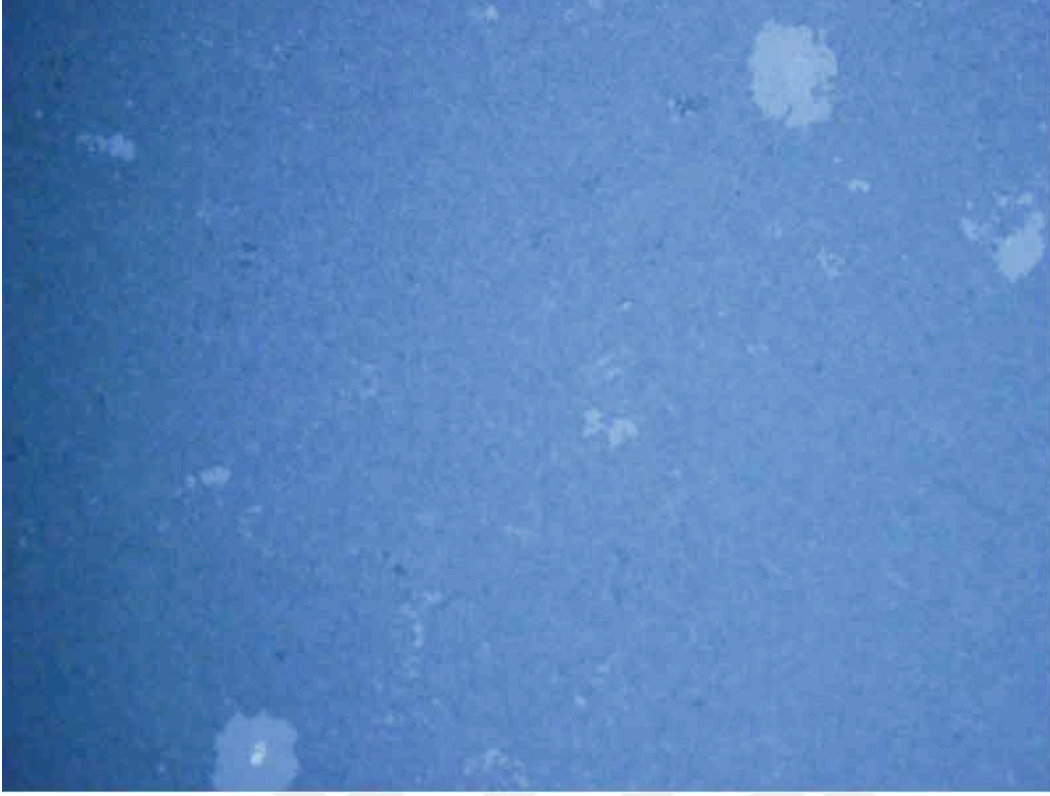
Şekil 5.39: ÇÖZ3 CNT3 nanoformülasyonunun floresan mikroskobu analizi_1



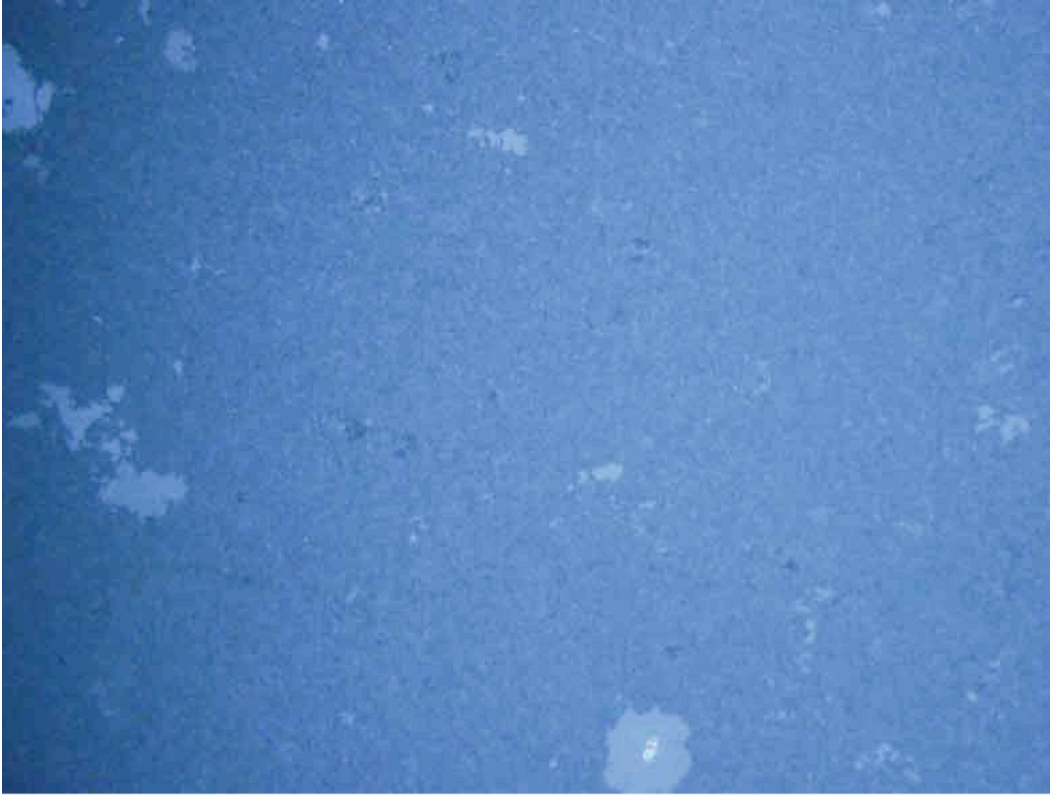
Şekil 5.40: ÇÖZ3 CNT3 nanoformülasyonunun floresan mikroskobu analizi_2



Şekil 5.41: ÇÖZ3 CNT3 nanoformülasyonunun floresan mikroskobu analizi_3



Şekil 5.42: ÇÖZ4 CNT4 nanoformülasyonunun floresan mikroskobu analizi_1



Şekil 5.43: ÇÖZ4 CNT4 nanoformülasyonunun floresan mikroskobu analizi_2

Yapılan karakterizasyon testlerinde CNT formülasyonlarının içindeki nanopartiküllerin çözelti içerisinde homojen olarak dağılımının sağlanmış olduğu tespit edilmiştir. Tedavinin başarısı açısından bu çok önemli bir aşamadır. Çünkü literatürde çalışılan pek çok örnekte en büyük sorun CNT aglomerizasyonu yani CNT lerin çözelti içerisinde topaklanması ve bu nedenle homojen olarak dağılımın gerçekleşmemiş olması sorunudur. CNT aglomerizasyonu aynı zamanda üretilen nanoformülasyonun yapı malzemesi içerisine penetre olmasını da engeller yani numunelerin gözeneklilik çapından daha büyük boyuttaki aglomerizasyona uğramış CNT ler olursa numune içerisine penetrasyon sağlanamaz. Bu nedenle bu tez çalışması kapsamında her aşamada doğru yolda ilerleniyor olduğunu gözlemleyerek, analiz ve testlerle bunu kanıtlayarak her defasında ancak bu şekilde bir sonraki aşamaya geçilmesi amaçlanmıştır. Çünkü ara basamaklarda yapılabilecek olan hatalar son basamağa gelindiğinde test sonuçlarını direkt olarak etkileyecektir.

Floresan mikroskopu görüntüleri hidrojen peroksit ile CNT aktivasyonu sonrası CNT lerin nanoformülasyonlar içerisinde tam ve homojen olarak dağıldığını göstermiştir.

5.2. Malzeme Geliştirme

Malzeme geliştirilmesi aşamasında 5 farklı tip nanoformülasyon üretilmiştir.

1. Sadece CNT ve uygun solvent bazlı nanoformülasyonlar
2. CNT ve Ca(OH)_2 nanopartiküllerinin bir arada kullanıldığı nanoformülasyonlar
3. Sadece Ca(OH)_2 nanopartiküllerinin kullanıldığı nanoformülasyonlar
4. Sadece epoksi reçine bazlı konsolidasyon
5. CNT ve epoksi reçine bazlı konsolidasyon

Bu aşamada amaçlanan, epoksi reçinelerle elde edilen mukavemetin Ca(OH)_2 bazlı nanoformülasyonlar ile elde edilen tedavi yöntemleri ile mukayese edilmesidir.

Ayrıca her ikisi de kullanılmadan sadece CNT karbon nanotüplerin uygun solvent ortamında çözeltilerinin hazırlanarak numunelere penetre edilmesi sonucu Ca(OH)_2 bazlı tedavi yöntemlerine yakın bir sonuç elde edilip edilemeyeceği sorusu bu aşamada önem arz etmiştir. Çünkü CNT karbon nanotüpler literatür araştırmalarında mukavemet artırma yönünde nanofiberlerle kompozit malzeme uygulamalarında

kullanıldığı bilinen aktif bir malzemedir ve şu ana dek mukavemet arttırılması alanında pek çok başarılı sonuç elde edilmiştir. Ancak literatürdeki hiçbir örnek CNT lerin kagir yapı üzerine uygulanmasında ne sonuç vereceği üzerine değildir. Bu kapsamdaki değerlendirmede bu tez çalışması ülkemizde ve dünyada öncü rolü üstlenmiştir.

Bilinen en iyi çalışmalardan biri 2015 Haziran ayında İtalya’da ahşap yapı malzemesine CNT lerin uygun çözeltilerde penetre edilmesi sonucu 3 nokta eğilme testleri ile mukavemetlerinin değerlendirilmesi ve arttırılmasına yönelik yapılan deneysel çalışmalardır [30].

1.grup nanoformülasyonların üretimi amacıyla yapılan literatür araştırması sırasında CNT lerin uygun solvent içerisinde oluşturulan dispersiyonlarının numunelere emdirilmesi için öncelikle CNT aktivasyonu üzerine çalışılmıştır. Literatürde organik solvent ve asitlerle yapılan CNT aktivasyonları incelenmiş ve hidrojen peroksit ile CNT aktivasyonuna karar verilmiştir [8] [9].

Bu doğrultuda CNT ler öncelikle hidrojen peroksit çözeltisi içerisinde yarım saat süre ile ultrasonik işleme tabi tutulmuş, ardından filtrasyon yöntemi ile süzölmüştür. Elde edilen aktive edilmiş CNT ler bu aşamadan sonraki nanoformülasyonların temelini oluşturmuştur. CNT ler için ayrıca literatürde incelenen çalışmalarda “coupling agent “ denilen özel kimyasallar ile kombine edilerek aktifliğinin arttırılması yönünde çalışmalar mevcuttur. Bu da önemli bir konudur ve ileriki çalışmalarımızda yer almasını düşündüğümüz bir araştırma alanıdır.

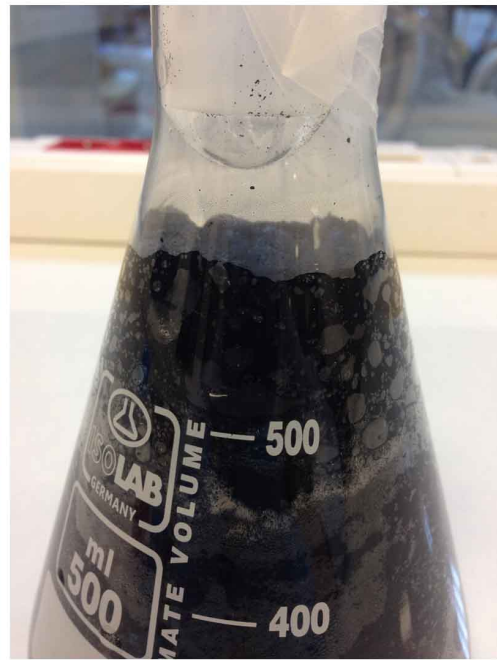
Nanoteknoloji üzerine çalışmak özellikle de CNT çalışmaları özel bir dikkat ve çaba gerektirir, bu amaçla laboratuvara girerken özel kostümler içerisinde ve mutlaka sürekli maske kullanılarak çalışılmıştır.

Tez kapsamında yapılan bütün deneyler steril şartlar altında, numunelere sadece pens yardımıyla müdahale edilerek yapılmıştır. Nanoteknolojinin boyutu düşünülecek olursa $1\text{ nm}=10^{-9}$ metre iken küçük bir toz parçacığı bile nano boyuttan çok daha büyüktür ve steril koşullar harici yapılan çalışmalar deneylerde istenilen sonuca ulaşamamasına ya da elektron mikroskobu analizlerinde yanılğıya yol açabilir.



Şekil 5.2.1: Nanoteknoloji laboratuvarları çalışma koşulları ve sterilizasyon

Nanoteknoloji laboratuvarlarında çalışılırken temiz odaya girme aşamasında özel kostümler giyildikten hemen sonra kısa süreli bir basınçlı hava duşu ile üzerinizde olabilecek ve laboratuvardaki deneyleri bozabilecek en ufak bir toz parçacığı bile elimine edilmektedir.



Şekil 5.2.2: Aktivasyon işlemi sonrası CNT dispersiyonu

Çizelge 5.2.1: CNT karbon nanotüplerin dispersiyonları şeklinde hazırlanan nanoformülasyonlar

	CNT Aktivasyonu	CNT Konsantrasyonu	CNT dispersiyon ortamı
ÇÖZ 1	Saf halde kullanılmıştır	Yüksek yoğunluk 2.derece	Organik Solvent
ÇÖZ 2	H2O2 aktivasyonu yapılmıştır	Yüksek yoğunluk 2.derece	Organik Solvent + inorganik solvent
ÇÖZ 3	H2O2 aktivasyonu yapılmıştır	Yüksek yoğunluk 2.derece	Organik Solvent
ÇÖZ 4	H2O2 aktivasyonu yapılmıştır	Yüksek yoğunluk 2.derece	İnorganik solvent
ÇÖZ 5	H2O2 aktivasyonu yapılmıştır	Orta yoğunluk 3.derece	Organik solvent
ÇÖZ 6	H2O2 aktivasyonu yapılmıştır	Orta yoğunluk 3.derece	Organik Solvent + İnorganik Solvent
ÇÖZ 7	H2O2 aktivasyonu yapılmıştır	Düşük yoğunluk 4.derece	Organik Solvent + İnorganik Solvent
ÇÖZ 8	H2O2 aktivasyonu yapılmıştır	Düşük yoğunluk 4.derece	Organik Solvent

Tez kapsamında 4 farklı CNT konsantrasyonunda çalışılması uygun görülmüştür.

Çok Yüksek Yoğunluk : 1.derece *****
Yüksek Yoğunluk : 2.derece ***
Orta Yoğunluk : 3.derece **
Düşük Yoğunluk : 4.derece *

Çizelge 5.2.2: CNT ve Ca(OH)₂ nanopartiküllerinin bir arada kullanıldığı dispersiyonlar

	CNT Aktivasyonu	CNT Konsantrasyonu	Ca(OH) ₂ nanoformülasyonu partikül boyutu	Dispersiyon Ortamı
Formül 1	H2O2 aktivasyonu yapılmıştır	Yüksek yoğunluk ***	nano + mikro	Organik solvent
Formül 2	H2O2 aktivasyonu yapılmıştır	Orta yoğunluk **	nano + mikro	Organik solvent
Formül 3	H2O2 aktivasyonu yapılmıştır	Düşük yoğunluk *	nano + mikro	Organik solvent
Formül 4	H2O2 aktivasyonu yapılmıştır	Yüksek yoğunluk ***	nano	Organik solvent
Formül 5	H2O2 aktivasyonu yapılmıştır	Orta yoğunluk **	nano	Organik solvent
Formül 6	H2O2 aktivasyonu yapılmıştır	Düşük yoğunluk *	nano	Organik solvent
Formül 7	H2O2 aktivasyonu yapılmıştır	Yüksek yoğunluk ***	nano	Organik+inorganik solvent

Formül 8	H202 aktivasyonu yapılmıştır	Orta yoğunluk **	nano	Organik+inorganik solvent
Formül 9	H202 aktivasyonu yapılmıştır	Düşük yoğunluk *	nano	Organik+inorganik solvent
Formül 10	H202 aktivasyonu yapılmıştır	Yüksek yoğunluk ***	nano + mikro	Organik+inorganik solvent
Formül 11	H202 aktivasyonu yapılmıştır	Orta yoğunluk **	nano + mikro	Organik+inorganik solvent
Formül 12	H202 aktivasyonu yapılmıştır	Düşük yoğunluk *	nano + mikro	Organik+inorganik solvent
Formül 13	-	Çok yüksek yoğunluk *****	nano+mikro	Organik solvent
Formül 14	-	Çok yüksek yoğunluk *****	nano	Organik solvent
Formül 15	-	Çok yüksek yoğunluk *****	nano	Organik+inorganik solvent
Formül 16	-	Çok yüksek yoğunluk	nano+mikro	Organik+inorganik solvent

Formül 17	-	Çok yüksek yoğunluk ****	nano	Organik+inorganik solvent
Formül 18	-	Çok yüksek yoğunluk ****	nano	Organik+inorganik solvent
Formül 19	H202 aktivasyonu yapılmıştır	-	nano + mikro	Organik Solvent
Formül 20	H202 aktivasyonu yapılmıştır	-	nano + mikro	Organik+inorganik solvent
Formül 21	H202 aktivasyonu yapılmıştır	-	nano	Organik Solvent
Formül 22	H202 aktivasyonu yapılmıştır	-	nano	Organik+inorganik solvent

Çizelge 5.2.3: Epoksi Reçine bazlı Konsolidasyon Formülasyonları

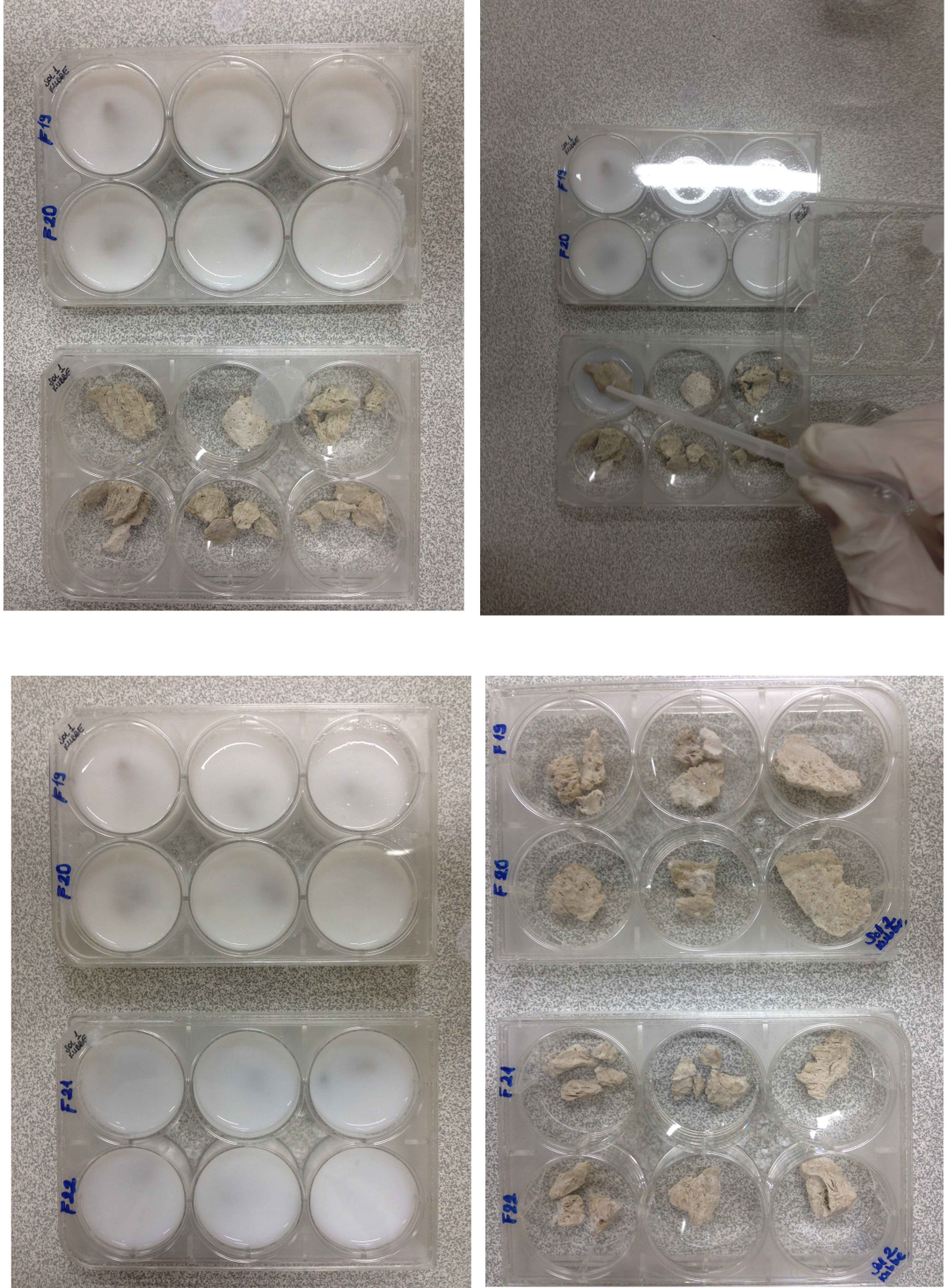
	CNT Aktivasyonu	CNT Konsantrasyonu	Ca(OH) ₂ nanoformülasyonu partikül boyutu	Dispersiyon Ortamı
MP1	-	-	nano	Saf reçine
MP2	H2O2 aktivasyonu yapılmıştır	Yüksek yoğunluk ***	nano	Saf reçine+CNT
MP3	H2O2 aktivasyonu yapılmıştır	Orta yoğunluk **	nano	Saf reçine+CNT
MP4	H2O2 aktivasyonu yapılmıştır	Düşük yoğunluk *	nano	Saf reçine+CNT

Çizelge 5.1 , 5.2 ve 5.3 ‘de bileşimleri verilen nanoformülasyonlar steril ortam koşulları altında tek tek hazırlanmış ve önceden gerekli temizleme işlemleri yapıp penetrasyona hazır hale getirilmiş olan numunelere uygulanmıştır.

Deneylere başlarken 34 farklı nanoformülasyon tasarlanmıştır, ancak uygulama aşamasında orta ve yüksek yoğunlukta istenilen sonuçlara ulaşılmış olmasından dolayı bir üst kademedeki konsantrasyon seviyesinin denenmesine gerek duyulmamıştır. (F13 – F18 formülasyonları) Burada tez çalışmamız için ayrılan bütçe de bizi sınırlamaktadır. CNT çok pahalı bir malzeme olup sadece sınırlı miktarda kullanılabilir. Çok yüksek konsantrasyonların denenmesi, ciddi miktarda CNT harcanması ve önemli derecede bir maliyete daha ihtiyaç duyulması anlamına gelmektedir.

5.3. Uygulama

Hazırlanan nanoformülasyonlar hem yeni hem de eski taş numuneleri üzerine uygulanarak, taşların gözeneklerinin içerisine nanopartiküllerin penetrasyonu sağlanmıştır.



Şekil 5.3.1: Sol1 ve Sol 2 kubbe ayağı numunelerine penetrasyon uygulaması



Şekil 5.3.2: Nanoformülasyonların kubbe ayağı numuneleri üzerine uygulanması

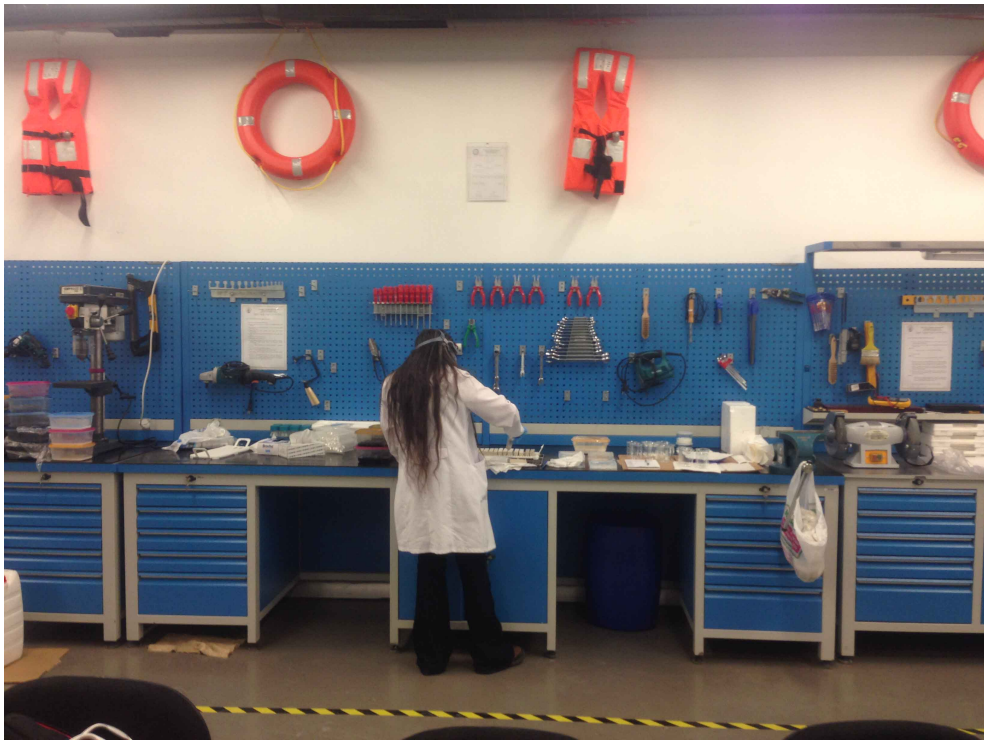


Şekil 5.3.3: Nanoformülasyonların avlu duvarı numuneleri üzerine uygulanması

Penetrasyonun akabinde, emilen ve yapı malzemesi içinde absorbe olmuş olan nanoformülasyonların yapı içinde karbonatlaşma reaksiyonu vermesi gerekmektedir. Karbonatlaşma reaksiyonunun başarısını etkileyen parametrelerden biri de literatür araştırması kısmında anlatıldığı gibi uygun bağıl nem değerinin sağlanmış olmasıdır.

Bu amaçla numuneler penetrasyonun akabinde uygun bağıl nem değerinde tutulabilmeleri için İTÜ Tuzla Denizcilik Fakültesi'ndeki test kabiniinde uygulama sonrası işleme tabi tutulmuştur.

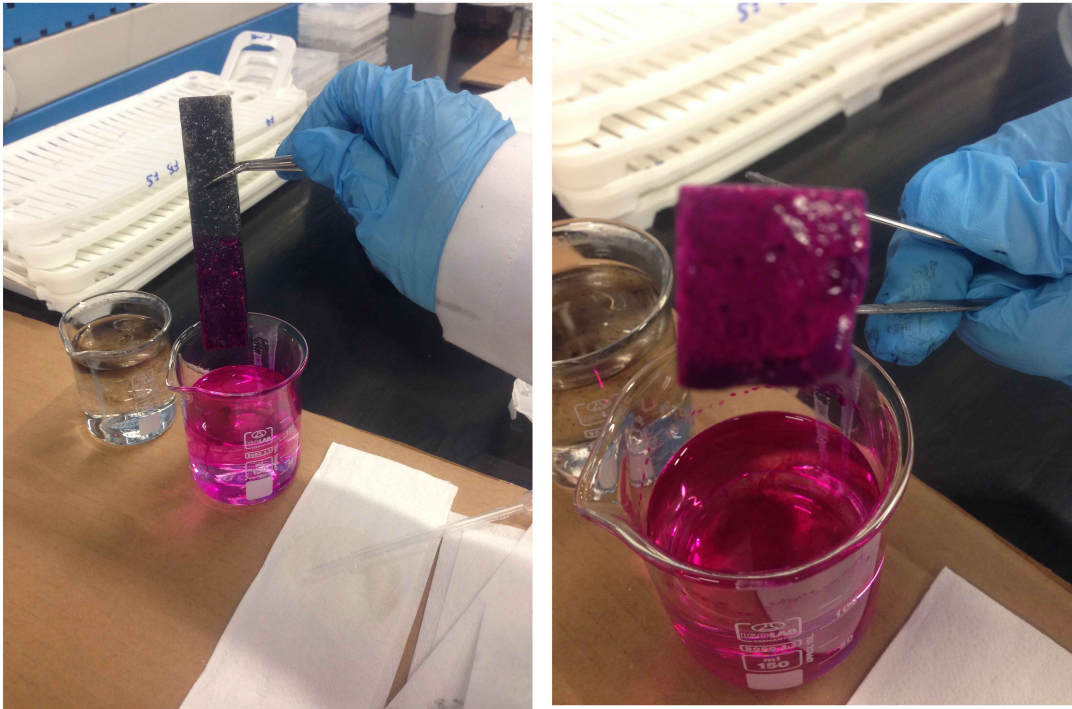
Penetrasyonun ve karbonatlaşmanın tam olarak sağlanıp sağlanamadığının kontrol edilmesi sadece fenolftalein testi ile mümkündür. Literatürde değerlendirme kriteri olarak en güvenilir ölçümlerin 3 nokta eğilme testi ve fenolftalein testi ile yapıldığının tespit edilmesinin ardından verilen fenolftalein siparişi için yurtdışından malzemenin tedarik edilmesi için 8 hafta süre ile beklenilmiştir. Türkiye stoklarında yer almayan bu malzeme ile yapılan testlerde pembe rengin sağlanmış olması, tam absorpsiyon, penetrasyon ve karbonatlaşma reaksiyonunun sağlanmış olduğunu göstermektedir. Saf haliyle renksiz, saydam olan fenolftalein penetrasyon ve karbonatlaşma sonrası nanotedavi yöntemi ile başarılı şekilde konsolidasyonun sağlandığı numunelerde numune ile reaksiyona girerek pembe renk almaktadır.



Şekil 5.3.4: İTÜ Tuzla Denizcilik Fakültesi'nde penetrasyon sonrası karbonatlaşma prosesi için numunelerin test kabiniine alınması_1



Şekil 5.3.5: İTÜ Tuzla Denizcilik Fakültesi’nde penetrasyon sonrası karbonatlaşma prosesi için numunelerin test kabinine alınması _2



Şekil 5.3.5: İTÜ Tuzla Denizcilik Fakültesi’nde penetrasyon sonrası karbonatlaşma prosesinin kontrolü için fenolftalein testi ile nanotedavinin değerlendirilmesi _1

Fenolftalein testi numuneler üzerine periyodik olarak tedavi sonrası karbonatlaşma süresi boyunca 3 kez uygulanmış ve karbonatlaşma süresi boyunca solventler buharlaşırken, nanopartiküllerin geri kaçmasına ne derece mani olunabildiğine dair kontroller sürdürülmüştür. Periyodik olarak yapılan bu fenolftalein testleri sırasında farklı formülasyonların farklı derecede başarılı olduğu tespit edilmiştir ve karbonatlaşmanın en iyi olduğu ve geri kaçmaya en efektif şekilde mani olunan formülasyonların hangileri olduğu irdelenmiştir.

Bu aşamada periyodik olarak uygulanan fenolftalein testlerinde alınan sonuçlar şöyledir: tam not 5/5 olmak üzere;

Çizelge 5.3.1 : Fenolftalein testi sonuçlarının nanoformülasyon bileşimleri ile ilişkisinin irdelenmesi

	Fenolftalein Testi Değerlendirmesi	CNT Aktivasyonu	CNT Konsantrasyonu	Ca(OH) ₂ nanoformülasyonu partikül boyutu	Dispersiyon Ortamı
Formül 1	5 / 5	H2O2 aktivasyonu yapılmıştır	Yüksek yoğunluk ***	nano + mikro	Organik solvent
Formül 2	5 / 5	H2O2 aktivasyonu yapılmıştır	Orta yoğunluk **	nano + mikro	Organik solvent
Formül 3	4 / 5	H2O2 aktivasyonu yapılmıştır	Düşük yoğunluk *	nano + mikro	Organik solvent
Formül 4	2 / 5	H2O2 aktivasyonu yapılmıştır	Yüksek yoğunluk ***	nano	Organik solvent
Formül 5	3 / 5	H2O2 aktivasyonu yapılmıştır	Orta yoğunluk **	nano	Organik solvent
Formül 6	3 / 5	H2O2 aktivasyonu yapılmıştır	Düşük yoğunluk *	nano	Organik solvent

Formül 7	2 / 5	H202 aktivasyonu yapılmıştır	Yüksek yoğunluk ***	nano	Organik+inorganik solvent
Formül 8	2 / 5	H202 aktivasyonu yapılmıştır	Orta yoğunluk **	nano	Organik+inorganik solvent
Formül 9	3 / 5	H202 aktivasyonu yapılmıştır	Düşük yoğunluk *	nano	Organik+inorganik solvent
Formül 10	5 / 5	H202 aktivasyonu yapılmıştır	Yüksek yoğunluk ***	nano + mikro	Organik+inorganik solvent
Formül 11	5 / 5	H202 aktivasyonu yapılmıştır	Orta yoğunluk **	nano + mikro	Organik+inorganik solvent
Formül 12	5 / 5	H202 aktivasyonu yapılmıştır	Düşük yoğunluk *	nano + mikro	Organik+inorganik solvent
Formül 13	-	-	Çok yüksek yoğunluk ****	nano+mikro	Organik solvent
Formül 14	-	-	Çok yüksek yoğunluk ****	nano	Organik solvent
Formül 15	-	-	Çok yüksek yoğunluk ****	nano	Organik+inorganik solvent
Formül 16	-	-	Çok yüksek yoğunluk ****	nano+mikro	Organik+inorganik solvent
Formül 17	-	-	Çok yüksek yoğunluk ****	nano	Organik+inorganik solvent

Formül 18	-	-	Çok yüksek yoğunluk ****	nano	Organik+inorganik solvent
Formül 19	5 / 5	H202 aktivasyonu yapılmıştır	-	nano + mikro	Organik Solvent
Formül 20	5 / 5	H202 aktivasyonu yapılmıştır	-	nano + mikro	Organik+inorganik solvent
Formül 21	5 / 5	H202 aktivasyonu yapılmıştır	-	nano	Organik Solvent
Formül 22	3 / 5	H202 aktivasyonu yapılmıştır	-	nano	Organik+inorganik solvent

Fenolftalein testi sonuçlarında 5 / 5 değerlendirmesi ile en iyi sonuçlar alınan F1, F2, F10, F11, F12, F19, F20 formülasyonlarının bundan sonraki aşama olan 3 nokta eğilme testlerinde de en iyi sonucu vermesi beklenmektedir.

Bu aşamaya kadar eşit faktörler altında olan ve objektif bir değerlendirmeye tabi tutulabilen numuneler; 3 nokta eğilme testi sırasında numunelerin 12372 : 1999 Alman standartlarına uygun şekilde 3 nokta eğilme testi (3 point bending test) ile değerlendirilebilmeleri için uygun boyutlara kesimi sırasında numune yüzeylerinde oluşabilen küçük deformasyonlar 3 nokta eğilme testi mukavemet sonuçlarını da etkilemektedir.

Bu nedenle F1, F2, F10, F11, F12, F19 ve F20 formülasyonlarının herhangi birinde 3 nokta eğilme testi sırasında beklenen mukavemet değerinden daha düşük bir mukavemet sonucu alınsa bile, bu sonucun numunelerin çok ince kesimi sırasında, kesim makinasının numune yüzeyine vermiş olduğu zarar ve numune yapısında oluşturduğu kılcal çatlaklar olduğu unutulmamalıdır.

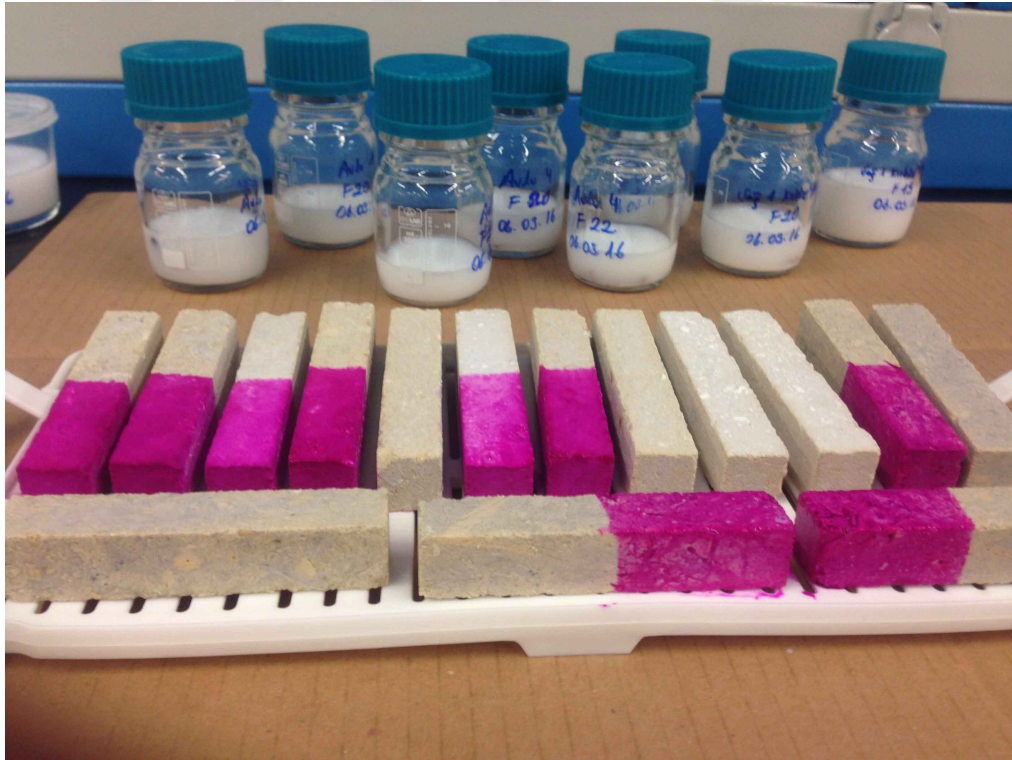
Bu aşamada fenolftalein testi, yüzey hasarları ve numune kesimi sırasında; yapı içinde oluşan kılcal çatlakların da etki edemeyeceği, karbonatlaşmanın ne denli etkili

olarak sağlandığını ve nanoformölasyonlarla tedavinin başarısını ispatlayan en önemli değerlendirme kriteridir.

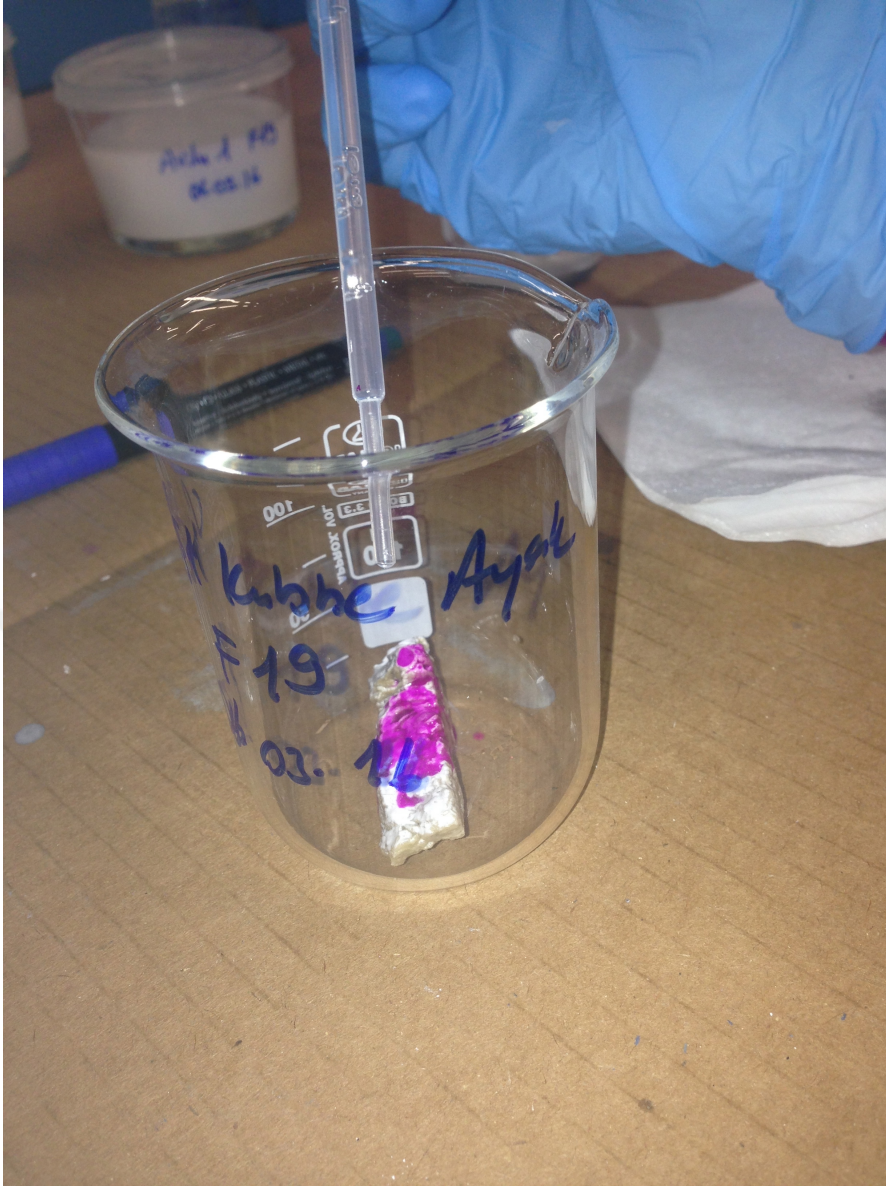
Periyodik olarak yapılan fenolftalein testleri sırasında elde edilen sonuçlar resimlerle ve test sırasında kaydedilen videolarla ispatlanmıştır. Çalışma sırasında kaydedilen videolar tez savunma sınavı ve sunum sırasında paylaşılacaktır.



şekil 5.3.6: İTÜ Tuzla Denizcilik Faköltesi'nde penetrasyon sonrası karbonatlaşma prosesinin kontrolü için fenolftalein testi ile nanotedavinin değerlendirilmesi_2



Şekil 5.3.7: İTÜ Tuzla Denizcilik Fakültesi'nde penetrasyon sonrası karbonatlaşma prosesinin kontrolü için fenolftalein testi ile nanotedavinin değerlendirilmesi_3



Şekil 5.3.8: İTÜ Tuzla Denizcilik Fakültesi'nde penetrasyon sonrası karbonatlaşma prosesinin kontrolü için fenolftalein testi ile nanotedavinin değerlendirilmesi_Bayezid Camisi kubbe ayağı numunesi

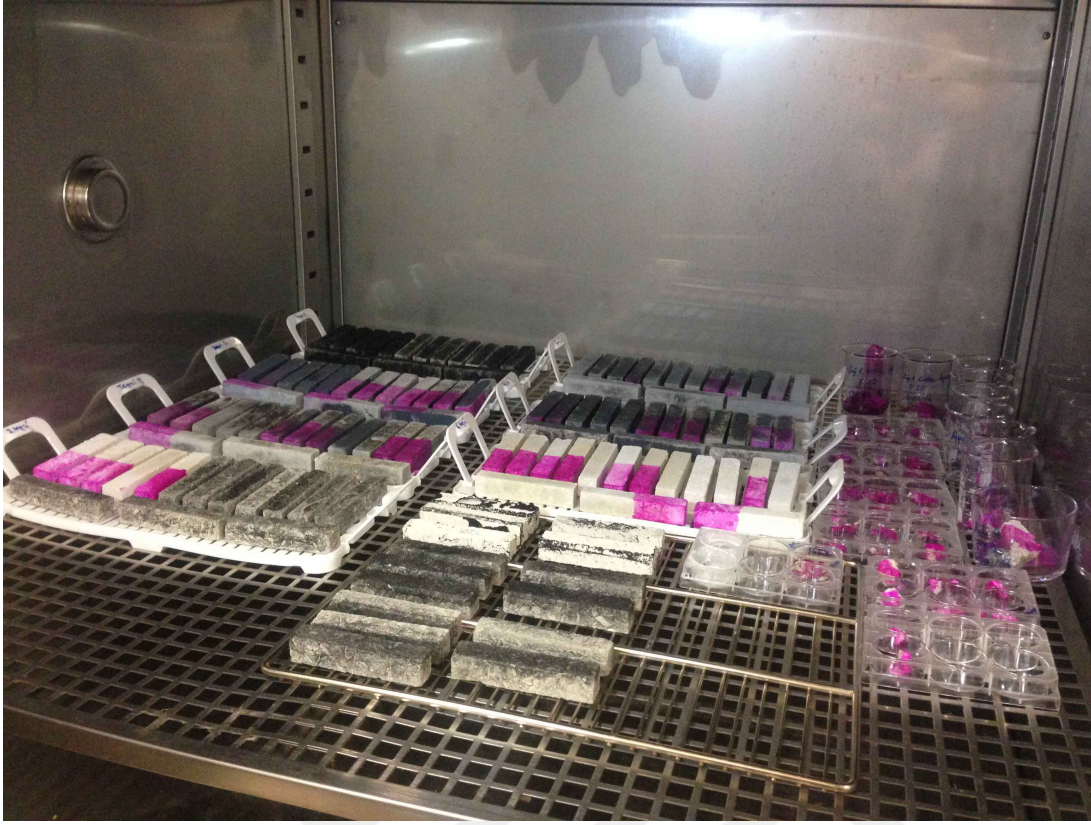
Fenolftalein testi ile karbonatlaşma reaksiyonu sonrası konsolidasyonun sağlandığına dair testler hem Barshan yeni taş numuneleri üzerinde (epoksi reçine ve saf CNT karbon nanotüp uygulaması dışında kalan 80 numune) hem de Bayezid Camisi'nden alınan tarihi taş numuneleri üzerinde yapılmıştır.

Bu testlerde de Barshan yeni taşları üzerine uygulanan nanoformülasyonlar ile uyumlu formülasyonların başarısı tespit edilmiş, uygulanan nano tedavinin hem yeni hem de eski taşlarda efektif sonuç verdiği kanıtlanmıştır.

Bu önemli tespit bizi řu sonuca götürmektedir: Nanoformülasyonlar ile tedavi yöntemleri hem tarihi yapı üzerinde yerinde yapılan uygulamalarda, hem de tarihi yapılarda cephelere yapılacak müdahaleler sırasında, yapıya yeni eklenecek malzemelerin, eklenmeden önce nanoformülasyon uygulamasına tabi tutulmasıyla başarılı sonuçlar elde edilebilecek etkin bir restorasyon tekniğidir.



şekil 5.3.9: İTÜ Tuzla Denizcilik Fakültesi'nde penetrasyon sonrası karbonatlaşma prosesinin kontrolü için fenolftalein testi ile nanotedavinin değerlendirilmesi_Bayezid Camisi numuneleri



Şekil 5.3.10: İTÜ Tuzla Denizcilik Fakültesi'nde penetrasyon sonrası karbonatlaşma prosesinin kontrolü için yapılan fenolftalein testi sonrası test kabinine geri alınan numuneler, fenolftalein testi numunelerin karbonatlaşma prosesi boyunca belirli zaman aralıkları ile periyodik olarak yapılmıştır.

Numunelerin karbonatlaşma prosesinin tamamlanmasının ardından numuneler eski hallerine oranla ne kadar mukavemet kazandıklarının tayin edilebilmesi için Barshan yeni taş numuneleri için her bir numune tek tek 3 nokta eğilme testine tabi tutulmuştur. 140 Barshan yeni taş numunesi kapsamında sadece saf CNT uygulanmış numuneler, H₂O₂ aktivasyon işlemi sonrası CNT uygulanmış numuneleri sadece Ca(OH)₂ nanopartikülleri ile tedavi görmüş numuneler, Ca(OH)₂ ve CNT ile tedavi görmüş numuneler, epoksi reçine ile tedavi görmüş numuneler ve epoksi reçine CNT'nin birlikte uygulandığı numuneler olmak üzere tüm tedavi yöntemleri sonrasında elde edilen mukavemet artışının değerlendirilmesi ve tedavilerin hangisinin daha iyi sonuç verdiğine dair birbirleriyle mukayese edilmesi amaçlanmıştır.

Bu bağlamda uygulanan 3 nokta eğilme testleri sonucunda şu veriler elde edilmiştir:

Çizelge 5.3.2 : 3 nokta eğilme testi sonuçlarının işlem görmemiş saf Barshan doğal taş numunelerine uygulanması ve sonuçları

İşlem Görmemiş Barshan Doğal Taş Numuneleri	Max Force (maksimum güç) Newton	Max Stress (maksimum gerilme) MPa	Max Displacement (maksimum yer değiştirme) mm
1-1	0,01875	0,21094	0,04900
1-2	0,06250	0,70313	0,02900
1-3	0,19062	2,14453	0,07250
1-4	0,26563	2,98828	0,05500
1-5	0,25000	2,81250	0,09600

İşlem görmemiş halinin değerini tespit edebilmek için en zayıf sonucu veren 1-1 ve 1-2 numuneleri elenmiş, birbirine en yakın değerlerdeki 1-3, 1-4 ve 1-5 numunelerinin ortalamaları alınmıştır; **2,6484 MPa** işlem görmemiş saf numuneler için başlangıç değeri kabul edilmiştir. Bu değere göre işlem görmüş hallerinin kazandığı mukavemet mukayese edilecektir. Ayrıca “max displacement” numunenin kırılmadan önce x koordinat düzlemine göre ne kadar sehim yaptığı ve bu ölçüde ne kadar esneklik kazandığının değerlendirilmesi de önemli bir parametredir. İşlem görmemiş numunelerin 1-3, 1-4 ve 1-5 nolu örneklerinin ortalaması alındığında 0,0745 yer değiştirme değeri elde edilir. Ortalama alınmaksızın numunelerin işlem görmemiş hallerinin 3 nokta eğilme testinde elde edilebilen en yüksek değeri ise 0,09600 olmuştur. İşlem sonrasında nanoformülasyonlarla tedavi görmüş numunelerden F11 formülasyonu 2,6484 MPa’lık eğilme mukavemeti değerini **11,0391 MPa**’a yükseltmiştir. F11 nanoformülasyonu ile tedavi sonrası elastisite değerinin ise **3415,33 N/mm²**’ye yükseldiği tespit edilmiştir. Max yer değiştirme değeri ise F1 formülasyonunda 0,0745mm’den 0,30200’e yükseltmiştir.

Çizelge 5.3.3 : 3 nokta eğilme testi sonuçlarının nanoformülasyon bileşimleri ile ilişkisinin irdelenmesi

	Max Force (maks kuv.) Newton	Max Stress (maks. gerilme) MPa	Max gerilmedeki numunenin maks yer değiştirme değeri	Top Max Displacement Kaydedilen en büyük yer değiştirme mm	Fenolftalein Testi 5/5 tam değer üzerinden	CNT Aktivasyonu	CNT Konst.	Ca(OH) ₂ partikül boyutu	Disp. Ort.
F1	0,72812	8,19141	0,30200	0,30200	5 / 5	H202	***	nano + mikro	Organik
F2	0,71250	8,01563	0,14650	0,27900	5 / 5	H202	**	nano + mikro	Organik
F3	0,72812	8,19141	0,16300	0,17100	4 / 5	H202	*	nano + mikro	Organik
F4	0,76094	8,56055	0,19200	0,23700	2 / 5	H202	***	nano	Organik
F5	0,80469	9,05273	0,23700	0,23700	3 / 5	H202	**	nano	Organik
F6	0,72969	8,20898	0,17600	0,21800	3 / 5	H202	*	nano	Organik
F7	0,79531	8,94727	0,15700	0,15700	2 / 5	H202	***	nano	Organik+ inorganik
F8	0,72344	8,13867	0,14000	0,23300	2 / 5	H202	**	nano	Organik+ inorganik
F9	0,57813	6,50391	0,12500	0,14800	3 / 5	H202	*	nano	Organik+ inorganik
F10	0,95625	10,7578	0,16300	0,16300	5 / 5	H202	***	nano + mikro	Organik+ inorganik
F11	0,98125	11,0391	0,11750	0,11800	5 / 5	H202	**	nano + mikro	Organik+ inorganik
F12	0,76250	8,57812	0,19700	0,19700	5 / 5	H202	*	nano + mikro	Organik+ inorganik

F13	-	-	-	-	-	-	****	nano+ mikro	Organik
F14	-	-	-	-	-	-	****	nano	Organik
F15	-	-	-	-	-	-	****	nano	Organik+ inorganik
F16	-	-	-	-	-	-	****	nano+ mikro	Organik+ inorganik
F17	-	-	-	-	-	-	****	nano	Organik+ inorganik
F18	-	-	-	-	-	-	****	nano	Organik+ inorganik
F19	0,64219	7,22461	0,16300	0,19500	5 / 5	H202	-	nano + mikro	Organik
F20	0,94063	10,5820	0,18300	0,18300	5 / 5	H202	-	nano + mikro	Organik+ inorganik
F21	0,60938	6,85547	0,12500	0,12500	5 / 5	H202	-	nano	Organik
F22	0,82500	9,28125	0,19550	0,19550	3 / 5	H202	-	nano	Organik+ inorganik

n : nano
m : mikro
ort : ortam
F : Formül
Disp : dispersiyon

$$R_{tf} = \frac{3Fl}{2bh^2}$$

R_{tf} eğilme mukavemeti, megapascal;

F uygulanan max kuvvet, newton;

l iki silindirik destek arası uzaklık; milimetre,

b numunenin kırma yüzeyinin genişliği, milimetre;

h numunenin kırma yüzeyinin kalınlığı, milimetre;

L numunenin toplam uzunluğu, milimetre.

3 nokta eğilme testi (3 point bending test) için uygulanan bu formülasyon eğilme mukavemetinin tespiti için kullanılır. Yapılan 3 nokta eğilme testlerinde, Alman standardı DIN EN 12372 : 1999 kapsamında çalışılmıştır. Numune boyutları deneylerin başlangıcında bu doğrultuda tespit edilmiş ve numuneler bu özel boyuta kesim işlemleri ile indirgenmiştir. Küfeki numunelerinin bu küçük boyuta kesimi Barshan Madencilik'in Hadımköy 'deki tesislerinde gerçekleştirilmiştir.

Bu bağlamda çalışılan numunelerde;

l iki silindirik destek arası uzaklık; 60 milimetre,

b numunenin kırma yüzeyinin genişliği, 20 milimetre;

h numunenin kırma yüzeyinin kalınlığı, 20 milimetre;

L numunenin toplam uzunluğu, 100 millimetredir.

Kırma hızı bu aşamada önemli bir etken parametredir. Literatürdeki en iyi sonuçların alındığı çalışmada yine 3 nokta eğilme testi ile mukavemet ölçülmüştür ve $V=0,15\text{mm/s}$ kırma hızı ile cihazın kırma aparatının ilerlemesi sağlanmıştır.

İTÜ Ayazağa Kimya Metalurji Fakültesi'nde yapılması planlanan kırma testleri burada yer alan cihazın kırma hızının $0,50\text{mm/s}$ 'nin altına inememesi sonucu iptal edilmiş ve Alman DIN EN12372 : 1999 deney standartlarına bağlı kalınması istendiği için İTÜ Gümüşsuyu Kampüsü Mekanik Deneyler Laboratuvarı 'ndaki 3 Point Bending (3 nokta eğilme testi) test cihazında deneylerin sürdürülmesine karar verilmiştir.

Bu amaçla İTÜ Makina Mühendisliği Bölümü Araşt. Gör. Sefa Bodur'dan 3 nokta eğilme test cihazının nasıl kullanıldığına dair eğitim alınmış ve daha sonra bütün

numunelere (toplam 140 numune) tek tek 3 nokta kırma testi, Sefa Hoca'nın gözetiminde tarafımdan uygulanmıştır.

3 nokta kırma testleri sonucunda F11 nanoformülasyonu 11,0391 'lık max stress Rtf değeri ile en etkin sonucu vermiştir.

Sadece saf CNT kullanılan numunelerin 3 nokta eğilme testi sonuçları ise şu şekildedir;

Çizelge 5.3.4 : 3 nokta eğilme testi sonuçlarının sadece CNT formülasyonları ile ilişkisinin irdelenmesi

CNT Dispersiyonları	Max Force Newton	Max Stress MPa	Max Displacement
ÇÖZ1	0,73438	8,26172	0,13400
ÇÖZ2	0,79844	8,98242	0,14900
ÇÖZ3	0,66406	7,47070	0,16300
ÇÖZ4	0,68906	7,75195	0,15400
ÇÖZ5	0,89219	10,0371	0,13200
ÇÖZ6	0,63906	7,18945	0,10700
ÇÖZ7	0,65625	7,38281	0,12250
ÇÖZ8	0,76250	8,57812	0,13750

Çizelge 5.3.5 : 3 nokta eğilme testi sonuçlarının epoksi reçine formülasyonları ile ilişkisinin irdelenmesi

	Max Force Newton	Max Stress MPa	Max Force elde edilen numunedeki max disp.	Toplamda elde edilen max disp.	Max Force elde edilen numunedeki Elastisite	Toplamda elde edilen Elastisite
MP 1	0,77188	8,68359	0,17650	0,21800	1336,33	1336,33
MP 2	0,58125	6,53906	0,24100	0,70000	839,591	839,591
MP 3	0,65625	7,38281	0,44100	0,44100	615,143	615,143
MP 4	0,69219	7,78711	0,14650	0,14650	1683,33	1927,55

Çizelge 5.3.6 : 3 Epoksi reçine formülasyonlarının CNT yoğunluğu sıralaması ve 3 Nokta Eğilme Testinde elde edilen Max Stress Max Force değerleri ile ilişkisi

	Max Force Newton	Max Stress MPa	Dispersiyon Ortamı bazı	CNT konst.
MP 1	0,77188	8,68359	Epoksi reçine	*
MP 2	0,58125	6,53906	Epoksi reçine	**
MP 3	0,65625	7,38281	Epoksi reçine	***
MP 4 (ref)	0,69219	7,78711	Epoksi reçine	-

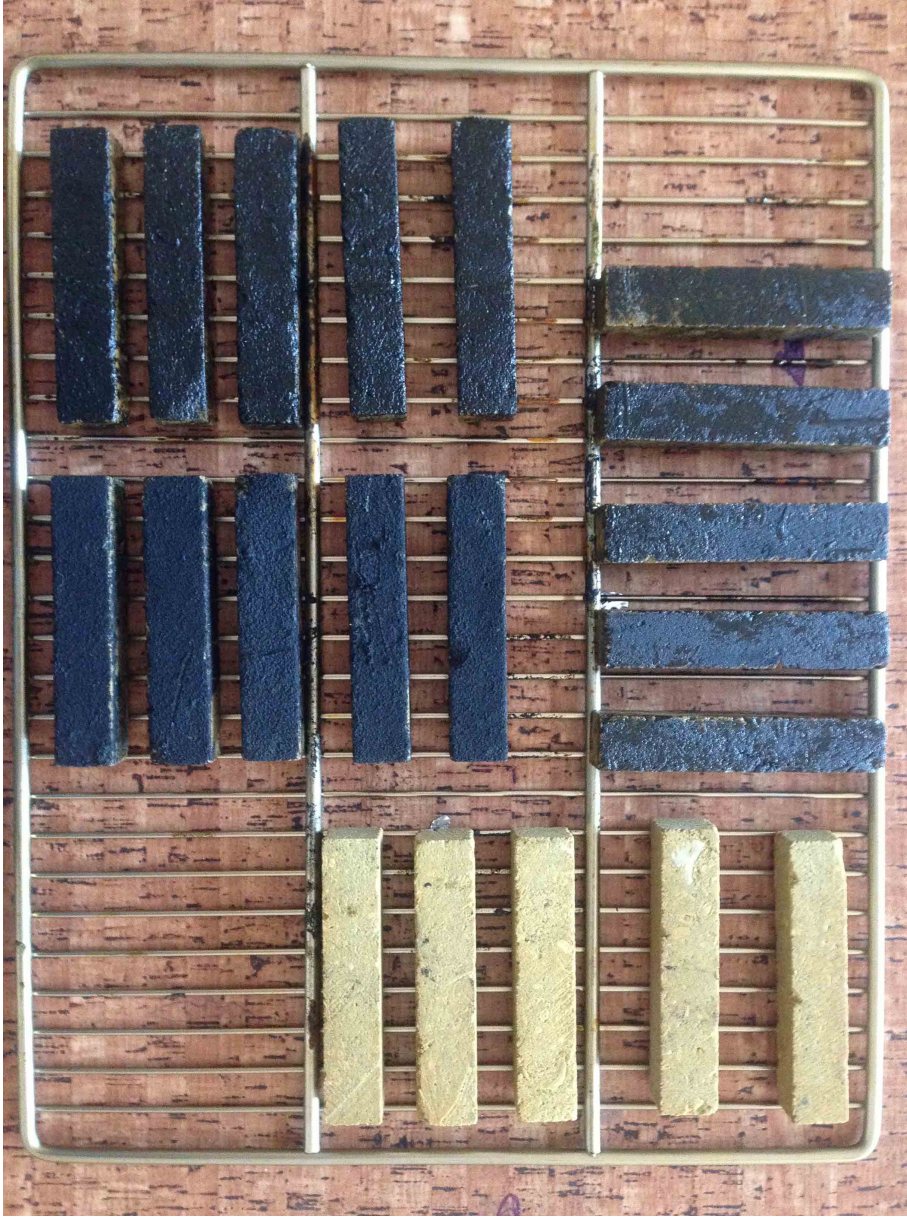
Epoksi reçine ile tedavi görmüş numunelerin eğilme mukavemeti değeri **2,6484 MPa** işlem görmemiş saf numune değerinden, en iyi sonucun elde edildiği formülasyonda bile en fazla **8,68359 MPa** değerine kadar yükselmiştir. Çizelge 5.3.3 de görülebileceği gibi nanoformülasyonlar ile uygulanan tedavilerde geliştirilen nanoformülasyonların neredeyse hepsi en az bu değerde ve bu değerden daha yüksek eğilme mukavemeti değerini zaten sağlamıştır.

Ayrıca;

- F5 nanoformülasyonu 9,05273 MPa,
- F7 nanoformülasyonu 8,94727 MPa,
- F10 nanoformülasyonu 10,7578 MPa,
- **F11 nanoformülasyonu 11,0391 MPa,**
- F20 nanoformülasyonu 10,5820 MPa, ve
- F22 nanoformülasyonu 9,28125 MPa değerleri ile nanot tedavi yönteminin epoksi reçine ile tedavi yöntemine göre çok daha başarılı sonuç verdiğini kanıtlamıştır.

Sadece CNT kullanılmış olan ve farklı konsantrasyonlarda farklı dispersiyon ortamlarında formülasyonların geliştirildiği ÇÖZ1 – ÇÖZ8 nanoformülasyonlarında bile ÇÖZ2 formülasyonu 8,98242MPa ve **ÇÖZ5 10,0371MPa** değerleri ile epoksi reçine ile tedavi yönteminden çok daha iyi sonuç vermiştir.

3 nokta eğilme testi sırasında 140 numunenin tümü için kaydedilen veriler, max force, max stress, elastisite, max displacement (max yer değiştirme) gibi tüm değerler ve 140 numuneye uygulanan 28 farklı formülasyondaki en iyi sonuçları veren tüm numunelerin yük altındaki davranışının izlendiği diyagramlar ekler kısmında paylaşılmıştır.



Şekil 5.3.11: Epoksi reçinenin saf halde ve CNT kombinasyonları ile birlikte uygulandığı numuneler

Epoksi reçine uygulamasını Ca(OH)_2 nanopartikülleri bazlı nanoformülasyon tedavi yöntemleri yanında yeterli mukavemet artışını sağlamamış olmasının yanısıra ayrıca yapı malzemesine de geri dönüşü mümkün olmayan zararlar vermiştir. Bal gibi koyu kıvamlı bir malzeme olan reçine yapı bünyesi tarafından tamamen emilmiş, yapı içine kadar derinlemesine penetre olmuş, ancak yeterli mukavemet artışı sağlayamadığı gibi yapı malzemesinin rengini, görünüşünü ve iç dokusunu negatif yönde etkilemiş ve tahrip etmiştir. Polimerik malzemeler olan bu kimyasallar yapı üzerinde uygulandıktan sonra bile yaz kış ve gece gündüz arası sıcaklık

farklılıklarından etkilenecek ve yapı malzemesine verdiği zarar ve tahribat devam edecektir.



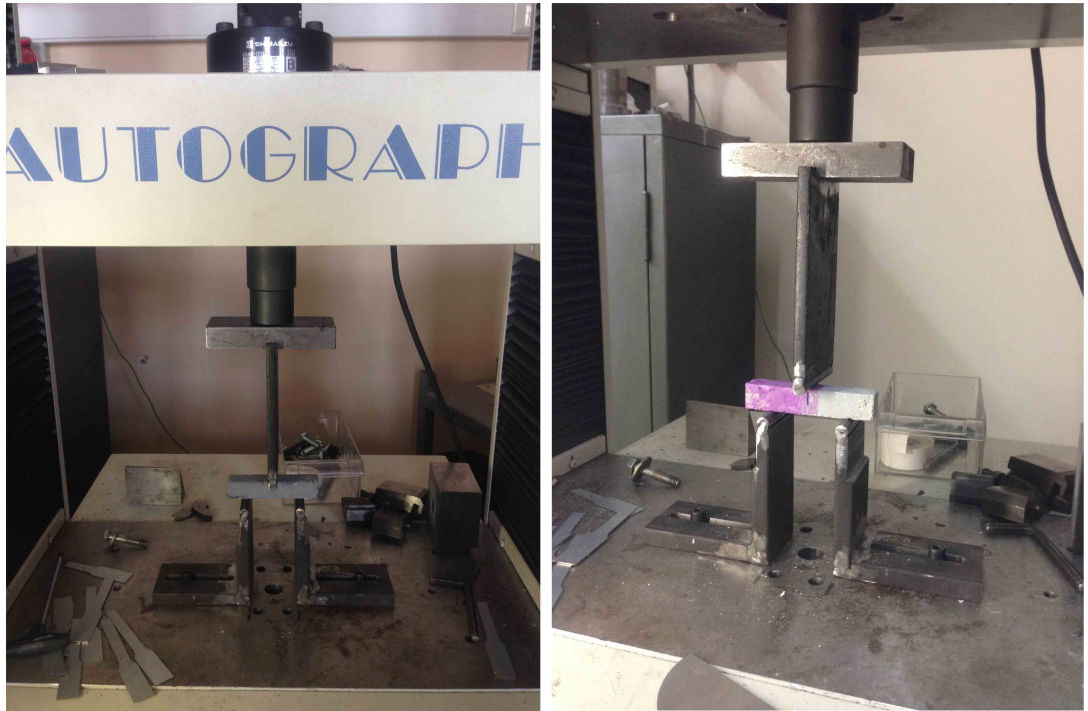
Şekil 5.3.12: Epoksi reçinenin CNT kombinasyonları ile birlikte uygulandığı numunedeki yüzey hasarları ve kabuklanmalar



Şekil 5.3.13 : Epoksi reçine uygulaması sonucu iç yapısı zarar görmüş numuneler



Şekil 5.3.14: İTÜ Gümüşsuyu Kampüsü Makina Mühendisliği Bölümü Mekanik Deneyler Laboratuvarı'nda yapılan 3 nokta eğilme mukavemeti testleri 140 numunenin her biri için tek tek çalışılmıştır. Testler tam gün çalışma ile yaklaşık 1 hafta sürmüştür.



Şekil 5.3.15: 3 nokta eğilme mukavemeti testleri, numune detayı



6. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

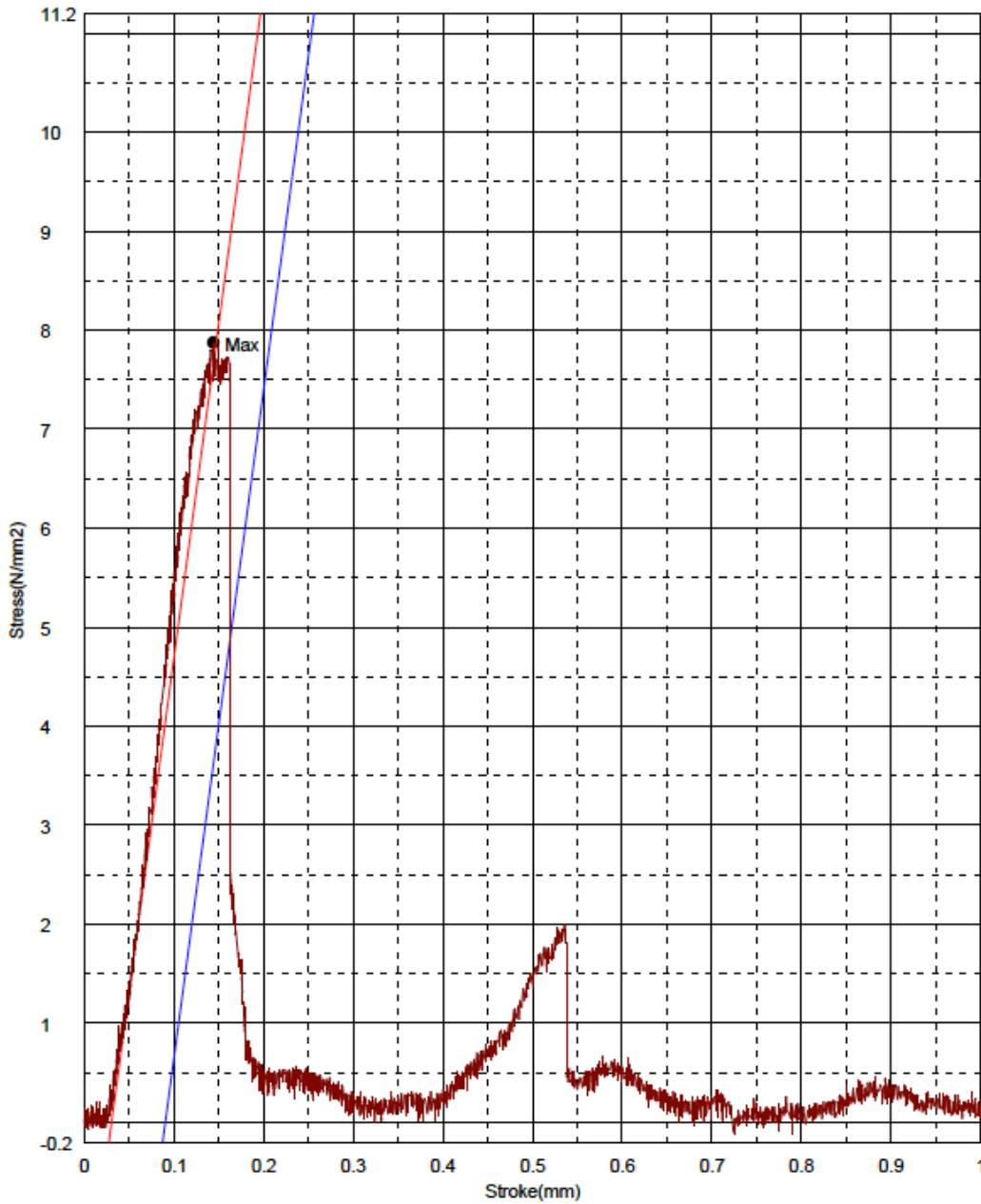
6.1 Deney Verilerinin Değerlendirilmesi

Nanoformülasyonlar ile tedavi yöntemleri sonrasında F11 formülasyonu, işlem görmemiş hali 3 nokta eğilme mukavemeti testlerinde 2,6484 MPa max stress değeri olarak ölçülen dayanım kuvvetinin 11,0391 MPa değerine yükselmesini sağlamıştır. Ayrıca yine F11 formülasyonu ile elastisite değeri 3415,33 N/mm² değerine kadar yükseltilmiştir. **4 kattan fazla mukavemet artışı** ve elastisite kazanımı nanopartiküllerin yapı içerisine tam olarak penetre olmasıyla ve ardından yapı bileşimine katılarak yapı bünyesinde karbonatlaşma reaksiyonu vermesiyle mümkün olmuştur. F11 formülasyonunda nano ve mikro nanopartiküller birarada kullanılmış ve etkin bir konsolidasyon sağlanmıştır. Bu tedavi yönteminin tarihi yapılarda özellikle mukavemetin arttırılmasına ihtiyaç duyulan kubbe ayağı gibi önemli ölçüde yük taşıyan yerlerde kullanılması yapıların günümüz ileri teknolojilerinin el verdiği imkanlarla en doğru şekilde restore edilmiş olmasını sağlayacaktır.

Yapılan deneylerde epoksi reçine uygulaması sonuçları, piyasada mevcut olan en iyi kalite epoksi reçine seçilmiş olmasına rağmen, nanotedavi yöntemlerine nazaran çok daha başarısız sonuçlar vermiştir. Ayrıca epoksi reçine yapı bünyesine penetrasyon sonrası yapı malzemesinde geri dönüşü mümkün olmayan hasar, doku farklılaşması ve renk değişikliklerine neden olmuştur. Bütün bu testler Avrupa’da özellikle Almanya ve İtalya’da son yıllarda uygulamaları etkin olarak başlatılan nano formülasyonlarla restorasyon tedavilerinin şu an günümüzde uygulanabilecek ve tercih edilebilecek en doğru tedavi şekli olduğu gerçeğini ortaya çıkarmıştır.

F20 nolu formülasyon 3 nokta eğilme mukavemeti testlerinde, koruma ve restorasyon açısından çok önemli olabilecek, önemli bir sonuç ortaya çıkarmıştır. F20 formülasyonu diğer tüm tedavilerden farklı olarak 3 nokta eğilme mukavemeti testi sırasında ani yük altında kırıldıktan sonra bile mukavemetini kaybetmeyerek grafik üzerindeki gösterimde ikinci bir pik daha oluşturmayı başarmıştır. Bu formülasyonun tarihi yapıların deprem gibi ani yük altında etki edebilecek ve yapıya ani hasar

verebilecek temel taşıyıcı noktalara uygulanması, deprem yükü altında bile yapının mukavemetini koruyarak yıkılmasının engellenmesi anlamına gelmektedir.



Şekil 6.1 : F20 formülasyonu 3 nokta eğilme mukavemeti testi sonuçları

Ani yük altında kırılmanın gerçekleşmesinin ardından yapının durabilitesini , stabilitesini koruyabilmesi ve yeniden ikinci bir yüke bile belli ölçüde dayanabilmesi F20 nanoformülasyonu ile mümkün olmuştur. Bu senaryo adeta bir depremi anımsatır, ani büyük bir deprem sonrasında gelişen daha küçük sarsıntılar sırasında bile yapının konsolidasyon etkisinin korunması sağlanmıştır.

Çizelge 6.1: Uygulama Öncesi ve Uygulama Sonrası Değişimlerden Örnekler
Max Stress, Max Force ve Max Strain

	Max Force	Max Stress	Max Strain
Saf numune İşlem görmemiş 1-4 numunesi	0,26563	2,98828	0,18333
Saf numune İşlem görmemiş 1-5 numunesi	0,25000	2,81250	0,32000
F1 1-2 numunesi Nanoformülasyonu	-	-	<u>1,00667</u>
F10 1-3 numunesi Nanoformülasyonu	0,95625	10,7578	-
F11 1-2 numunesi Nanoformülasyonu	0,98125	<u>11,0391</u>	-

Nanoformülasyonlar ile tedavinin etkili sonuç verdiği bir başka önemli nokta ise yapı malzemesinin yük altında kırılmadan önce stabil kalabildiği süreyi uzatmak olmuştur. Deneyler sonucunda işlem görmemiş saf haldeki Barshan doğal taş numunelerinin yük altında dayanım süresi sadece 27 saniye iken, F1 nanoformülasyonu ile bu sürenin 150 saniyeye kadar arttırıldığı tespit edilmiştir.

Çizelge 6.2: Uygulama Öncesi ve Uygulama Sonrası Değişimlerden Örnekler
Max Stress, Max Force ve Max Strain

	Max Force Newton	Zaman (saniye)	Max Stress MPa
İşlem görmemiş saf doğal taş numunesi 1-4 numunesi	0,26563	27	2,98828
F1	0,72812	150	8,19141
F5	0,80469	120	9,05273
F6	0,72969	90	8,20898
F20	0,94063	92	10,5820
F22	0,82500	98	9,28125
ÇÖZ3	0,66406	83	7,47070

6.1.1. Deney Verilerinin ve Mukavemet Artışının Grafıksel Olarak İfadesi



Buraya gelecek grafikler yatay sayfalarda hazırlanmıştır ve ilgili kısma eklenecektir.



Buraya gelecek grafikler yatay sayfalarda hazırlanmıştır ve ilgili kısma eklenecektir.



Buraya gelecek grafikler yatay sayfalarda hazırlanmıştır ve ilgili kısma eklenecektir.



Buraya gelecek grafikler yatay sayfalarda hazırlanmıştır ve ilgili kısma eklenecektir.



Buraya gelecek grafikler yatay sayfalarda hazırlanmıştır ve ilgili kısma eklenecektir.



Buraya gelecek grafikler yatay sayfalarda hazırlanmıştır ve ilgili kısma eklenecektir.



Buraya gelecek grafikler yatay sayfalarda hazırlanmıştır ve ilgili kısma eklenecektir.



Buraya gelecek grafikler yatay sayfalarda hazırlanmıştır ve ilgili kısma eklenecektir.



Buraya gelecek grafikler yatay sayfalarda hazırlanmıştır ve ilgili kısma eklenecektir.



Buraya gelecek grafikler yatay sayfalarda hazırlanmıştır ve ilgili kısma eklenecektir.



Buraya gelecek grafikler yatay sayfalarda hazırlanmıştır ve ilgili kısma eklenecektir.



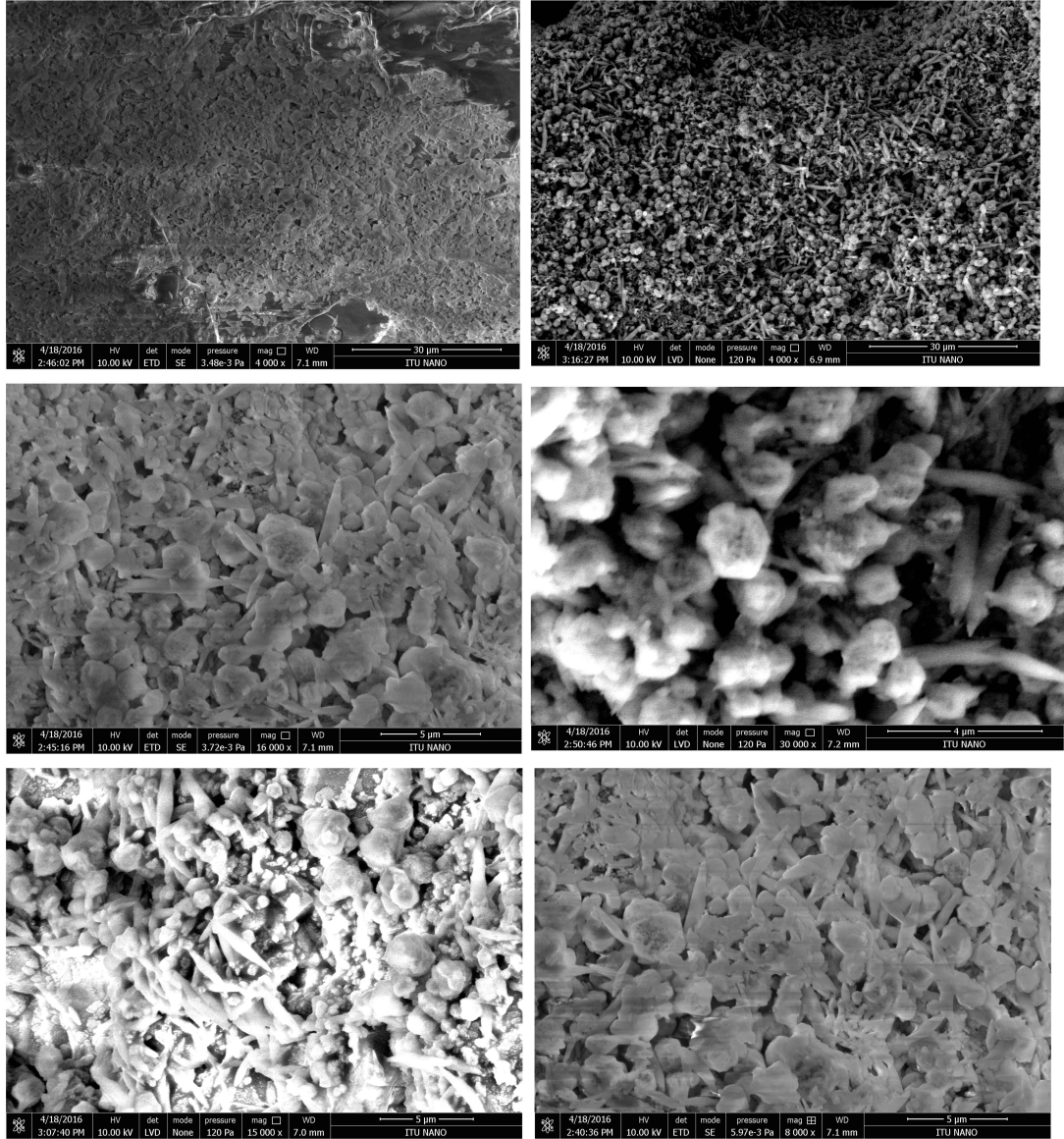
Buraya gelecek grafikler yatay sayfalarda hazırlanmıştır ve ilgili kısma eklenecektir.



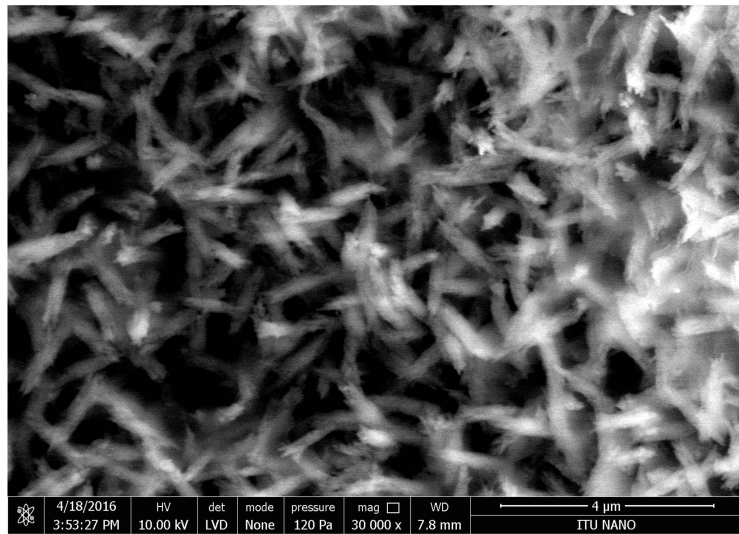
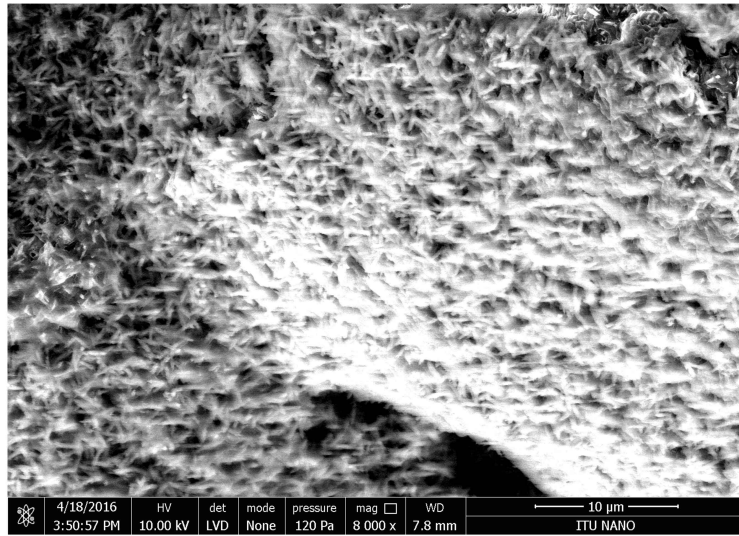
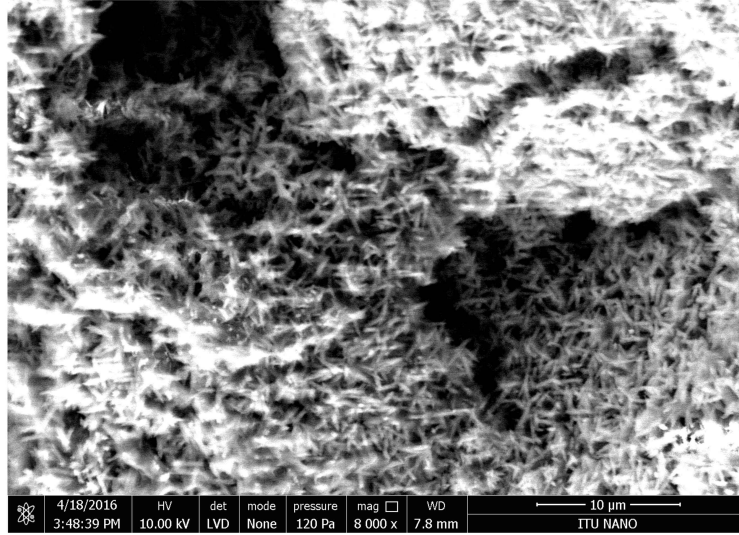
Buraya gelecek grafikler yatay sayfalarda hazırlanmıştır ve ilgili kısma eklenecektir.



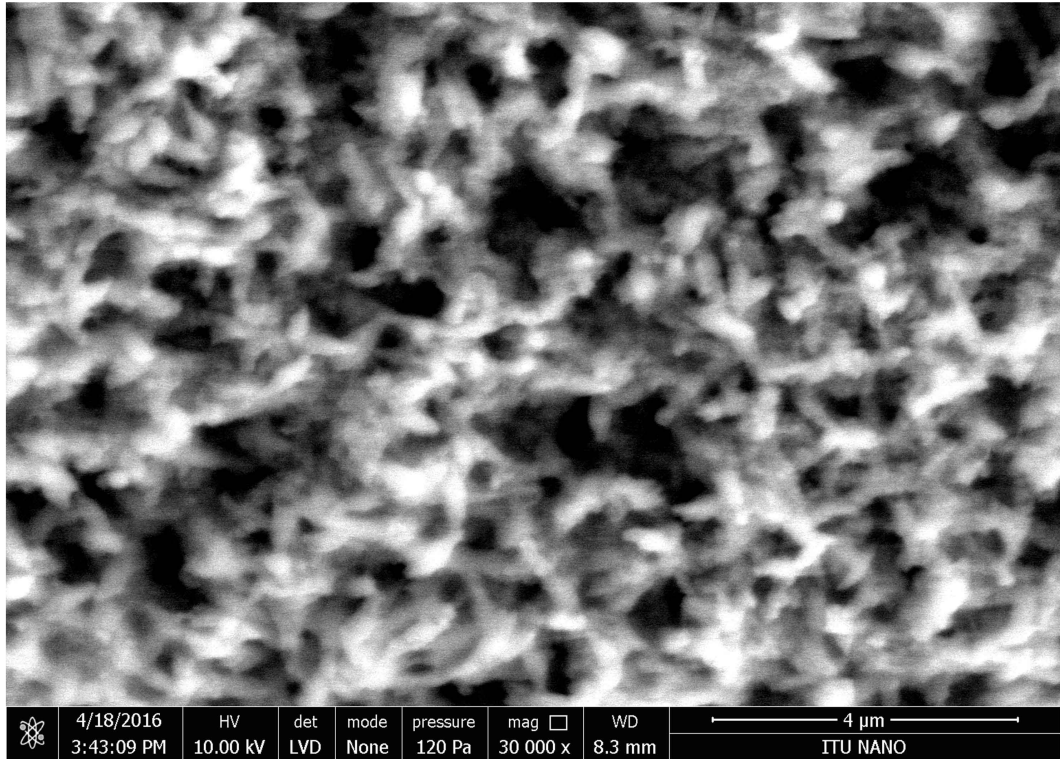
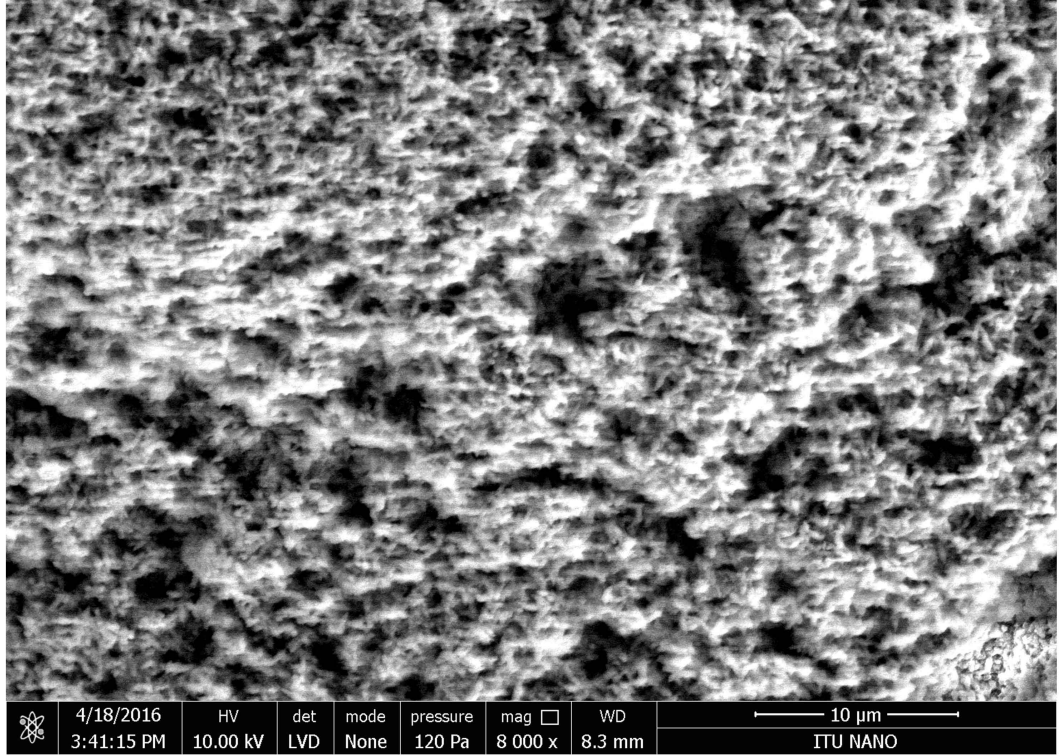
6.1.2. Nanoformülasyon Tedavisi Sonrası SEM Analizleri



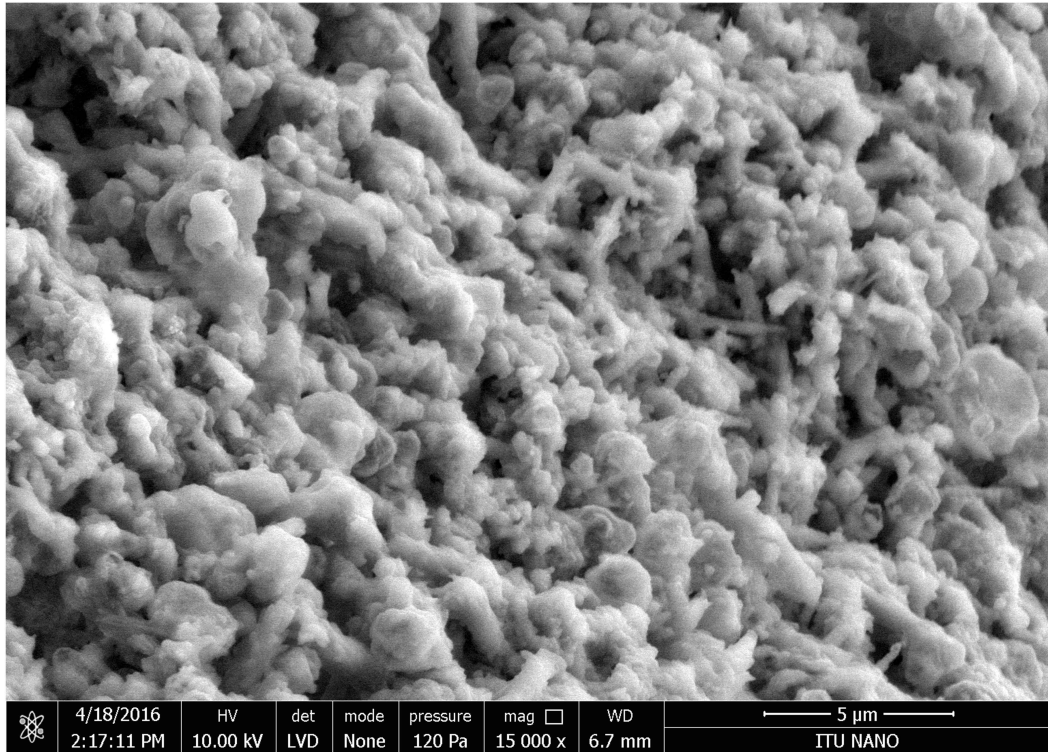
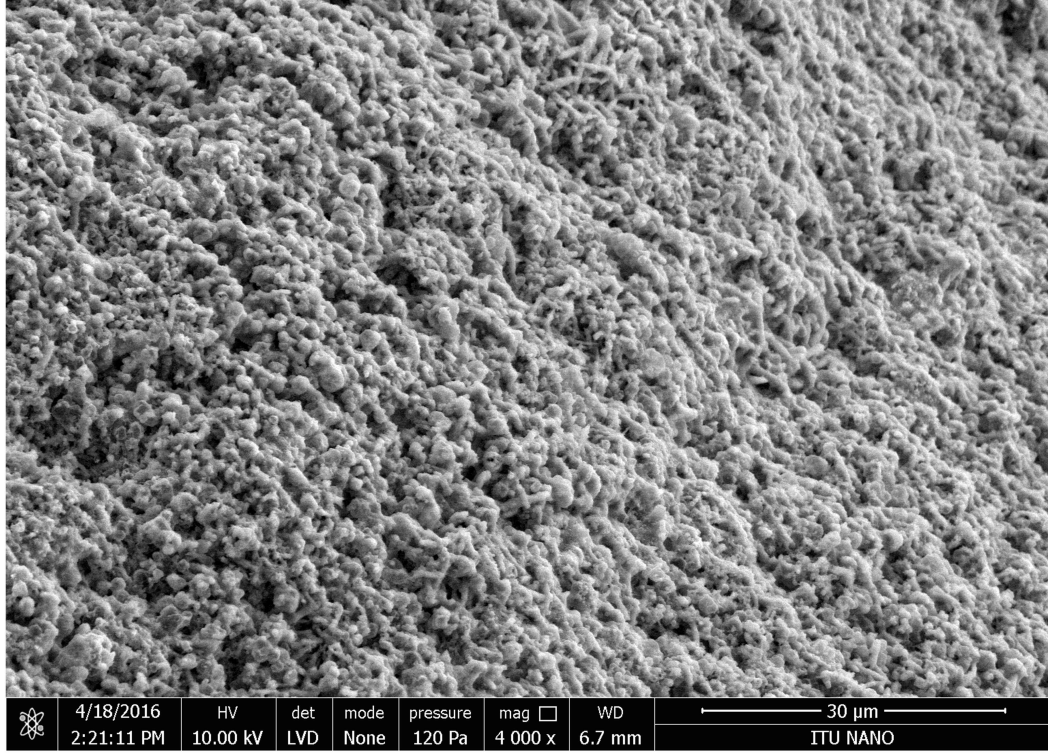
Şekil 6.2: Avlu duvarı numunesinde nano- tedavi sonrasında yapıda nanot tedavi öncesinde mevcut olan bütün kırık ve çatlakların nanopartiküllerle doldurulduğu ve karbonatlaşma prosesi sonrasında kemikleşerek yapıya mukavemet kazandırdığı görülmektedir.



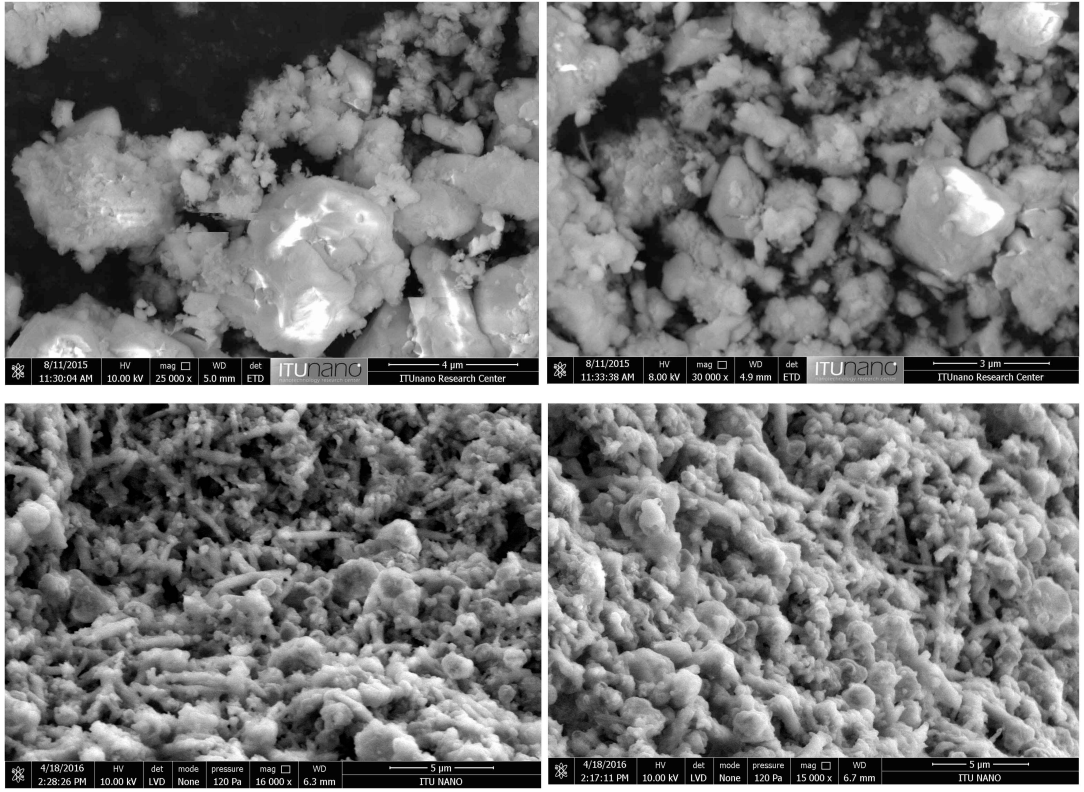
Şekil 6.3: Sol 1 kubbe ayağı numunesi F22 nanoformülasyonu ile tedavi sonrası yapıda nanot tedavi öncesinde mevcut olan bütün kırık ve çatlakların nanopartiküllerle doldurulduğu ve karbonatlaşma prosesi sonrasında kemikleşerek yapıya mukavemet kazandırdığı görülmektedir.



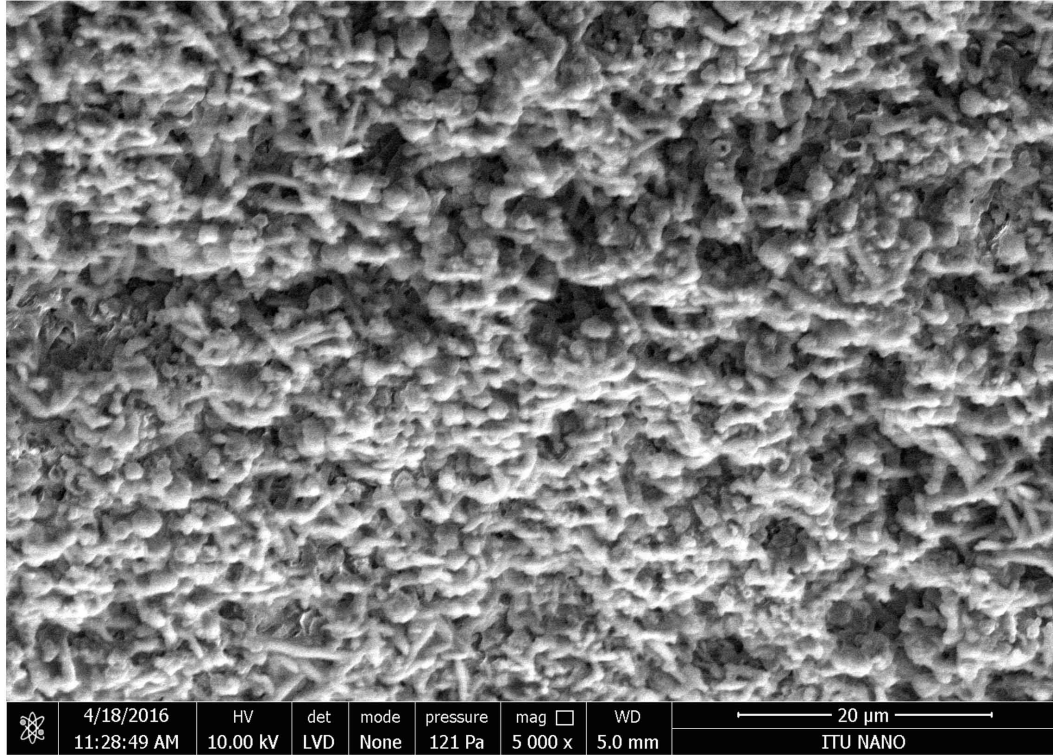
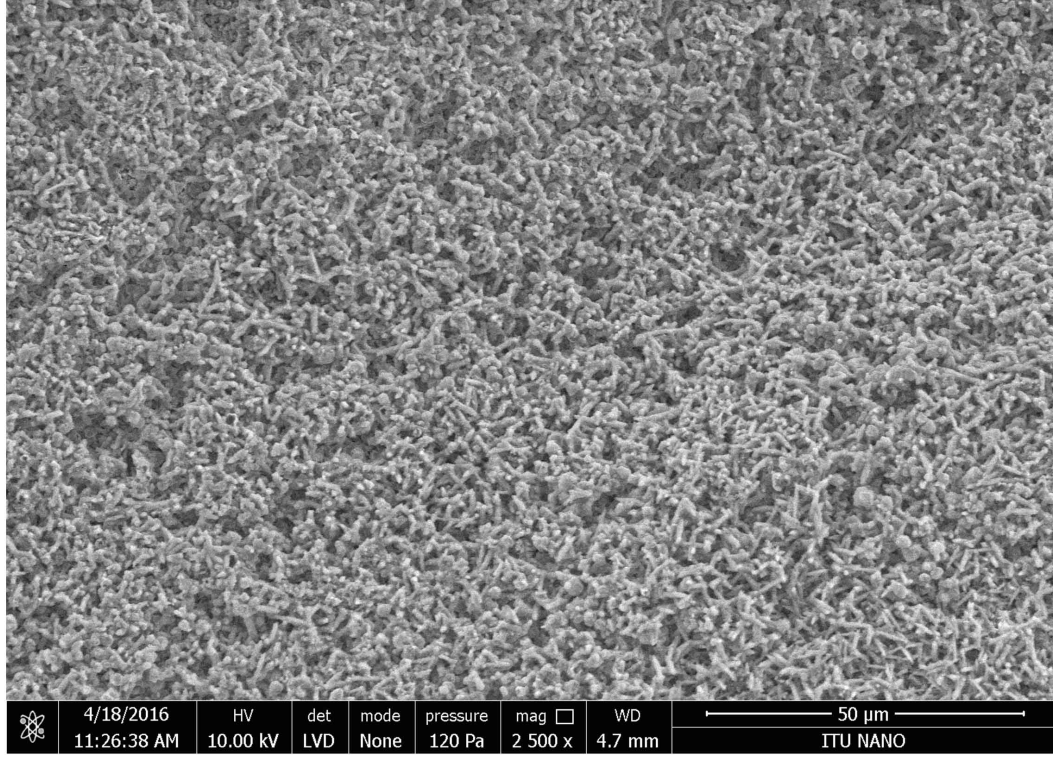
Şekil 6.4: F22 nanoformülasyonunun Sol 2 kubbe ayağı numunesine uygulanması sonrası, yapıda nanotedavi öncesinde mevcut olan bütün kırık ve çatlakların nanopartiküllerle doldurulduğu ve karbonatlaşma prosesi sonrasında kemikleşerek yapıya mukavemet kazandırdığı görülmektedir. Nanopartiküller yapıya ağ gibi penetre olarak yapı mukavemetini arttırmıştır.



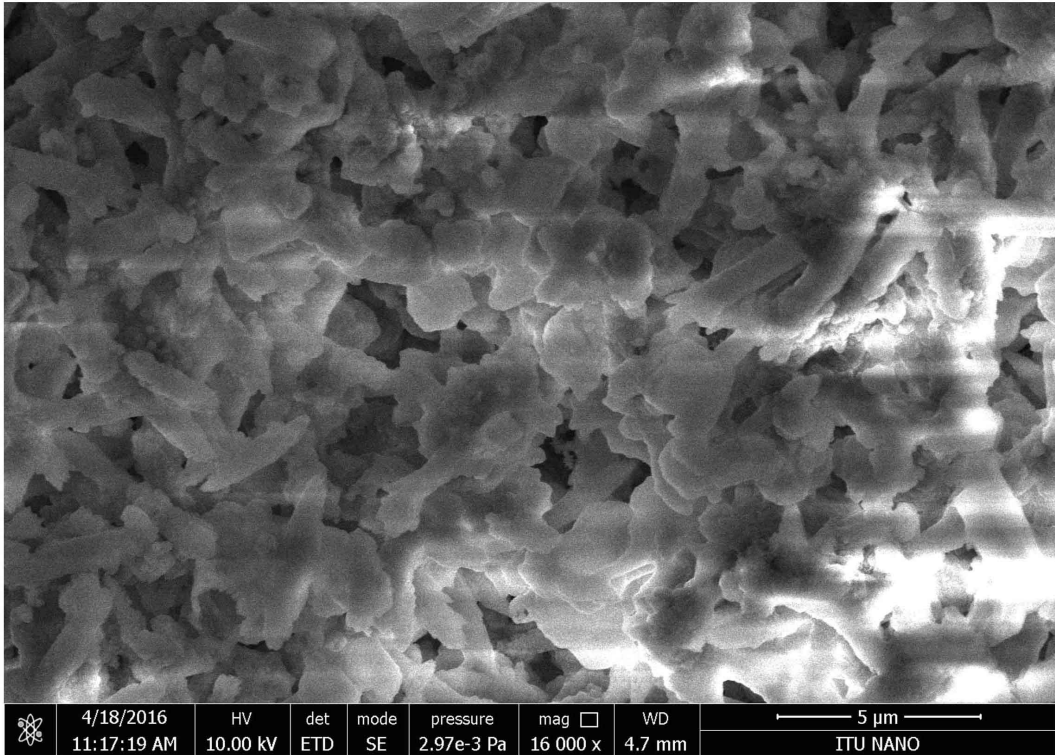
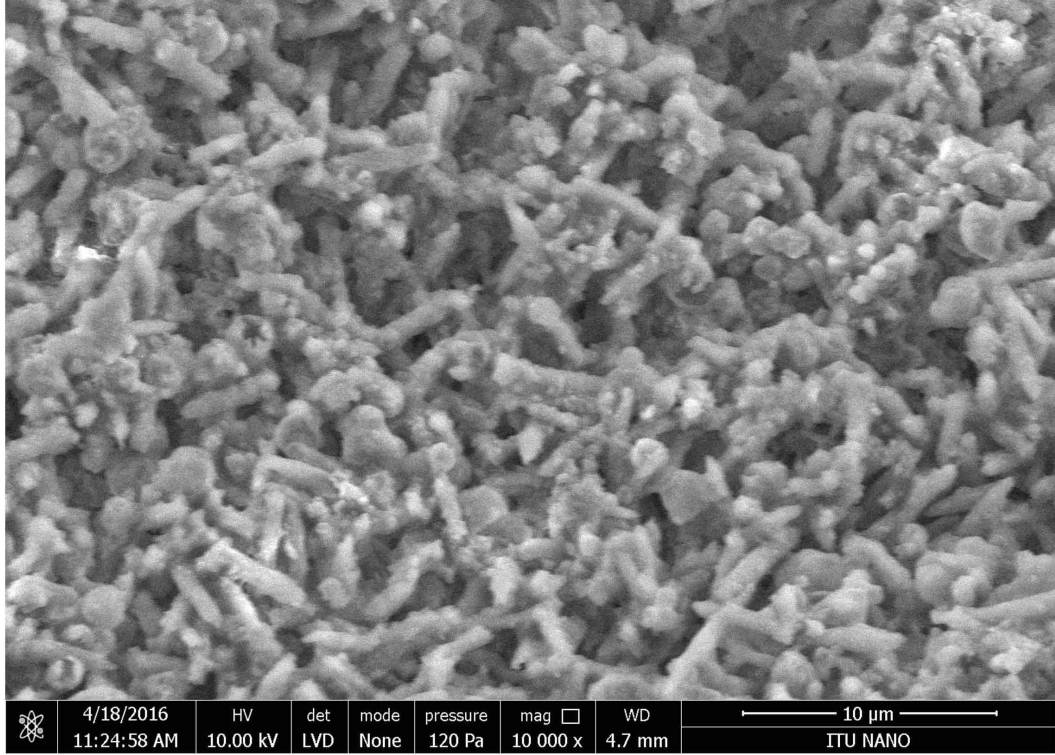
Şekil 6.5: Nanoformülasyonun mihrap duvarı numunesine uygulanması sonrası inanılmaz bir değişim ve konsolidasyon etkisi gözlenmiştir. Yapıda nanotedavi öncesinde mevcut olan bütün pul pul dökülmeler, kırık ve çatlakların nanopartiküllerle ağ gibi sarılarak doldurulduğu ve karbonatlaşma süreci sonrasında kemikleşerek yapıya mukavemet kazandırdığı görülmektedir. Nanopartiküller yapıya ağ gibi penetre olmuş yapı mukavemetini arttırmıştır.



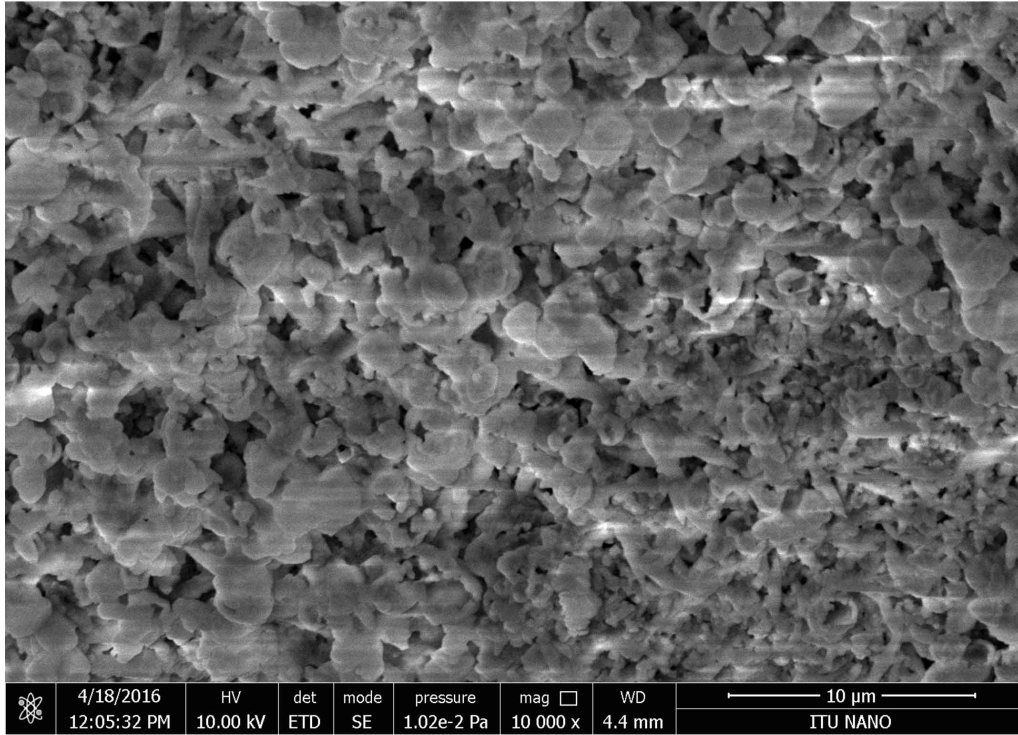
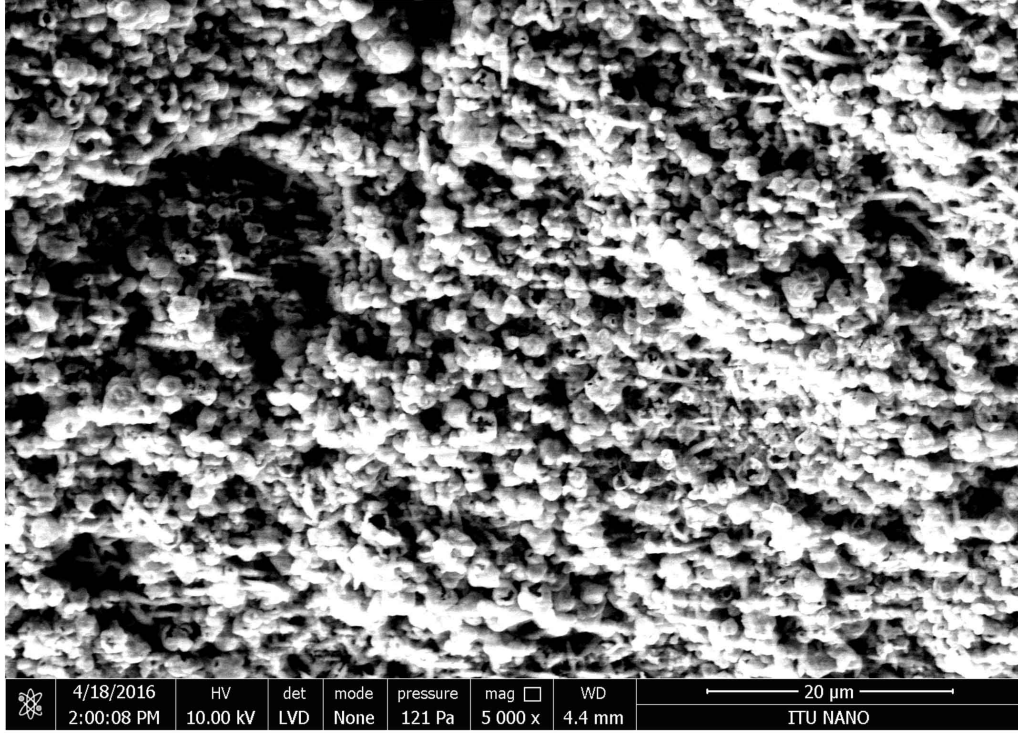
Şekil 6.6: Nanoformülasyonun mihrap duvarı numunesine uygulanması sonrası gözlenen inanılmaz değişim, üstte nanotedavi öncesi ilk durum, altta nano-tedavi sonrası durum gözlenmektedir. Nanotedavi uygulaması neredeyse dağılmış durumda olan yıpranmış mihrap duvarı üzerinde etkili bir konsolidasyon tedavisi oluşturmuştur ve yapı mukavemetini geri kazanmıştır.



Şekil 6.7: Nanoformülasyonun sol 1 kubbe ayağı numunesine uygulanması sonrası gözlenen inanılmaz değişim, nanotedavi uygulaması neredeyse dağılmış durumda olan ve derin kırık ve çatlakları olduğunu uygulama öncesi SEM analizlerinde tespit ettiğimiz yıpranmış kubbe ayağı üzerinde etkili bir konsolidasyon tedavisi oluşturmuştur ve yapı mukavemetini geri kazanmıştır.



Şekil 6.8: Nanoformülasyonun sol 1 kubbe ayağı numunesine uygulanması sonrası gözlenen inanılmaz değişim, detay analizi, 16000 x zoom, yapıya penetre olmuş Ca(OH) nanopartikülleri tek tek seçilebilmektedir. Nanotedavi uygulaması neredeyse dağılmış durumda olan ve derin kırık ve çatlakları olduğunu uygulama öncesi SEM analizlerinde tespit ettiğimiz yıpranmış kubbe ayağı üzerinde etkili bir konsolidasyon tedavisi oluşturmuştur ve yapı mukavemetini geri kazanmıştır.



Şekil 6.9: Nanoformülasyonun sol 2 kubbe ayağı numunesine uygulanması sonrası konsolidasyon etkisi. Nanotedavi öncesi kırık ve derin çatlakların yoğun olarak gözlemlendiği kubbe ayağı numunesinde nano tedavi sonrası tüm hasarlı kısımlar başarı ile onarılmıştır.

6.2 Türkiye’de İleride Yapılacak Restorasyon Çalışmaları için Öneriler

Nanoformülasyon kullanılarak uygulanan nano – restorasyon tekniği Avrupa’da son yıllarda hak ettiği değeri görmüş ve bu alanda Avrupa Komisyonu tarafından önemli projeler başlatılmıştır. Bu tez kapsamında ulaşılan başarılı sonuçlar bu tekniğin Türkiye’deki restorasyon uygulamalarında da başlatılabilmesi ve sürdürülebilmesi için bir öncü niteliğindedir. Nano-restorasyon klasik restorasyon tekniklerine nazaran daha maliyetli bir tekniktir ancak anıtsal yapıların restorasyonu gibi büyük restorasyon projeleri bu denli titiz çalışmaları hak etmektedir.

Türkiye’de bundan sonra yapılacak olan anıtsal yapı restorasyonlarında bu tekniğin uygulanması, ülkemizin de artık Avrupa’da özellikle de Almanya ve İtalya’da kabul görmüş ve son yıllarda başarı ile uygulanan bu tekniğe yönelimin arttırılması, kısa süreli geçici çözümler değil , uzun süreli kalıcı gerçek çözümler üretilmesi yönünde önemli bir adımdır.

Özellikle anıtsal yapı uygulamalarında epoksi reçine uygulanmasına ve yapıya geri dönüşü mümkün olmayan kalıcı hasarlar verilmesine bir son verilmelidir. Bir kimya mühendisi ve bir mimar olarak dileğim tarihi kültür mirasımızın en doğru şekilde restorasyonu ve kalıcı konsolidasyon etkisinin kazandırılması amacıyla, yurtdışında özellikle İngiltere’de ve Avrupa’da Almanya, İtalya ve İspanya başta olmak üzere birçok Avrupa ülkesinde kullanılan nano tabanlı restorasyon tekniği uygulamalarının kendi ülkemizde de kabul görmesi ve en başarılı şekilde uygulanmasıdır.

Avrupa ülkelerinde artık anıtsal tarihi yapılar için en uygun tekniğin nanorestorasyon uygulaması olduğu Avrupa Komisyonu 7.çerçeve projeleri kapsamında çalışılmış önemli projeler ile kanıtlanmıştır. Dünya bu alana yönelirken, kendi ülkemizde de anıtsal yapıların buna değer olduğunun düşünülmesini ve bu bağlamda Vakıflar Müdürlüğü, Kültür Bakanlığı gibi ilgili mercilerin ülkemizin bu alana yönelimi için gerekli yardımları göstermelerini saygılarımla rica ederim.

TERİMLER SÖZLÜĞÜ

Substrat	:Tepkimede işlenen madde, konsolidantın uygulandığı madde.
Konsolidasyon	:Yapıları benzer durumda olan nesnelerin birleştirilmesi, sağlamlaştırma
Dispersiyon	:Bir maddenin bir başka madde içinde küçük parçacıklar halinde ve homojen olarak yayılması
Solvent	:Çözücü
Penetrasyon	:Yapı içine absorpsiyon, yapı bünyesine girme
Absorpsiyon	:Emilme
Polimerizasyon	:Monomer birimlerinden başlayarak polimer birimlerinin elde edilmesine yol açan reaksiyon
Polimer	:Monomerlerin birbirlerine eklenmesi ile oluşan çok uzun zincirli molekül
Toksisite	:Kimyasal maddenin verdiği zarar, zehir etkisi
Reaktivite	:Tepkimeye girme yatkınlığı
Hidrofil	:Suya eğilimi olan grup , suda çözünebilir yapıda
Hidrofob	:Suda çözünmeyen yapıda
Durabilite	:Dayanıklılık, mukavemet
İnert	:Etkisiz
Difraksiyon	:Kırınım
Süspansiyon	:Herhangibir sıvı içerisinde katı maddenin çözünmeden asılı olarak kalması
Agregasyon	:Toplanma, topaklanma, biraraya gelme
Stabilite	:Kararlılık, denge
Dispersiyon	:Saçılma, dağılma

3 Nokta Eğilme Mukavemeti Testi: Malzemenin eğilmeye karşı olan direncinin ölçülebilmesi amacıyla dikdörtgen prizma şeklindeki numunenin aynı anda 3 temel noktasına (başlangıç, bitiş ve orta noktaları) kuvvet uygulanarak kırılmaya karşı gösterdiği dayanma direncinin ölçülmesi yöntemidir.



KAYNAKLAR

- [1] Prof Dr Zeynep Ahunbay, Tarihi Çevre Koruma ve Restorasyon, YEM Yayınları, Ek:Venedik Tüzüğü.
- [2] A. Daehne and C. Herm, "Calcium hydroxide nanosols for the consolidation of porous building materials - results from EU-STONECORE," *Herit. Sci.*, vol. 1, no. 1, p. 11, 2013.
- [3] ICOMOS Mimari Mirasın Analizi Korunması ve Strüktürel Restorasyonu için İlkeler, 2003.
- [4] R. Giorgi, D. Chelazzi, E. Fratini, S. Langer, A. Niklasson, M. Rådemar, J. E. Svensson, and P. Baglioni, "Nanoparticles of calcium hydroxide for wood deacidification: Decreasing the emissions of organic acid vapors in church organ environments," *J. Cult. Herit.*, 2009.
- [5] V. Daniele, G. Taglieri, and R. Quaresima, "The nanolimes in Cultural Heritage conservation: Characterisation and analysis of the carbonatation process," *J. Cult. Herit.*, vol. 9, no. 3, pp. 294–301, 2008.
- [6] H. Chen, O. Jacobs, W. Wu, G. Rüdiger, and B. Schädel, "Effect of dispersion method on tribological properties of carbon nanotube reinforced epoxy resin composites," *Polym. Test.*, vol. 26, no. 3, pp. 351–360, 2007.
- [7] O. Breuer and U. Sundararaj, "Big returns from small fibers: A review of polymer/carbon nanotube composites," *Polym. Compos.*, vol. 25, no. 6, pp. 630–645, 2004.
- [8] O. V. Kharissova, B. I. Kharisov, and E. G. de Casas Ortiz, "Dispersion of carbon nanotubes in water and non-aqueous solvents," *RSC Adv.*, vol. 3, p. 24812, 2013.
- [9] Y. Y. Huang and E. M. Terentjev, "Dispersion of carbon nanotubes: Mixing, sonication, stabilization, and composite properties," *Polymers (Basel)*, vol. 4, no. 1, pp. 275–295, 2012.
- [10] V. T. Pham, V. A. Nguyen, H. T. Bui, D. C. Le, V. C. Nguyen, V. L. Nguyen, D. P. Doan, and N. M. Phan, "A method to obtain homogeneously dispersed carbon nanotubes in Al powders for preparing Al/CNTs nanocomposite," *Adv. Nat. Sci. Nanosci. Nanotechnol.*, vol. 4, no. 2, p. 025015, 2013.
- [11] A. B. Ontoria, R. B. Gapusan, W. H. Galarion, A. T. Garcia, and C. S. Pascua, "Carbon Nanotube Purification via Peroxide and Acid Treatment for Photovoltaic Device Fabrication," pp. 3–5.
- [12] E. K. Kim, J. Won, J. young Do, S. D. Kim, and Y. S. Kang, "Effects of silica nanoparticle and GPTMS addition on TEOS-based stone consolidants," *J. Cult. Herit.*, 2009.
- [13] C. Miliani, M. L. Velo-Simpson, and G. W. Scherer, "Particle-modified consolidants: A study on the effect of particles on sol-gel properties and consolidation effectiveness," *J. Cult. Herit.*, 2007.
- [14] M. Ambrosi, L. Dei, R. Giorgi, C. Neto, and P. Baglioni, "Colloidal Particles of Ca(OH)₂ : Properties and Applications to Restoration of Frescoes."
- [15] P. Lopez-Arce, L. S. Gomez-Villalba, L. Pinho, M. E. Fernandez-Valle, M. Alvarez de Buergo, and R. Fort, "Influence of porosity and relative humidity on consolidation of dolostone with calcium hydroxide nanoparticles: Effectiveness assessment with non-destructive techniques," *Mater. Charact.*, 2010.
- [16] D. Chelazzi, G. Poggi, Y. Jaidar, N. Toccafondi, R. Giorgi, and P. Baglioni, "Hydroxide nanoparticles for cultural heritage: Consolidation and protection

- of wall paintings and carbonate materials,” *J. Colloid Interface Sci.*, 2013.
- [17] C. Rodriguez-Navarro, A. Suzuki, and E. Ruiz-Agudo, “Alcohol dispersions of calcium hydroxide nanoparticles for stone conservation,” *Langmuir*, 2013.
 - [18] E. Ciliberto, G. G. Condorelli, S. La Delfa, and E. Viscuso, “Nanoparticles of $\text{Sr}(\text{OH})_2$: Synthesis in homogeneous phase at low temperature and application for cultural heritage artefacts,” *Appl. Phys. A Mater. Sci. Process.*, 2008.
 - [19] M. Licchelli, M. Malagodi, M. Weththimuni, and C. Zanchi, “Nanoparticles for conservation of bio-calcareous stone,” *Appl. Phys. A Mater. Sci. Process.*, 2014.
 - [20] M. Favaro, R. Mendichi, F. Ossola, S. Simon, P. Tomasin, and P. A. Vigato, “Evaluation of polymers for conservation treatments of outdoor exposed stone monuments. Part II: Photo-oxidative and salt-induced weathering of acrylic-silicone mixtures,” *Polym. Degrad. Stab.*, 2007.
 - [21] L. Dei and B. Salvadori, “Nanotechnology in cultural heritage conservation: nanometric slaked lime saves architectonic and artistic surfaces from decay,” *J. Cult. Herit.*, 2006.
 - [22] M. Nuño, G. L. Pesce, C. R. Bowen, P. Xenophontos, and R. J. Ball, “Environmental performance of nano-structured $\text{Ca}(\text{OH})_2$ TiO_2 photocatalytic coatings for buildings,” *Build. Environ.*, vol. 92, pp. 734–742, 2015.
 - [23] Ziegenbalg G (2008) Colloidal calcium hydroxide: a new material for consolidation and conservation of carbonatic stones. In: Proceedings of the 11th international congress on deterioration and conservation of stone, Torun, Poland, 2008, pp 1109.
 - [24] Maryniak-Piaszczyński E, Egloffstein P, Ziegenbalg G et al (2008) The portal in Tholey—Unconventional method for the preservation of scaling and shelled sandstone (Rotliegend-Sandstone). In: Proceedings of the 11th international congress on deterioration and conservation of stone, Torun, Poland, 2008, p 1247.
 - [25] P. D ’armada and E. Hirst, “Nano-Lime for Consolidation of Plaster and Stone.”
 - [26] Nanoteknoloji ve Nanomalzeme Süreçleri, Doç Dr Tarık Baykara, TUBITAK MAM, Malzeme Enstitüsü, 2010.
 - [27] P. Baglioni, R. Giorgi, and L. Dei, “Soft condensed matter for the conservation of cultural heritage,” *Comptes Rendus Chim.*, vol. 12, no. 1–2, pp. 61–69, 2009.
 - [28] Nanotechnologies in the Conservation of Cultural Heritage, Piero Baglioni, Springer, 2015.
 - [29] Osmanlı Mimarisi'nde II.Bayezid Yavuz Selim Devri (886-926 / 1481-1520) Osmanlı Mimarisi Serisi Cilt 5, Dr Y.Mimar İ. Aydın YÜKSEL, 2.Baskı 2006, Bayezid Camisi, sayfa 191-196.
 - [30] T. Marzi, “Nanostructured materials for protection and reinforcement of timber structures: A review and future challenges,” *Constr. Build. Mater.*, vol. 97, no. July, pp. 119–130, 2015.

EKLER

EK A: EDX Analizleri Sonuçları

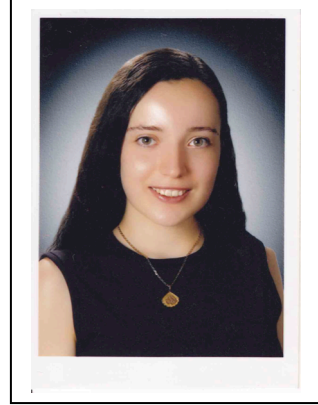
EK B: 3 Nokta Eğilme Mukavemeti Testi Sonuçları



EK A



ÖZGEÇMİŞ



Ad-Soyad : Şelale Elçin SUNGUR
Doğum Tarihi ve Yeri : 31.12.1984 - İstanbul / Üsküdar
E-posta : selalesungur@gmail.com

ÖĞRENİM DURUMU:

- **Lisans** : 2002 - 2006, Ankara Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü
- **Birl. YL Doktora** : 2006 – tez aşaması devam etmektedir , Ankara Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi Kimya Mühendisliği Bölümü
- **Lisans** : 2009-2013, Mimar Sinan Güzel Sanatlar Üniversitesi Mimarlık Fakültesi, Mimarlık Bölümü
- **Yükseklisans** : 2013-2016, İTÜ Mimarlık Fakültesi Mimarlık Bölümü Restorasyon Anabilim Dalı
Disiplinlerarası YL Tez Çalışması
İTÜ Nanobilim ve Nanomühendislik Anabilim Dalı

MESLEKİ DENEYİM VE ÖDÜLLER:

- Ankara Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümü’nden 2006 senesinde 83/100 genel not ortalaması ile derece ile mezun oldu.
- Mühendislik Stajını Ankara TAI Turkish Aerospace Industries F16 Savaş Uçakları Üretim Fabrikası Proses Kontrol Departmanında Kimya Mühendisi Hüseyin Gökçe süpervisörlüğünde nanokompozitler ve RTM üretimi üzerine yaptı.

- 2006 senesinde Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü'nde başladığı Birleştirilmiş Yüksek Lisans Doktora Programında 3,94/4,00 ortalama ile derece öğrencisi oldu.
- Mimar Sinan Güzel Sanatlar Üniversitesi Mimarlık Fakültesi Mimarlık Bölümü'nden 3,49 / 4,00 ortalama ile dönem birincisi olarak mezun oldu.
- Mimarlık Stajını Topkapı Sarayı 1. Avlusu'nda Rölöve Anıtlar Müdürlüğü'nde Ayasofya Restorasyon Projesi üzerine tamamladı.
- Üsküdar 'da Mimar Sinan eseri Şemsipaşa İlçe Halk Kütüphanesi (Medrese) yapısının rölöve ve restorasyon projelerini Mimar Sinan Üniversitesi Rölöve ve Değerlendirme I-II dersi kapsamında hazırlayarak Topkapı Sarayı Rölöve Anıtlar Müdürlüğü arşivine bağışladı.
- **“Mimari Restorasyonda Nanoteknoloji”** adlı yüksek lisans tez çalışması ile Tübitak 2210-C Öncelikli Alanlara Yönelik Yüksek Lisans Bursu kazandı.
- Yine “Mimari Restorasyonda Nanoteknoloji” adlı yüksek lisans tez çalışması kapsamında, Almanya Dresden Freiberg 'de Prof Dr Gerald Ziegenbalg'den gelen davet mektubu sonrasında, Prof Ziegenbalg'in araştırma laboratuvarlarında yapacağı tez çalışmaları için Tübitak Seyahat Destek Bursu kazandı.

DİĞER YAYINLAR, SUNUMLAR VE PATENTLER:

New Project

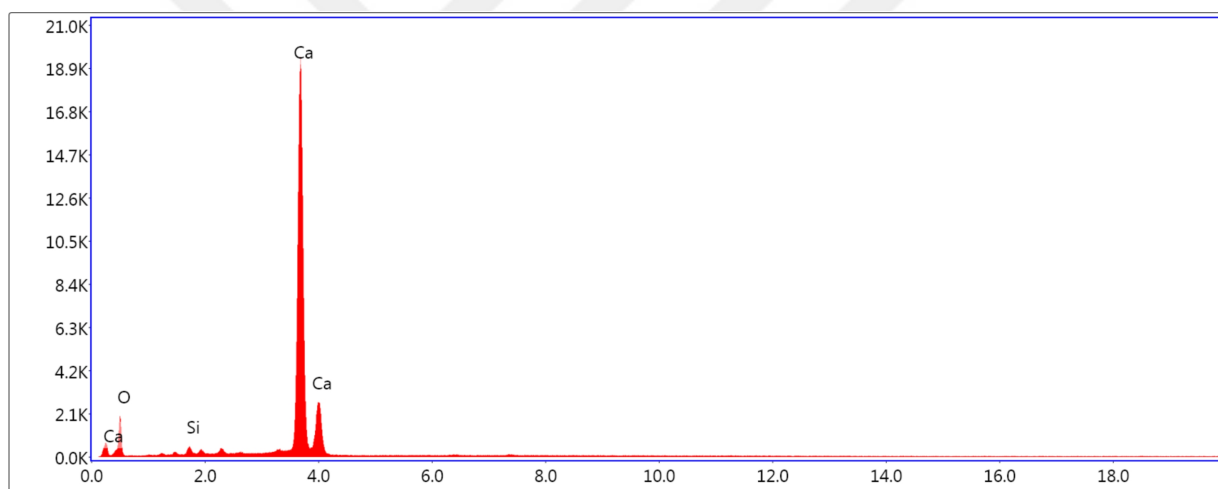
Author: supervisor
Creation: 8/12/2015
Sample Name: Ferromagnetic

Added Spectra

8/12/2015 4:04:45 PM

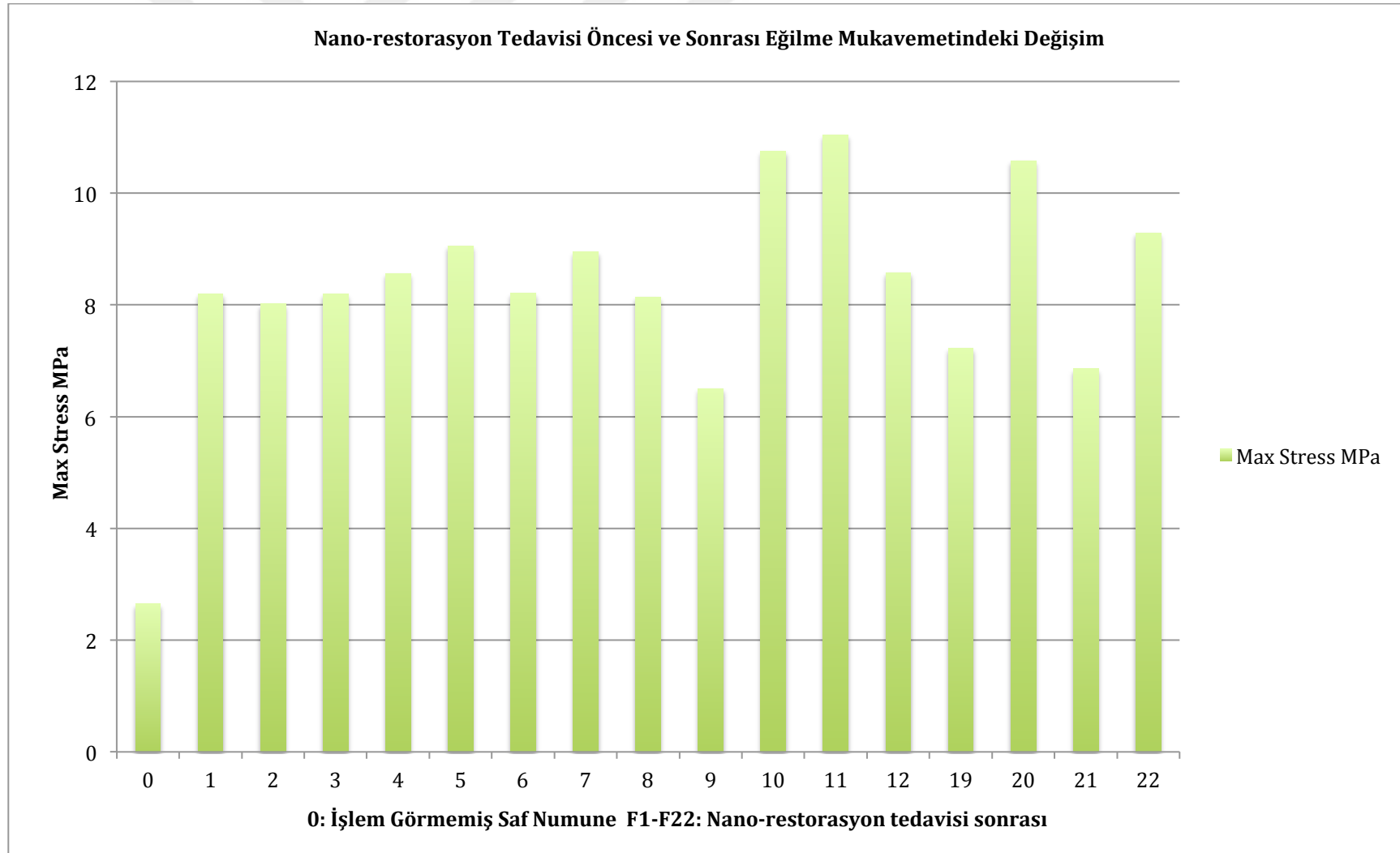
kV: 30 Mag: 8000 Takeoff: 30 Live Time(s): 16.4 Amp Time(μs): 7.68 Resolution:(eV) 124.6

8/12/2015 4:04:45 PM

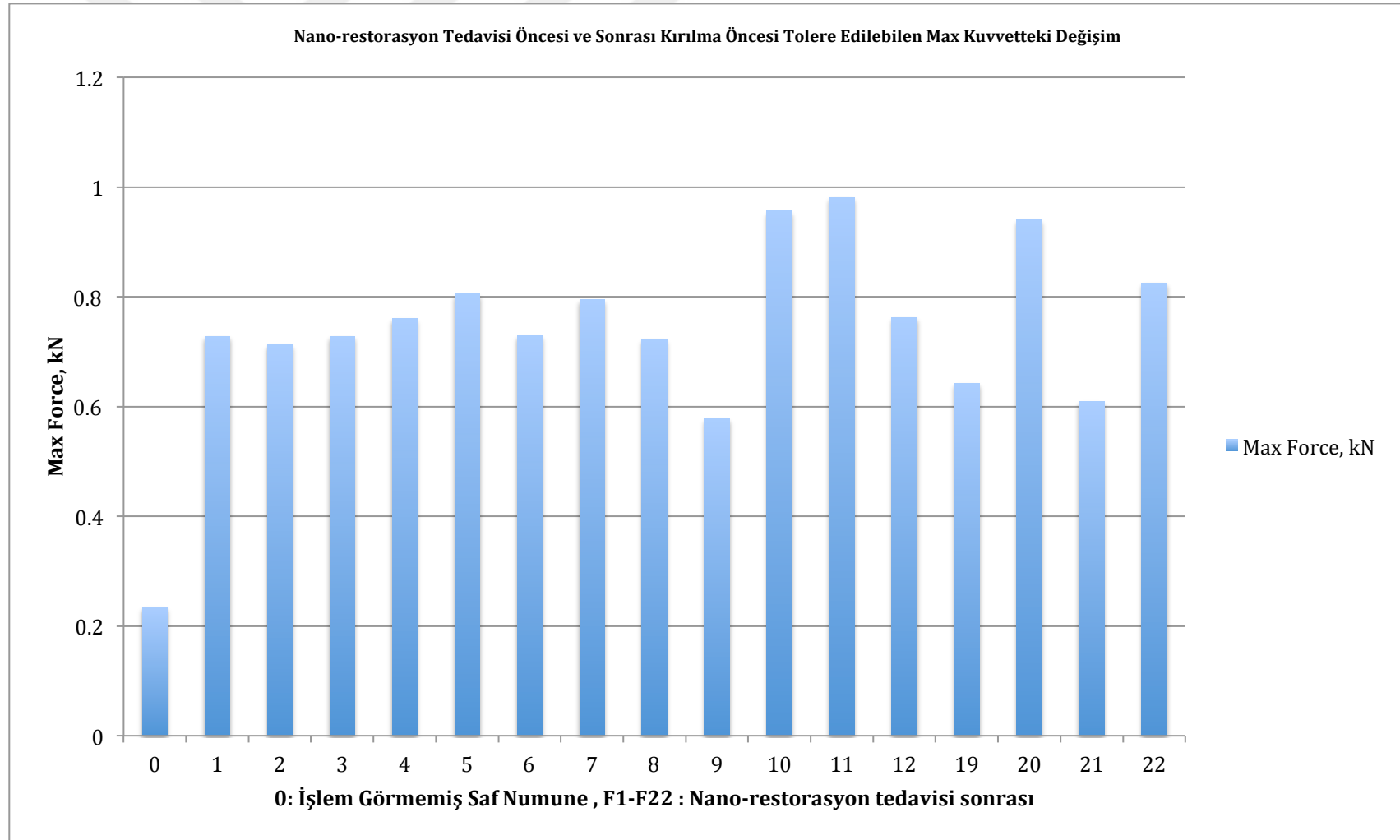


Lsec: 16.4 0 Cnts 0.000 keV Det: Octane Pro Det

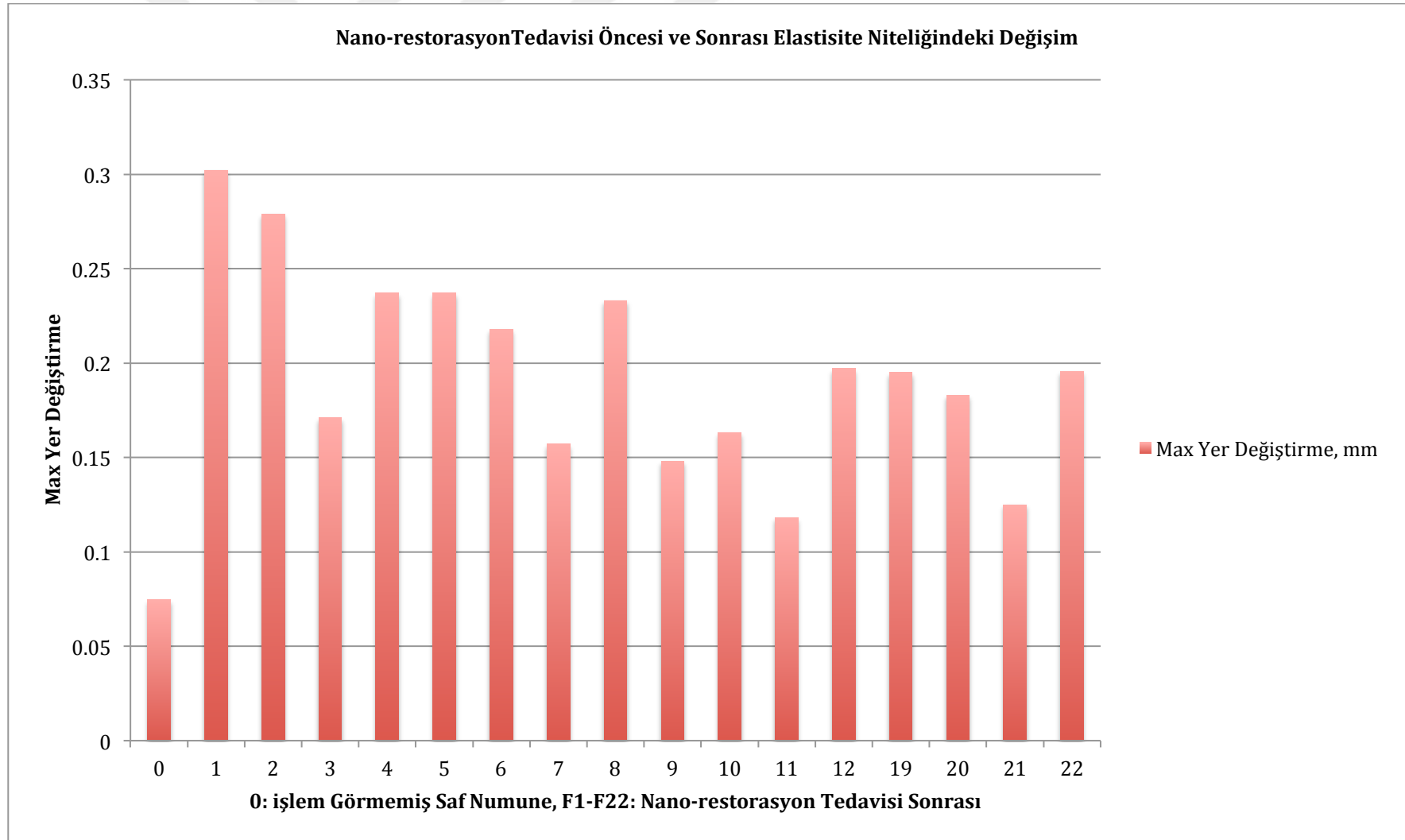
Element	Weight %	Atomic %	Net Int.	Error %
O K	51.91	72.93	754.82	10.64
SiK	0.43	0.35	95.99	12.62
CaK	47.65	26.72	13066.49	1.05



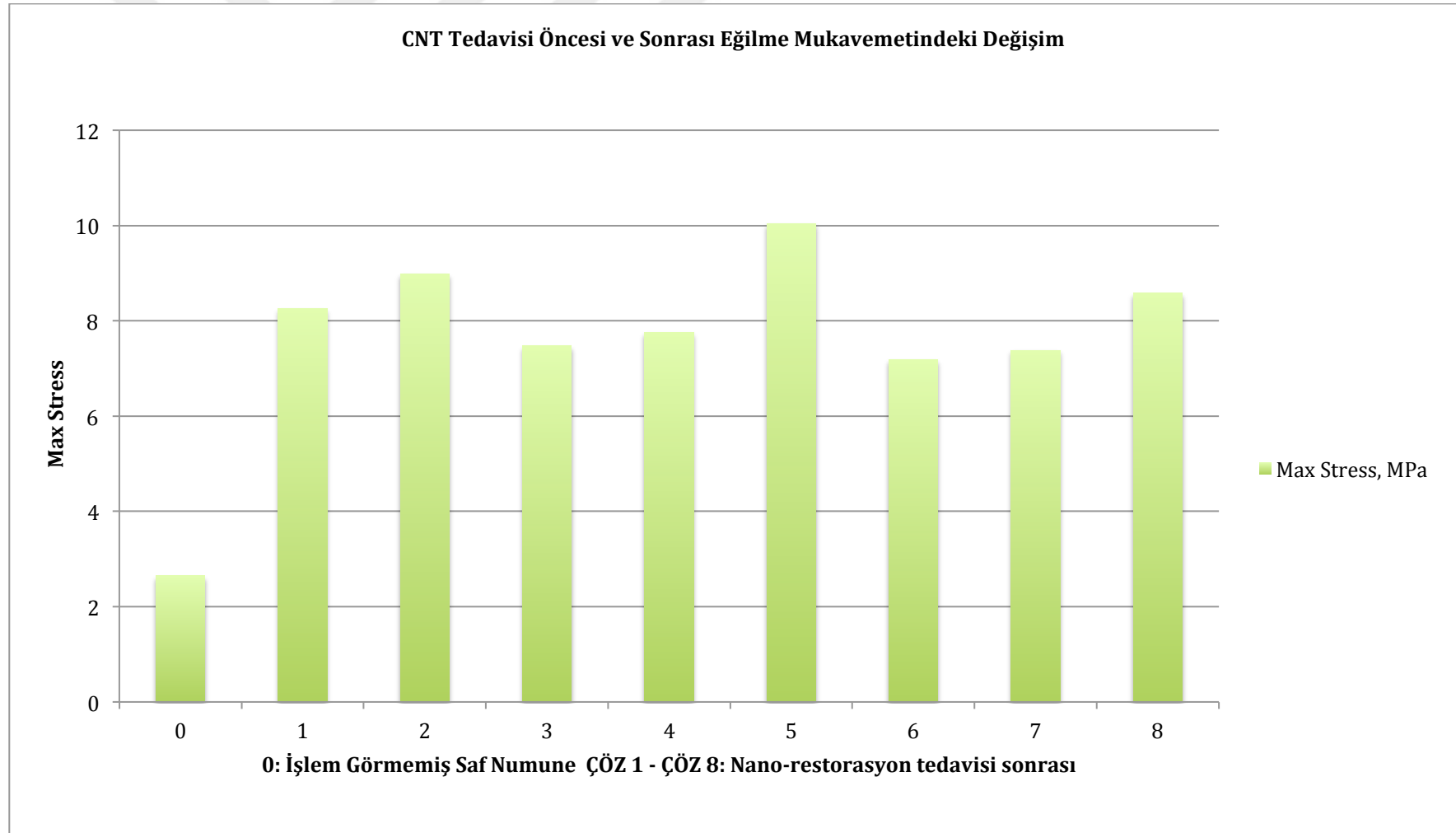
Çizelge 1 : Nano-restorasyon tedavisinin eğilme mukavemeti üzerine etkisi



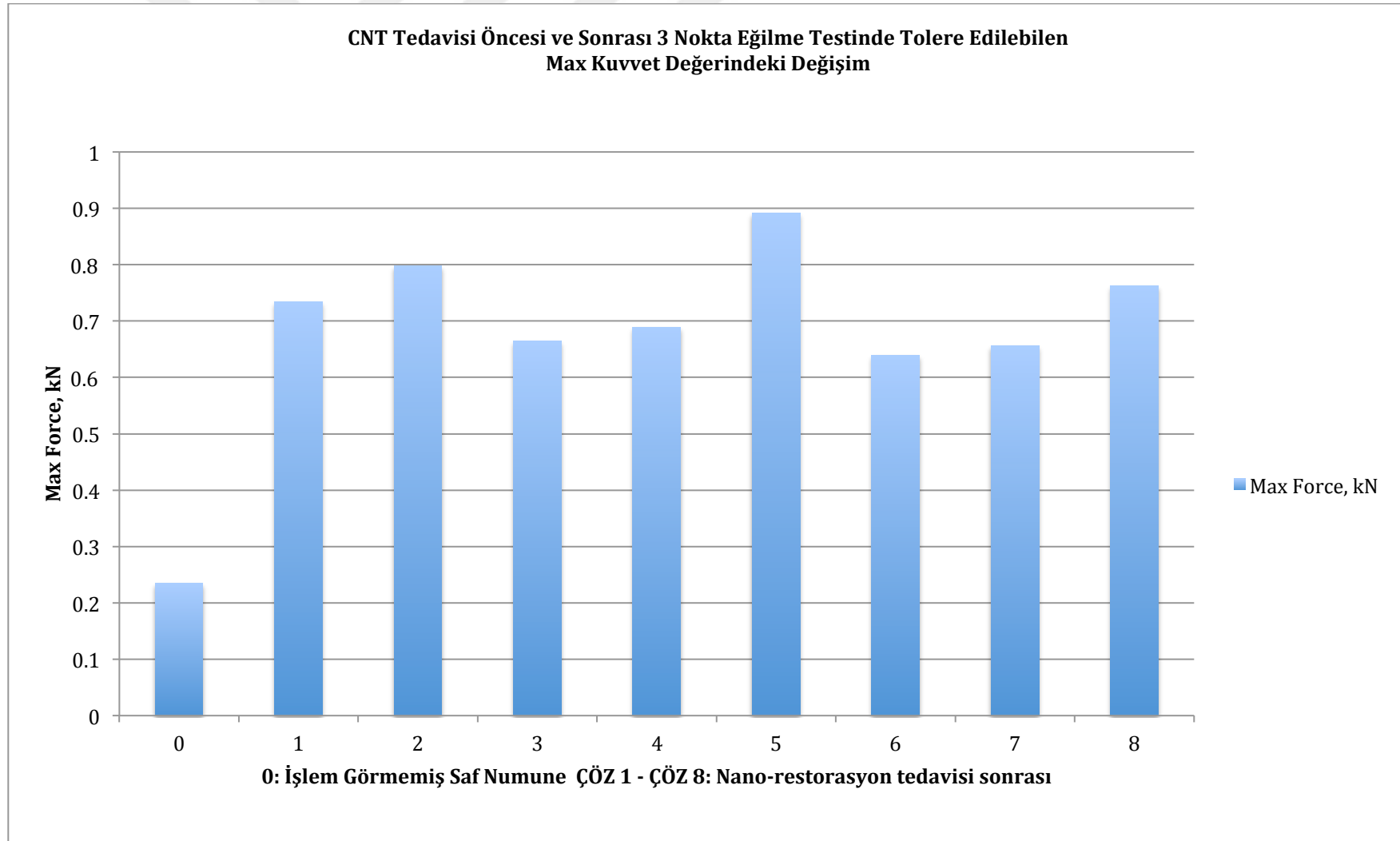
Çizelge 2 : Nano-restorasyon tedavisinin 3 nokta eğilme testinde kırılma öncesi tolere edilebilen max kuvvet üzerine etkisi



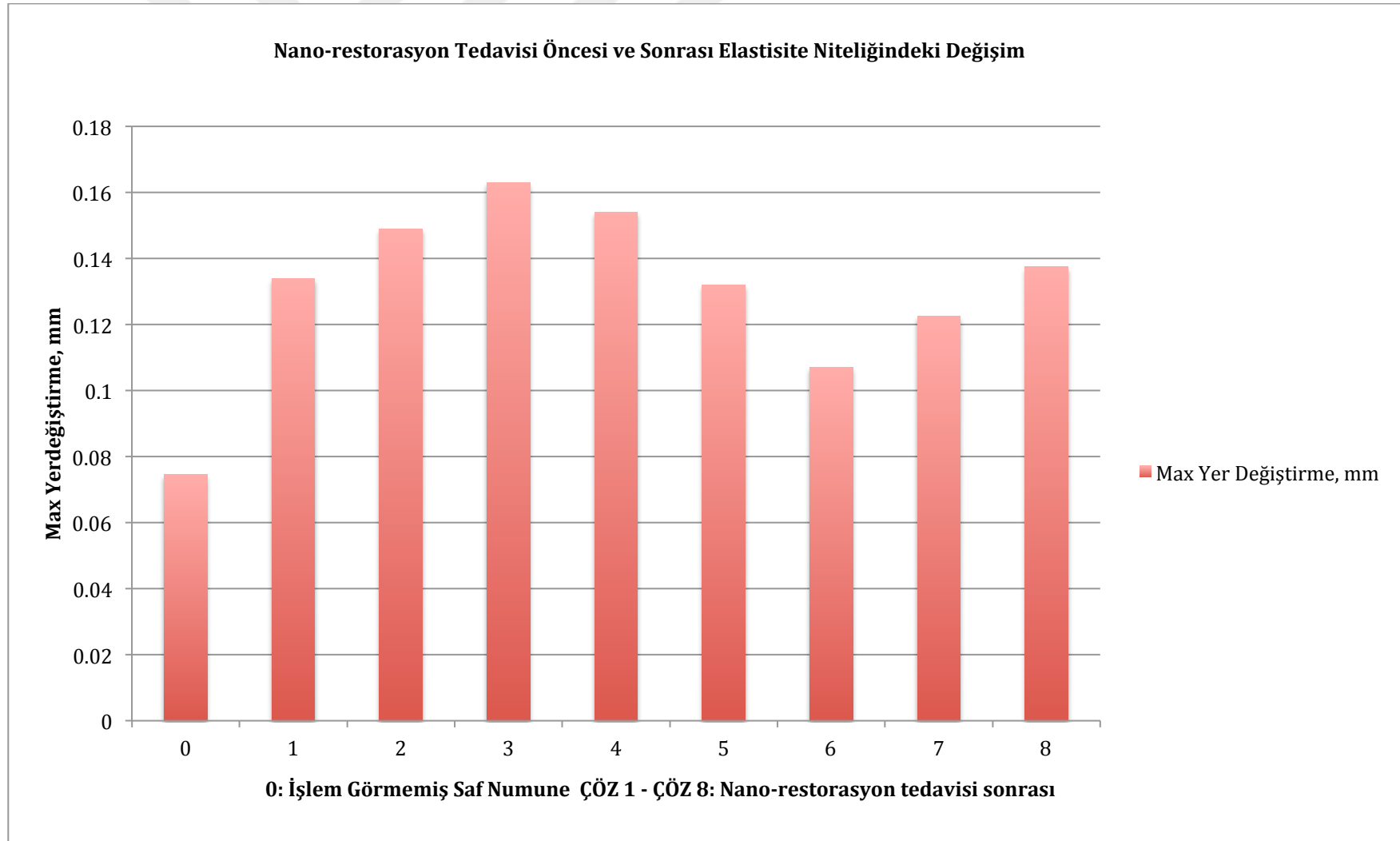
Çizelge 3 : Nano-restorasyon tedavisinin 3 nokta eğilme testinde kırılma öncesi tolere edilebilen max esneme üzerine etkisi



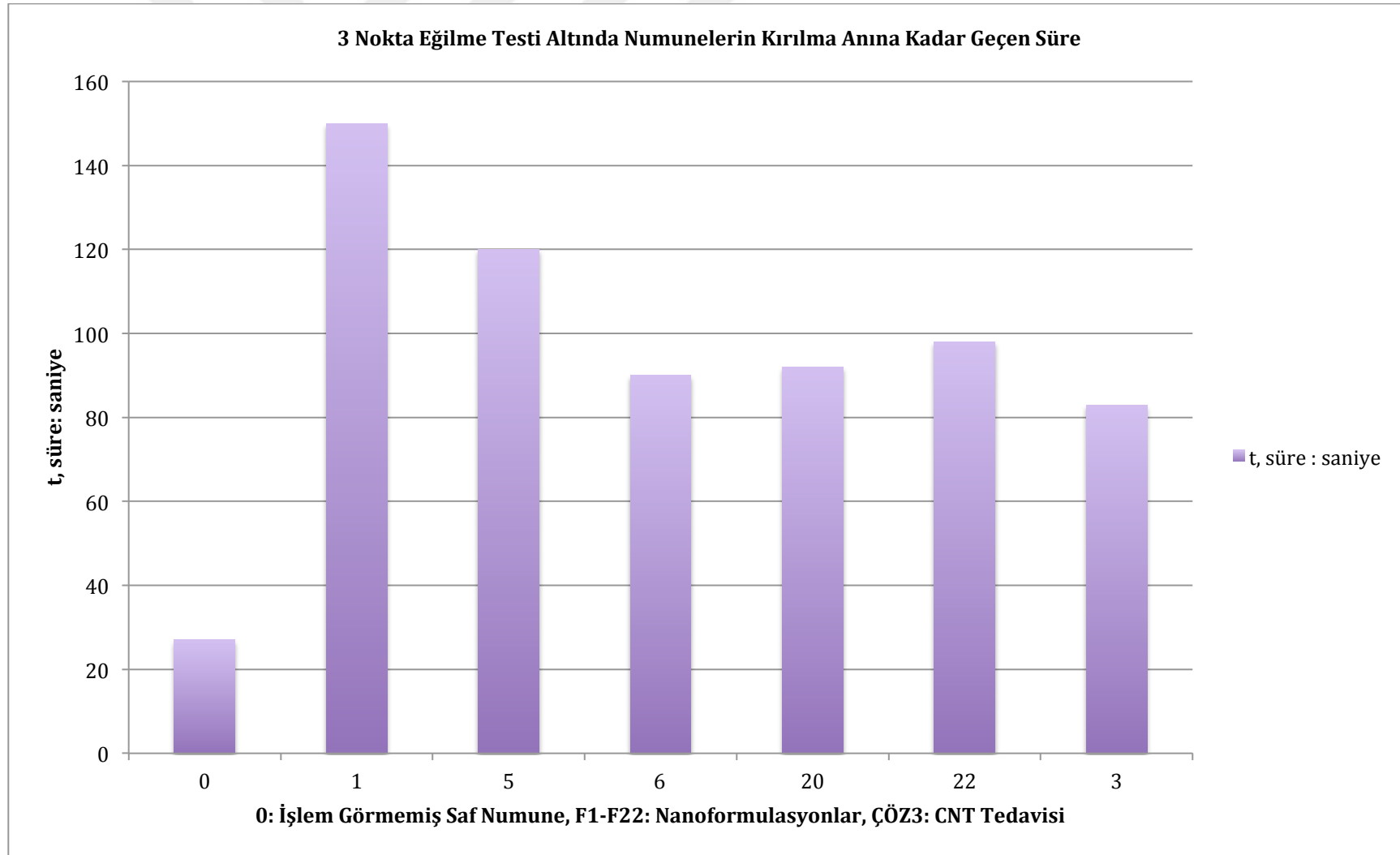
Çizelge 4 : CNT tedavisinin eğilme mukavemeti üzerine etkisi



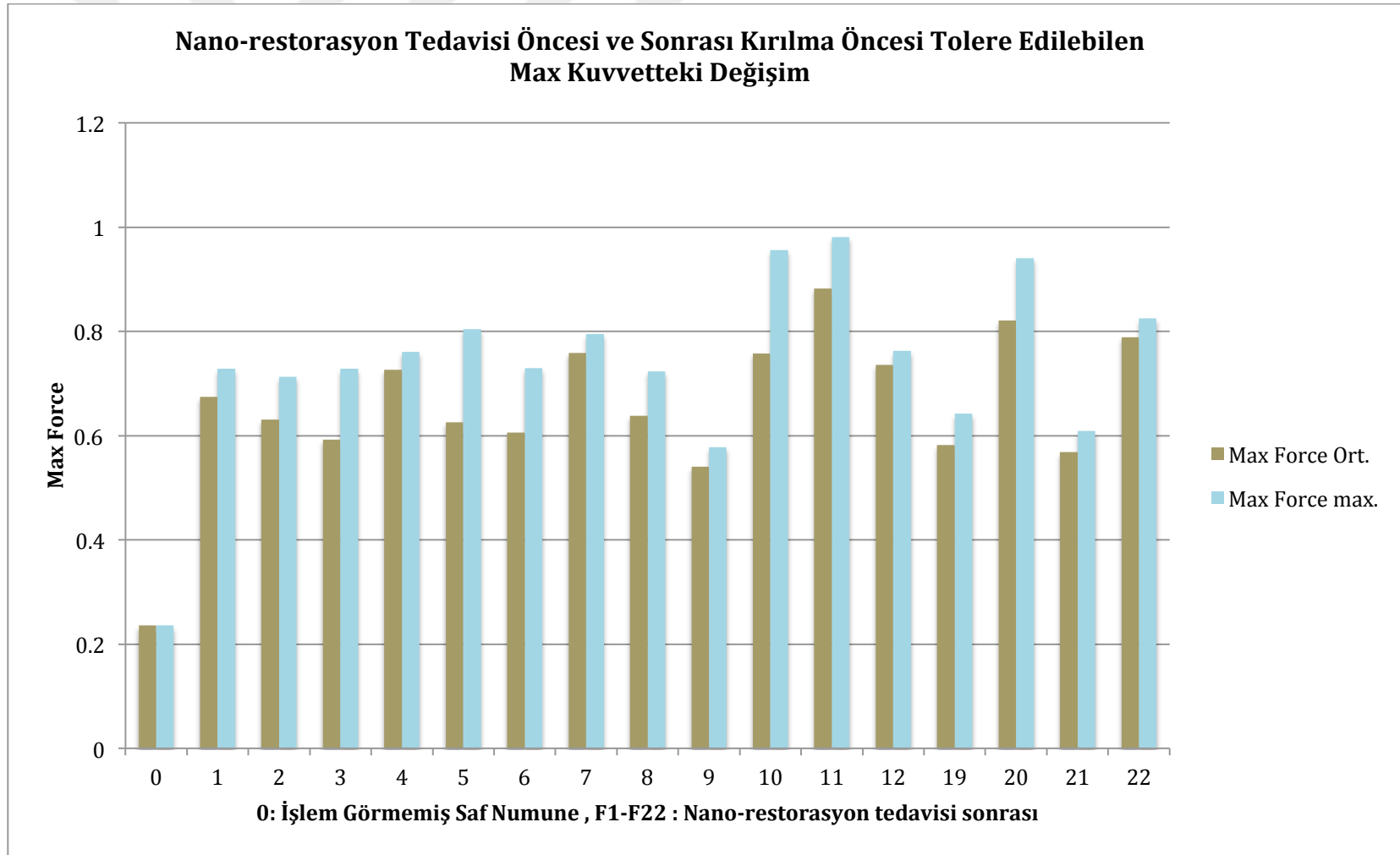
Çizelge 5 : CNT tedavisinin 3 nokta eğilme testinde kırılma öncesi tolere edilebilen max kuvvet üzerine etkisi



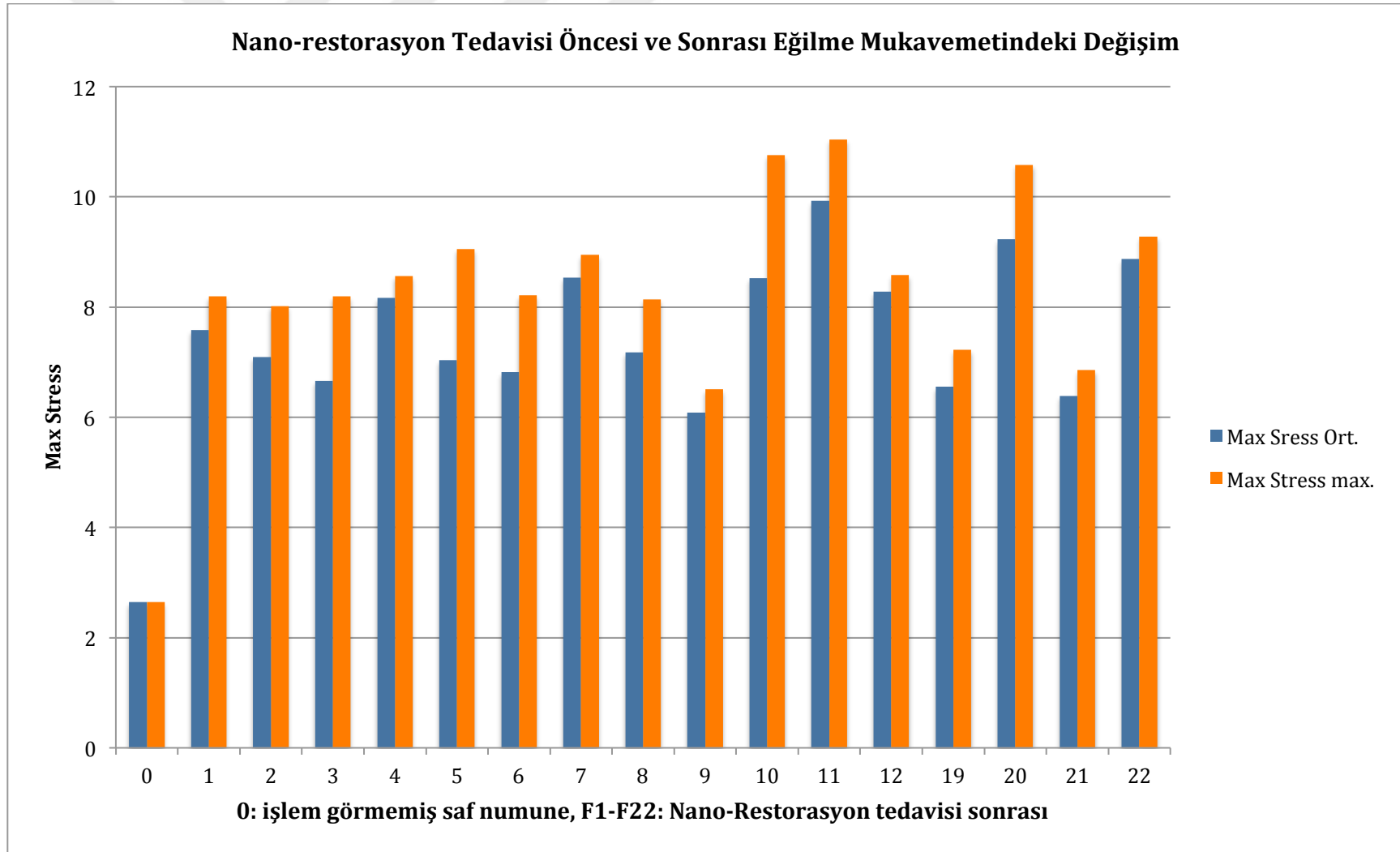
Çizelge 6 : CNT tedavisinin 3 nokta eğilme testinde kırılma öncesi tolere edilebilen max esneme üzerine etkisi



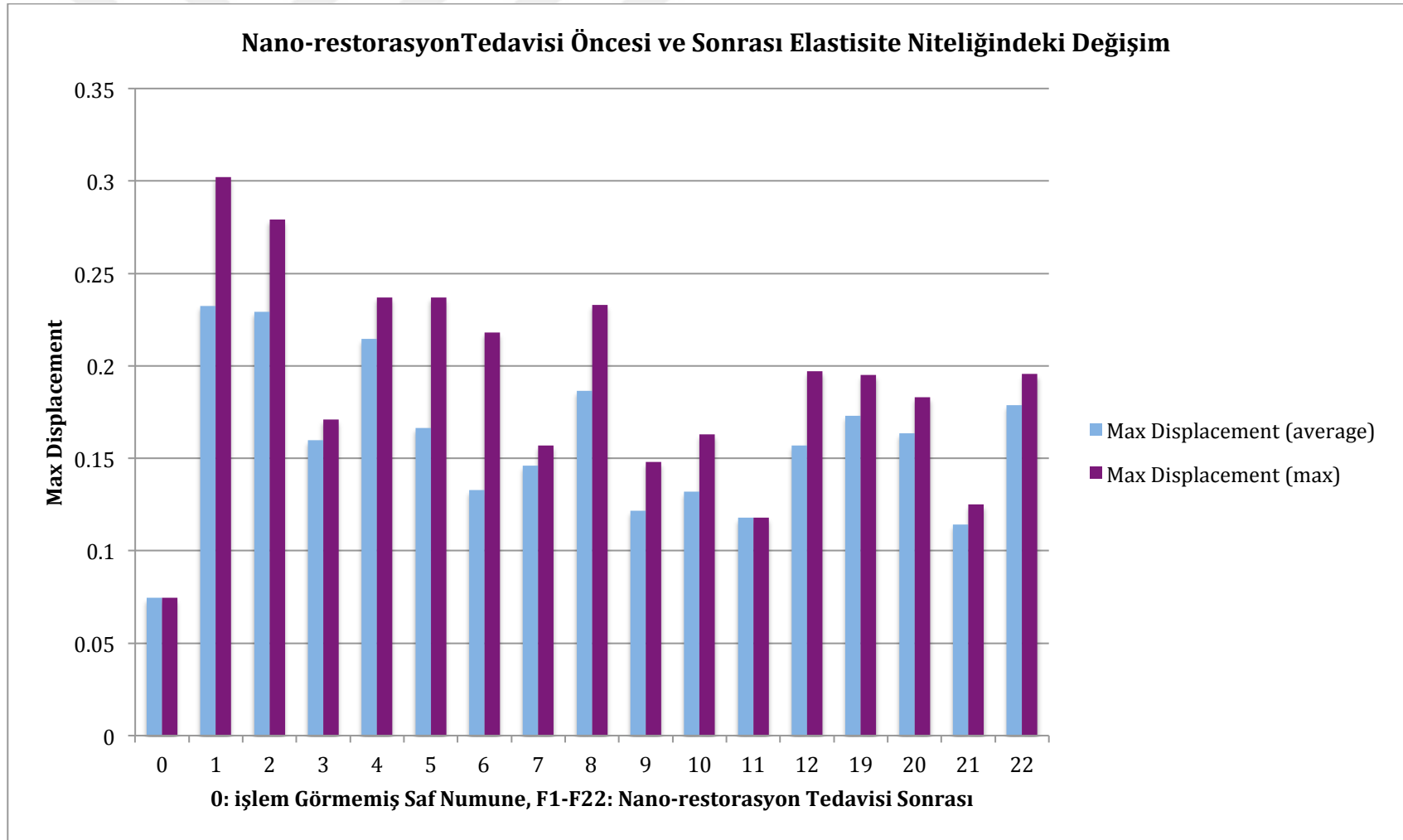
Çizelge 7 : CNT tedavisinin 3 nokta eğilme testinde kırılma öncesi tolere edilebilen dayanma süresi üzerine etkisi



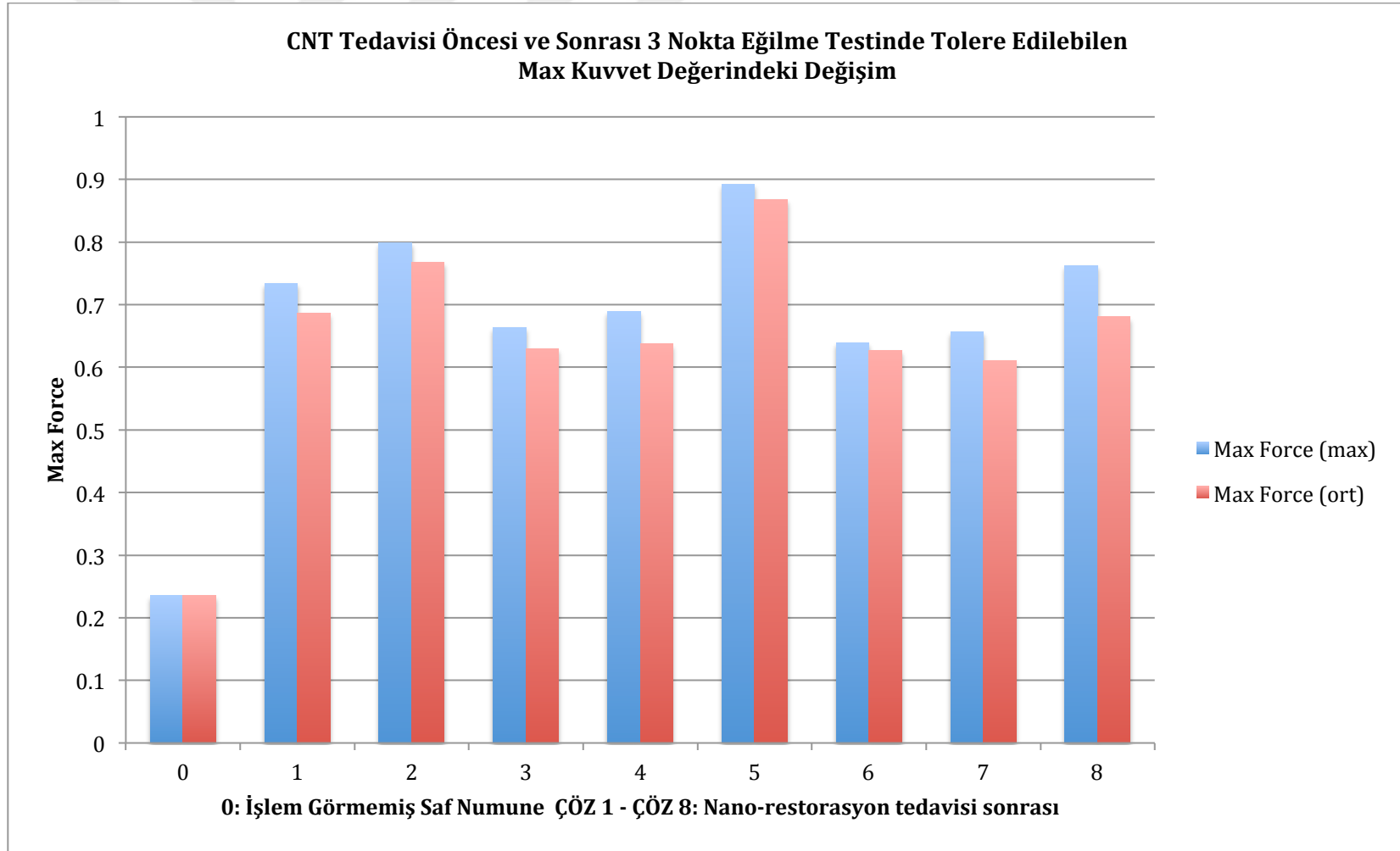
Çizelge 8 : Nano-restorasyon tedavisinin 3 nokta eğilme testinde kırılma öncesi tolere edilebilen max kuvvet üzerine etkisi
Maximum ve Ortalama değerler arasındaki farklılıklar



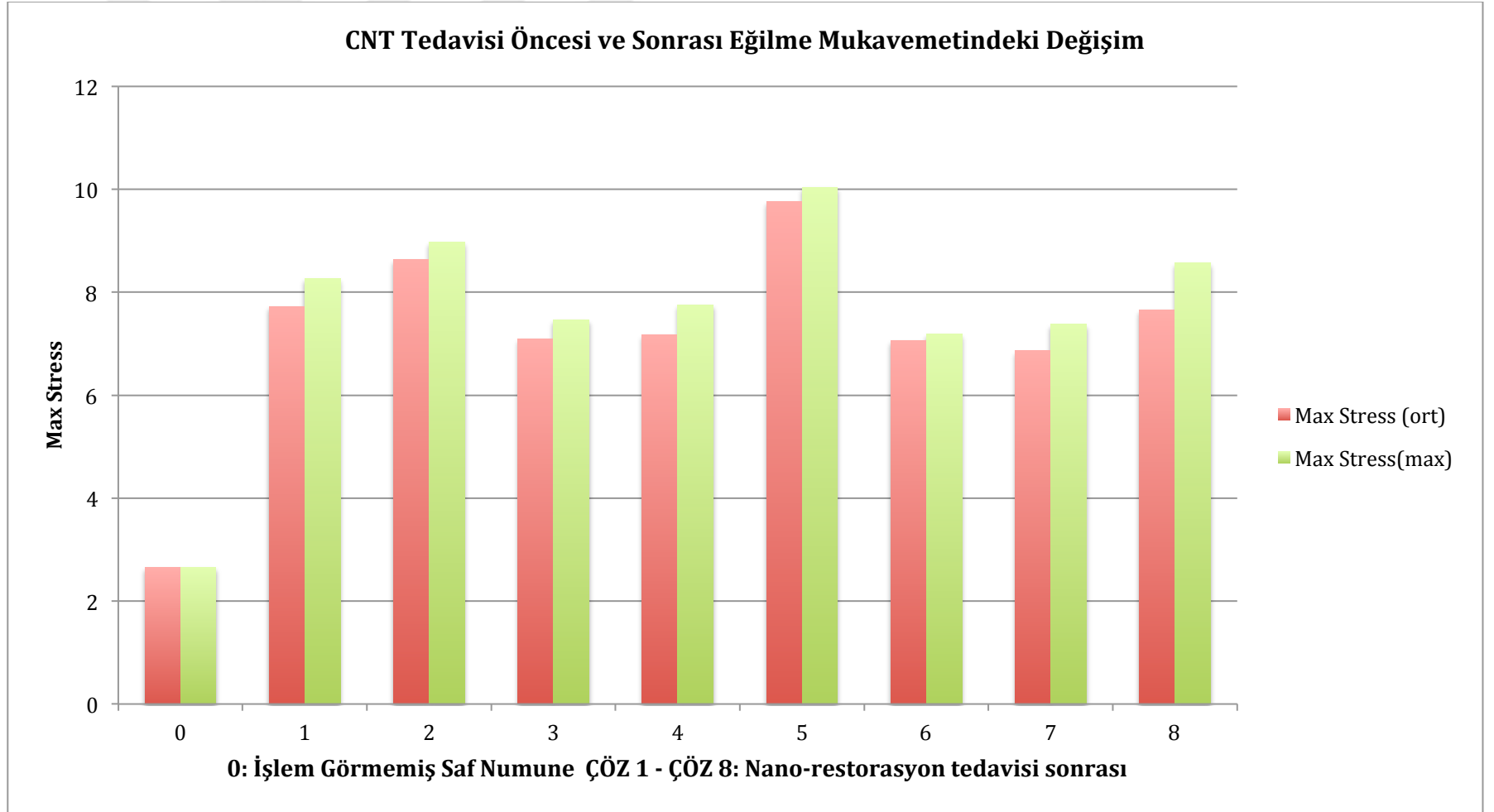
Çizelge 9 : Nano-restorasyon tedavisinin eğilme mukavemeti üzerine etkisi, maximum ve ortalama değerler arasındaki farklılıklar



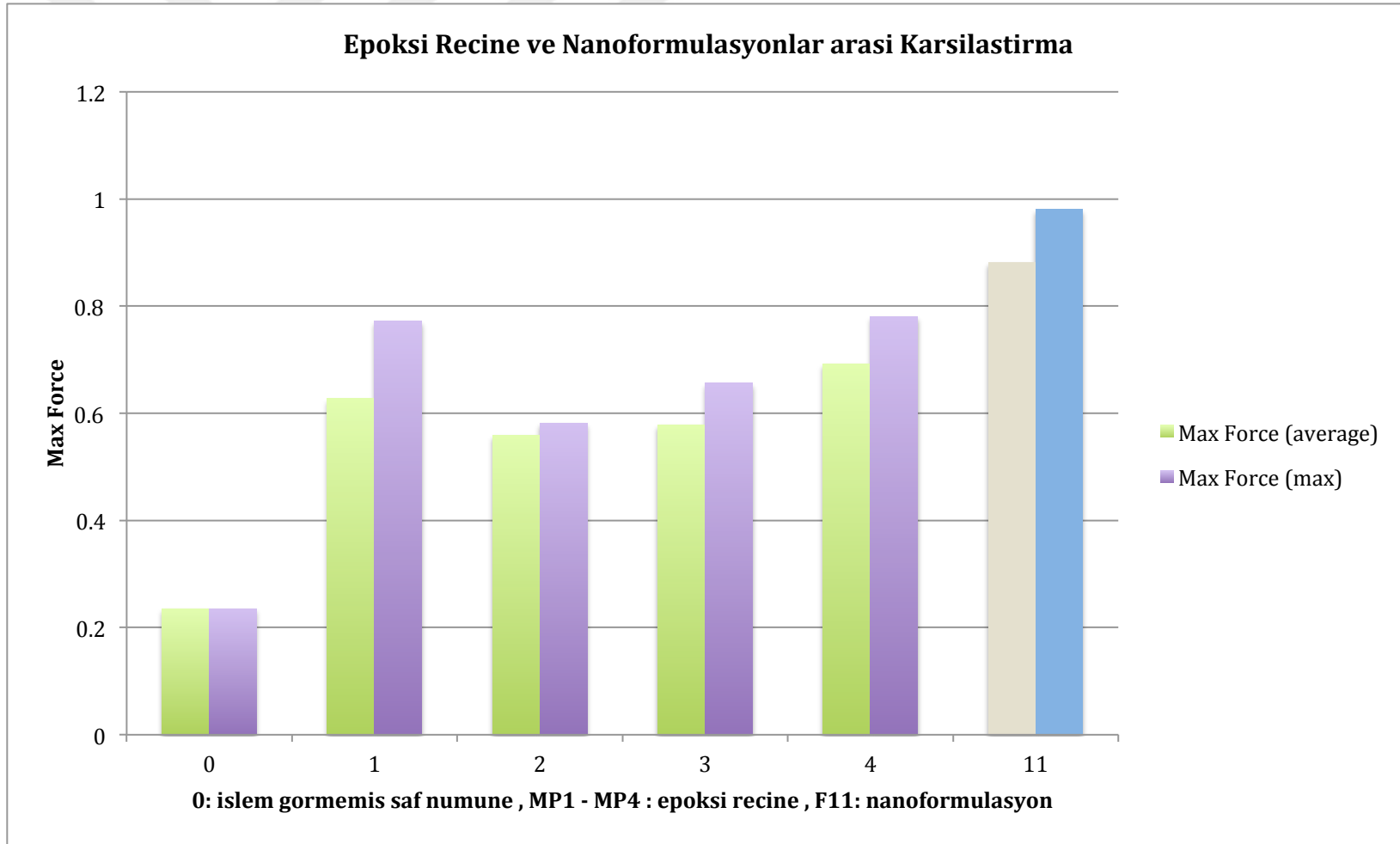
Çizelge 10 : Nano-restorasyon tedavisinin 3 nokta eğilme testinde kırılma öncesi tolere edilebilen max esneme üzerine etkisi, maximum ve ortalama değerler arasındaki farklılıklar



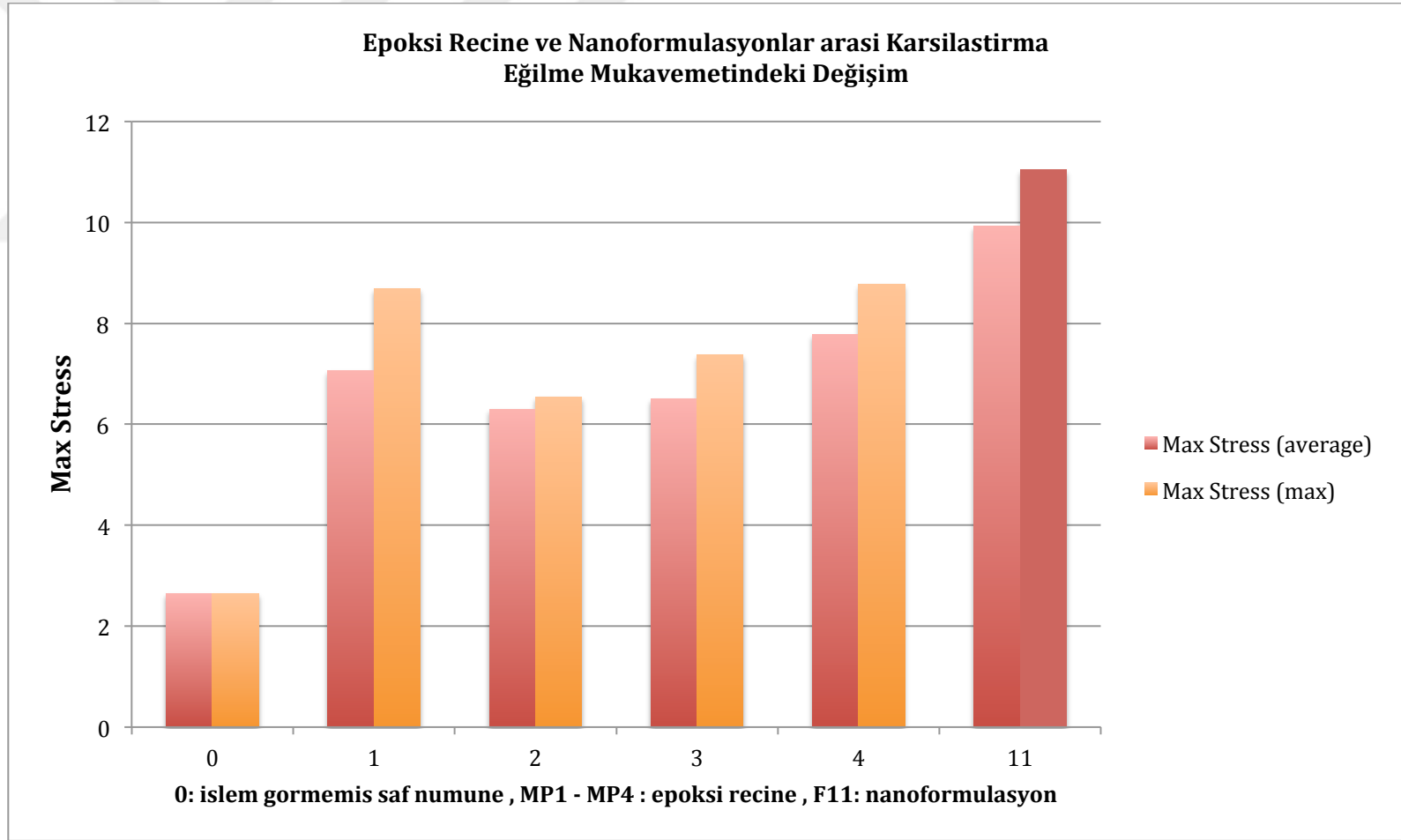
Çizelge 11 : CNT tedavisinin 3 nokta eğilme testinde kırılma öncesi tolere edilebilen max kuvvet üzerine etkisi, maximum ve ortalama değerler arasındaki farklılıklar



Çizelge 12 : CNT tedavisinin eğilme mukavemeti üzerine etkisi, maximum ve ortalama değerler arasındaki farklılıklar



Cizelge 13: Epoksi recine ve nanoformulasyon tedavisinin 3 nokta eğilme testinde kırılma öncesi tolere edilebilen max kuvvet üzerine etkisi, epoksi recine ve nanoformulasyon tedavisi için maximum ve ortalama değerler arasındaki farklılıklar



Cizelge 14: Epoksi recine ve nanoformulasyon tedavisinin 3 nokta eğilme testinde kırılma öncesi eğilme mukavemetindeki değişim , epoksi recine ve nanoformulasyon tedavisi için maximum ve ortalama değerler arasındaki farklılıklar