T.C.

YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KAN UNUNUN MODİFİKASYONU VE KİREÇ ESASLI ENJEKSİYON MALZEMESİNDE KATKI OLARAK KULLANILMASI

Emine ÖZDOĞRU

YÜKSEK LİSANS TEZİ

İnşaat Mühendisliği Anabilim Dalı

Yapı Malzemeleri Programı

Danışman

Prof. Dr. Nabi YÜZER

Eş Danışman

Prof. Dr. Afife Binnaz HAZAR YORUÇ

Ağustos, 2024

T.C.

YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KAN UNUNUN MODİFİKASYONU VE KİREÇ ESASLI ENJEKSİYON MALZEMESİNDE KATKI OLARAK KULLANILMASI

Emine ÖZDOĞRU tarafından hazırlanan tez çalışması 21.08.2024 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü İnşaat Mühendisliği Anabilim Dalı, Yapı Malzemeleri Programı **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Prof. Dr. Nabi YÜZER
Yıldız Teknik Üniversitesi
Danışman

Prof. Dr. Afife Binnaz HAZAR YORUÇ
Yıldız Teknik Üniversitesi
Eş-Danışman

Jüri Üyeleri

Prof. Dr. Nabi YÜZER, Danışman
Yıldız Teknik Üniversitesi _____

Dr. Öğr. Üyesi Didem OKTAY, Üye
Yıldız Teknik Üniversitesi _____

Prof. Dr. Nilüfer ÖZYURT ZİHNİOĞLU, Üye
Yıldız Teknik Üniversitesi _____

Danışmanım Prof. Dr. Nabi YÜZER sorumluluğunda tarafımca hazırlanan “Kan Ununun Modifikasyonu ve Kireç Esaslı Enjeksiyon Malzemesinde Katkı Olarak Kullanılması” başlıklı çalışmada veri toplama ve veri kullanımında gerekli yasal izinleri aldığımı, diğer kaynaklardan aldığım bilgileri ana metin ve referanslarda eksiksiz gösterdiğimi, araştırma verilerine ve sonuçlarına ilişkin çarpıtma ve/veya sahtecilik yapmadığımı, çalışmam süresince bilimsel araştırma ve etik ilkelerine uygun davrandığımı beyan ederim. Beyanımın aksinin ispatı halinde her türlü yasal sonucu kabul ederim.

Emine ÖZDOĞRU

Bu çalışma, “Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu’nun (TÜBİTAK) 221M279” numaralı projesi ile desteklenmiştir.



Aileme

TEŞEKKÜR

Tez çalışmam boyunca bilgi birikimleri ile bana yol gösteren danışmanım Prof. Dr. Nabi YÜZER'e ve eş danışmanım Prof. Dr. Afife Binnaz HAZAR YORUÇ'a teşekkürlerimi sunarım.

Mühendislik eğitimimin ve akademik kariyerimin başından itibaren yolumu aydınlatan Prof. Dr. Mustafa ŞAHMARAN'a en içten teşekkürlerimi sunarım

Deneysel çalışmalarımda yardımlarını esirgemeyen Dr. Öğr. Üyesi Didem OKTAY, Dr. Öğr. Üyesi Mustafa Onur YÜZER, Arş. Gör. Oruç Kaan TÜRK, Enes EROKTAY ve laboratuvar teknisyenimiz Halil YAVAŞCI'ya teşekkür ederim

Tez çalışmamın her aşamasında manevi destekleriyle birlikte katkılarını da hiçbir zaman esirgemeyen, kendilerinden her anlamda çok şey öğrendiğim Arş. Gör. Dr. Burcu DİNÇ ŞENGÖNÜL, Arş. Gör. Tarık ÖMÜR, Arş. Gör. İrem YEŞİLYURT ve Arş. Gör. Ali Barış KATRANCI'ya teşekkürlerimi sunarım.

Her zaman yanımda olduklarını bildiğim ve bana her kararımda destek veren, ne zaman sıkışsam bana bir çıkış yolu olan Arş. Gör. Ömer Can ÖZEN ve Ozan KÖSE ile Yirmibirco'ya çok teşekkür ederim.

Tecrübesi ve bilgisi ile bana yol göstermekten asla vazgeçmeyen, bana olan inancını hiçbir zaman kaybetmeyip her kararımda beni cesaretlendiren, en zor zamanlarımda desteğini hep hissettiğim Arş. Gör. Dr. Metin KARSLIOĞLU'na en içten teşekkürlerimi sunarım.

Bütün eğitim hayatım boyunca benimle birlikte her zorluğa katlanıp bana güç veren, her türlü desteklerini çok uzaktan da olsa her zaman hissettiğim annem Hatice ÖZDOĞRU, babam Orhan ÖZDOĞRU ve kardeşlerim Oğuzhan ÖZDOĞRU ile Zeynep ÖZDOĞRU'ya tüm kalbimle minnet ve teşekkürlerimi sunarım.

Ağustos, 2024

Emine ÖZDOĞRU

İÇİNDEKİLER

SİMGE LİSTESİ viii
KISALTMA LİSTESİ x
ŞEKİL LİSTESİ xi
TABLO LİSTESİ xiii
ÖZET xv
ABSTRACT xvii
1 GİRİŞ 1
1.1 Literatür Özeti 1
1.2 Tezin Amacı 3
1.3 Hipotez 4
2 TARİHİ YAPILARA GENEL BAKIŞ 5
2.1 Tarihi Yapılarda Kullanılan Malzemeler 5
2.1.1 Tuğla 6
2.1.2 Harç 7
2.1.3 Organik ve İnorganik Kökenli Katkılar 14
3 TARİHİ YAPILARDA ONARIM 19
3.1 Tarihi Yapılarda Oluşan Hasarlar 19
3.2 Tarihi Yapılarda Onarım 21
3.2.1 Özgün Malzeme Özelliklerinin Tespit Edilmesi 22
3.2.2 Enjeksiyon Yöntemi 25
3.2.3 Enjeksiyon Malzemesi Bileşiminin Oluşturulması 26
4 DENEYSEL ÇALIŞMA 39
4.1 Kullanılan Malzemeler 39
4.1.1 Doğal Hidrolik Kireç 39
4.1.2 Kan Unu 41

4.2 Enjeksiyon Malzemesi Üretimi 51
4.3 Karışımların Taze Hal Özelliklerinin Belirlenmesi 52
4.3.1 Akışkanlık 52
4.3.2 Penetrasyon 53
4.3.3 Hacim Sabitliği 55
4.3.4 Birim Hacim Ağırlık 55
4.3.5 Su Tutma 56
4.3.6 Reolojik Ölçümler 57
4.4 Karışımların Sertleşmiş Hal Özelliklerinin Belirlenmesi 58
4.4.1 Enjeksiyon Malzemesi Numune Üretimi ve Kür Koşulları 58
4.4.2 Fiziksel Özelliklerin Belirlenmesi 58
4.4.3 Mekanik Özelliklerin Belirlenmesi 60
4.4.4 Durabilite Özelliklerinin Belirlenmesi 62
4.4.5 İç Yapı Özelliklerinin Belirlenmesi 62
5 DENEY SONUÇLARININ DEĞERLENDİRİLMESİ 64
5.1 Enjeksiyon Malzemesi Taze Hal Özellikleri 64
5.1.1 Birim Hacim Ağırlık 64
5.1.2 Akışkanlık, Penetrasyon ve Hacim Sabitliği 65
5.1.3 Su Tutma 67
5.1.4 Reolojik Ölçümler 68
5.2 Enjeksiyon Malzemesi Sertleşmiş Hal Özellikleri 71
5.2.1 Fiziksel Özellikler 71
5.2.2 Mekanik Özellikler 76
5.2.3 Durabilite Özellikleri 77
5.2.4 İç Yapı Özellikleri 79
6 SONUÇ 91
KAYNAKÇA 96
TEZDEN ÜRETİLMİŞ YAYINLAR 122

SİMGE LİSTESİ

A	Yüzey alanı
a_s	Ağırlıkça su emme oranı
b	Numunenin kesit boyutları
d	Numunenin kesit boyutları
f_b	Basınç dayanımı
f_e	Eğilme dayanımı
h_s	24 saat sonunda terleme suyu yüksekliği
h_s	Hacimce su emme oranı
h_0	İlk yükseklik
i	Hidrolik indeks
k	Kompasite
l	Mesnetler arasındaki mesafe
P	Maksimum eğilme/basınç yükü
p	Porozite
t_i	Ölçüm süresi
V	Malzemenin boşluklu hacmi
V_0	Homojenizasyon öncesi çözelti hacmi
V_1	Homojenizasyondan hemen sonraki köpük hacmi
V_2	Belirli bir süre bekletilen çözeltinin hacmi
W	Kütle
W_0	Etüv kurusu ağırlık
W_i	Numune ağırlığı
W_{sh}	Suya doygun havada ağırlık
W_{ss}	Suya doygun sudaki ağırlık
Q_i	Numunelerin birim alan başına emdikleri su miktarları
β	Birim hacim ağırlık
τ	Kayma dayanımı
τ_0	Eşik kayma gerilmesi

η_p	Plastik viskozite
γ	Kayma hızı
γ	Özgül ağırlık

KISALTMA LİSTESİ

CI	Bağlayıcılık indeksi
CL	Kalsiyum kireci
FT-IR	Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi
DL	Dolomitik kireç
EDTA	Etilendiamin tetrasetik asit
FL	Tasarlanmış kireç
HL	Hidrolik kireç
ICOMOS	Uluslararası Anıtlar ve Sitler Konseyi
NHL	Doğal hidrolik kireç
Q	Sönmemiş kireç
S	Kuru toz halinde sönmüş kireç
S1	Kuru toz halinde yarı sönmüş kireç
S ML	Kireç sütü
S PL	Kaymak kireç
SEM-EDS	Taramalı Elektron Mikroskobu ve Enerji Dispersiv Spektrum Analizi
TG/DTA	Termogravimetrik Analiz
UNESCO	Birleşmiş Milletler Eğitim, Bilim ve Kültür Kurumu
XRD	X-ray Difraksiyonu
XRF	X-ray Floresans

ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 2.1 Kireç döngüsü 8
Şekil 2.2 Yapı kireci sınıflandırılması [50] 9
Şekil 3.1 Onarımda enjeksiyon yönteminin uygulanma aşamaları 25
Şekil 4.1 Doğal hidrolik kirecin XRD spektrumu 40
Şekil 4.2 Köpüklenme analizi 43
Şekil 4.3 Kan unu numunesinin temas açısı görüntüsü 44
Şekil 4.4 Çalışma kapsamında kullanılan mekanik karıştırıcı ve spiral şaft 52
Şekil 4.5 (a) Akış konisi, (b) akış konisi ölçüleri 53
Şekil 4.6 (a) Marsh hunisi, (b) Marsh hunisi ölçüleri 53
Şekil 4.7 Kum kolonu deney düzeneği 54
Şekil 4.8 Hacim sabitliği ölçümü 55
Şekil 4.9 Su tutma deney düzeneği 56
Şekil 4.10 Reolojik ölçüm prosedürü 57
Şekil 4.11 Kılcal su emme deneyi 59
Şekil 4.12 Temas açısı ölçümü 60
Şekil 4.13 (a) Eğilme deneyi, (b) basınç deneyi 61
Şekil 5.1 Taze halde birim hacim ağırlık değerleri 64
Şekil 5.2 (a) REF, (b) 1-TES serilerinin taze hal görüntüleri 65
Şekil 5.3 Enjeksiyon malzemesi karışımlarının su tutma deneyi sonuçları 68
Şekil 5.4 Enjeksiyon malzemesi karışımlarına ait akış eğrileri 69
Şekil 5.5 Enjeksiyon malzemesi karışımlarına ait viskozite eğrileri 69
Şekil 5.6 28. gündeki kılcal su emme eğrileri 73
Şekil 5.7 90. gündeki kılcal su emme eğrileri 74
Şekil 5.8 Temas açısı ölçümünden 1 dakika sonra (a) REF ve (b) 1,5-TES serileri 76
Şekil 5.9 Donma-çözünme çevrimleri sonrasındaki ağırlık kaybı değerleri 77
Şekil 5.10 Katkı malzemelerinin FT-IR spektrumları 79
Şekil 5.11 28. gündeki FT-IR spektrumları 81
Şekil 5.12 90. gündeki FT-IR spektrumları 81

Şekil 5.13 28. gündeki XRD analizi sonuçları 83
Şekil 5.14 90. gündeki XRD analizi sonuçları 83
Şekil 5.15 İyileştirme öncesi ve sonrası kan ununun TG-DTA grafiği 84
Şekil 5.16 28. gündeki TG-DTA analizi sonuçları 86
Şekil 5.17 90. gündeki TG-DTA analizi sonuçları 88
Şekil 5.18 28. gündeki SEM görüntüleri: (a) REF, (b) 1-TES, (c) 1,5-TES, (d) 2-TES 89
Şekil 5.19 90. gündeki numunelerin yüzeylerinin SEM görüntüleri: (a) REF, (b) 1-TES 89
Şekil 5.20 90. gündeki SEM görüntüleri: (a) REF, (b) 1-TES, (c) 1,5-TES, (d) 2-TES 90

TABLO LİSTESİ

Tablo 2.1 Doğal hidrolik kireç sınıfları 13

Tablo 3.1 Özgün malzeme özelliklerinin belirlenmesi için laboratuvarda yapılan testler ve analizler 23

Tablo 4.1 Doğal hidrolik kirecin fiziksel özellikleri 39

Tablo 4.2 Doğal hidrolik kirecin ağırlıkça yüzde oksit bileşimi 40

Tablo 4.3 Bağlayıcılar için hidrolik indeks ve bağlayıcılık indeksi sınıflandırması 41

Tablo 4.4 Kan ununun ağırlıkça yüzde oksit bileşimi 42

Tablo 4.5 Kan ununun kimyasal bileşimi ve pH değeri 42

Tablo 4.6 Kan ununun köpüklenme karakteristikleri 43

Tablo 4.7 Farklı oranda kan unu içeren enjeksiyon malzemesi numunelerinin temas açıları 45

Tablo 4.8 Kan ununun iyileştirilmesinde kullanılan stabilizasyon ajanı oranları ve iyileştirilmiş kan unu numunelerinin temas açısı değerleri 46

Tablo 4.9 Farklı stabilizasyon ajanları ile iyileştirilmiş kan unu içeren enjeksiyon malzemesi numunelerinin temas açıları 47

Tablo 4.10 Sorbitan monooleat katkısının özellikleri 47

Tablo 4.11 Ön deneylere tabi tutulan serilerin karışım oranları 48

Tablo 4.12 Stabilizasyon ajanı katkılı karışımların taze hal deneyleri sonuçları 49

Tablo 4.13 İyileştirilmiş kan ununun ağırlıkça yüzde oksit bileşimi 50

Tablo 4.14 İyileştirilmiş kan ununun kimyasal bileşimi ve pH değeri 50

Tablo 4.15 İyileştirilmiş kan ununun köpüklenme karakteristikleri 51

Tablo 4.16 İyileştirilmiş kan unu katkılı enjeksiyon malzemesi serilerinin karışım oranları 51

Tablo 5.1 Enjeksiyon malzemesi karışımlarının akışkanlık, penetrasyon ve hacim sabitliği ölçüm sonuçları 66

Tablo 5.2 Enjeksiyon malzemesi karışımlarının plastik viskozite ve eşik kayma gerilmesi değerleri 70

Tablo 5.3 28. ve 90. günlerdeki yoğunluk ve özgül ağırlık değerleri 71

Tablo 5.4 28. ve 90. günlerdeki kompasite ve porozite değerleri 71

Tablo 5.5 28. ve 90. günlerdeki hacimce ve ağırlıkça su emme değerleri 72

Tablo 5.6 28. ve 90. günlerdeki kılcal su emme katsayısı değerleri..... 73
Tablo 5.7 28. ve 90. günlerdeki temas açısı görüntüleri ve ölçüm değerleri..... 75
Tablo 5.8 28. ve 90. günlerdeki eğilme ve basınç dayanımı değerleri 77
Tablo 5.9 Donma-çözünme çevrimleri öncesi ve sonrası numune görüntüleri..... 78
Tablo 5.10 FT-IR analizinde elde edilen dalga boyları ile ilişkilendirilen bileşenle 80
Tablo 5.11 28 günlük numunelerin farklı sıcaklık aralıklarındaki ağırlık kaybı (%) 86
Tablo 5.12 90 günlük numunelerin farklı sıcaklık aralıklarındaki ağırlık kaybı (%) 88

ÖZET

Kan Ununun Modifikasyonu ve Kireç Esaslı Enjeksiyon Malzemesinde Katkı Olarak Kullanılması

Emine ÖZDOĞRU

İnşaat Mühendisliği Anabilim Dalı
Yapı Malzemeleri Programı
Yüksek Lisans Tezi

Danışman: Prof. Dr. Nabi YÜZER

Eş-Danışman: Prof. Dr. Afife Binnaz HAZAR YORUÇ

Tarihi yapılar, toplumların kültürel mirasının çok önemli bir parçasını oluşturmaktadır. Uzun yıllar boyunca atmosferik etkiler, doğal afetler gibi çevresel faktörlere maruz kalan tarihi yapılarda hasar oluşması kaçınılmaz bir durum olup, bu hasarların onarılması ve mümkünse hasar kaynağının ortadan kaldırılması kritik bir öneme sahiptir. Tarihi yapılarda onarım, mevzuatlarla çerçevesi belirlenmiş prosedürlerden oluşan ve uzmanlık gerektiren bir işlemdir. Bu mevzuatlarda hasarlı yapının onarımı için farklı onarım yöntemlerinden bahsedilmektedir. Bu tez kapsamında, son yıllarda tarihi yapıların onarımında sıklıkla kullanılan enjeksiyon yöntemi ele alınmıştır.

Enjeksiyon yönteminin geri alınamayan bir yöntem olması sebebiyle başarılı bir onarım için enjeksiyon malzemesinin sahip olması gereken bazı özellikler bulunmaktadır. Bu özelliklerin sağlanmasının yanında Venedik Tüzüğü'nde belirtilen, onarım yapılacak yapının özgün malzeme özelliklerinin korunması ilkesi de oldukça kritik bir noktadır. Bu doğrultuda hasarlı bölgenin özgün malzeme

özellikleri, enjeksiyon malzemesi tasarımında göz önünde bulundurulacak parametrelerden biri olarak ortaya çıkmaktadır.

Antik yapıların özgün malzemelerinin incelendiği çalışmalarda birçok tarihi yapıda organik maddelere rastlandığı belirtilmektedir. Özellikle kan katkısının harçlarda kullanımı ile ilgili çalışmalar, harçların fiziksel ve dayanıklılık özelliklerini iyileştirdiğini göstermektedir. Buna karşılık, onarım için kullanılan enjeksiyon malzemesi tasarımlarında kan katkısının kullanımını konu alan herhangi bir çalışma bulunmamaktadır.

Literatürdeki bu eksikliğin giderilmesi amacıyla, bu tez kapsamında bir mezbaha atığı olan sıvı kan kullanılarak üretilen ve halihazırda ikincil ürün olarak kullanılmakta olan kan ununun bazı fiziksel özelliklerinin iyileştirilerek kireç esaslı enjeksiyon malzemelerinde katkı olarak kullanılması üzerine çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Deneysel çalışmalar; kan ununun iyileştirilmesi için en uygun yöntemin seçilmesi, katkılı enjeksiyon malzemesinin taze hal deneylerinin yapılarak karışım oranlarının belirlenmesi, üretilen katkının farklı oranlarda kullanılması ile sertleşmiş halde fiziksel, mekanik, durabilite ve iç yapı özellikleri üzerindeki etkisinin incelenmesi aşamalarından oluşmuştur. Elde edilen sonuçlar, organik madde katkılı harçlarla inşa edilen tarihi yapıların onarımında kan katkısının kullanım potansiyelinin yorumlanmasına ışık tutacaktır.

Anahtar Kelimeler: Tarihi yapılar, onarım, enjeksiyon yöntemi, kan unu, hidrofobiklik, stabilizasyon, doğal hidrolik kireç

ABSTRACT

Modification of Blood Meal and Its Use as An Additive in Lime-Based Grout

Emine ÖZDOĞRU

Department of Civil Engineering

Master of Science Thesis

Supervisor: Prof. Dr. Nabi YÜZER

Co-supervisor: Prof. Dr. Afife Binnaz HAZAR YORUÇ

Historic buildings constitute a very important part of the cultural heritage of societies. Damage to historic buildings, which have been exposed to environmental factors such as atmospheric effects and natural disasters for many years, is inevitable and it is of critical importance to repair these damages and, if possible, to eliminate the source of damage. Repair of historic buildings is a process that requires expertise and consists of procedures framed by legislation. In these regulations, different repair methods are mentioned for the repair of the damaged structure. In this thesis, the grouting method, which has been frequently used in the repair of historic buildings in recent years, is discussed.

Since the grouting method is an irreversible method, the grout should have certain characteristics with limitations for a successful repair. In addition to providing these limitations, the principle of preserving the original material properties of the building to be repaired, as stated in the Venice Regulations, is also a very critical point. In this direction, the original material properties of the damaged area emerge as one of the parameters to be considered in the design of the grouting material.

In studies examining the original materials of ancient buildings, it is stated that organic substances are found in many historical buildings. In particular, studies on the use of blood additives in mortars show that they improve the physical and durability properties of mortars. On the other hand, there is a gap in the literature on the use of blood additives in the design of grout materials used for repair.

In order to fill this gap in the literature, in the scope of this thesis, studies have been carried out on the use of blood meal, which is produced using liquid blood, a slaughterhouse waste and is currently used as a secondary product, as an additive in lime-based grouting materials by improving certain physical properties. The experimental studies consisted of selecting the most appropriate method for the improvement of blood meal, determining the mixing ratios by performing fresh state tests of the grout with the improved blood meal, and examining the effect of the produced additive with various amounts on the physical, mechanical, durability and internal structure properties of the hardened state of the grout. The results obtained will shed light on the interpretation of the potential use of blood as an additive in the repair of historical buildings constructed by using mortars with organic matter.

Keywords: Historic buildings, repair, grout, blood meal, hydrophobicity, stabilization, natural hydraulic lime

1
GİRİŞ

1.1 Literatür Özeti

Toplumların çeşitli sembolik, tarihi, sanatsal, estetik vb. değerlerinin nesilden nesile taşınması, toplumsal kültürün oluşması ve aktarılması açısından oldukça önemlidir. Bu değerler arasında tarihi yapılar hem inşa edildikleri hem de yüzyıllar boyu şahitlik ettikleri dönemlerin izlerini taşıyan ve bu izleri topluma somut olarak yansıtan oldukça değerli ve göz ardı edilemez öneme sahip kültürel hazinelerdendir. Tarihi yapıların uzun yıllar ayakta kalması, bu süreç boyunca çeşitli çevresel faktörlerin etkisiyle ciddi hasarlar da alacaklarını göstermekte, diğer yandan varlıklarını sürdürebilmeleri adına bu hasarların onarımı için ciddi adımlar atılması gerektiğini de ortaya koymaktadır.

Maruz kaldıkları çeşitli atmosferik etkiler, mekanik yükler, doğal afetler ya da kullanım veya onarımdan kaynaklanan hatalar etkisiyle tarihi yapılarda birçok hasar görülmektedir [1]. Bu hasarların kaynağının doğru bir şekilde anlaşılıp onarılması ve mümkünse hasar kaynağının ortadan kaldırılması gerekmektedir. Onarım işleminin tarihi yapılar özelinde kültürel mirasın varlığını sürdürmesi açısından çok dikkatli bir şekilde yürütülmesi oldukça önemlidir. Bu doğrultuda kültürel mirasın korunması ile ilgili olarak UNESCO (Birleşmiş Milletler Eğitim, Bilim ve Kültür Kurumu) ve ICOMOS (Uluslararası Anıtlar ve Sitler Konseyi) tarafından birçok çalışma yürütülmektedir. UNESCO, kültürel mirasın, sürdürülebilir kalkınma hedeflerinin gerçekleştirilmesi doğrultusunda oldukça önemli bir unsur olduğunu belirtmiş, ICOMOS ise spesifik olarak tarihi yapıların korunması ve onarımı konusunda bazı uluslararası kılavuz ve yönergelerin oluşturulmasını sağlayarak onarım işinin uluslararası düzeyde standartlaştırılmasını sağlamıştır [2]. ICOMOS tarafından yayınlanan en temel yönergelerden biri 1964 yılında yürürlüğe giren Venedik Tüzüğü'dür [3]. Venedik Tüzüğü, koruma ve onarım çalışmalarında yapının orijinalliğinin korunması gerektiğini vurgulamaktadır.

Bu kapsamda onarım çalışmaları, hasarlı yapının kimliğinin oluşturulması ile başlayıp hasar tespiti ve hasarlı bölgenin özgün malzeme özelliklerinin belirlenmesi ile devam etmektedir. Hasar tespiti sonrasında, hasara müdahale için Türkiye Mimari Mirası Koruma Bildirgesi'nde verilen "Mimari Mirasa Müdahale İlkeleri" esas alınarak yine aynı bildirgede tanımlanan müdahale biçimlerinden mevcut hasar için en uygun yöntem seçilmektedir. Bu tez kapsamında, bu bildirgede verilen güçlendirme yöntemlerinden biri olan enjeksiyon yöntemi üzerinde durulacaktır.

Enjeksiyon yöntemi, bağlayıcı bir malzeme, su ve gerekliyse katkıdan oluşan bir süspansiyonun hasarlı yapıya basınçla enjekte edilerek çatlak ve boşlukların doldurulması esasına dayanmaktadır. Bu yöntemde efektif bir onarım gerçekleştirebilmek için bazı taze hal özelliklerinin sağlanması gerekmektedir. Enjeksiyon malzemesinin enjekte edilmesi sonrasında onarım işlemi geri alınamadığından enjeksiyon malzemesinin özgün malzeme özelliklerine göre tasarlanmış olması kritik bir öneme sahiptir. Venedik Tüzüğü'nde "Onarım kendine temel olarak aldığı özgün malzeme ile güvenilir belgelere saygıyla bağlıdır." ifadesiyle özgün malzeme özelliklerinin göz önünde bulundurulduğu bir onarım sürecine vurgu yapılmaktadır. Özgün malzemenin mekanik, fiziksel, kimyasal, durabilite ve iç yapı özellikleri yerinde ve laboratuvarda gerçekleştirilen deneylerden elde edilen sonuçlara bağlı olarak belirlendikten sonra bu özelliklere uygun onarım malzemesi tasarımı yapılmaktadır.

Çimento, inşaat sektöründe sıklıkla kullanılan bir bağlayıcı olmasına rağmen çözünebilir tuzlar içermesi sebebiyle onarım işlemlerinde kullanılmamaktadır [4], [5]. Tarihi yapıların onarımında, özgün malzeme özellikleriyle çok daha uyumlu olması sebebiyle kireç kullanılmaktadır. Fakat hava kirecinin priz alma ve sertleşme için karbon dioksit (CO_2) varlığına ihtiyaç duyması, gaz difüzyonunun mümkün olmadığı ya da kısıtlı olduğu bölgelere uygulanmasını imkânsız hale getirmekte; bu sebeple de tercih edilmemesine yol açmaktadır [6], [7]. Bu doğrultuda literatürde birçok çalışma onarım işlemleri için hidrolik kireç kullanımının çok daha uygun olduğunu vurgulamaktadır [8], [9], [10], [11], [12]. Enjeksiyon malzemesi özelinde yürütülmüş çalışmalarda genellikle hidrolik kireç esaslı sistemlere ait farklı parametrelerin taze ve sertleşmiş hal özellikleri üzerindeki etkisine odaklanmıştır. Bu çalışmalar incelendiğinde, birçoğunda inorganik kökenli kimyasal katkıların

kullanıldığı görülmüştür [13], [14], [15], [16], [17]. Bunlara ek olarak, puzolanların etkisinin incelendiği çalışmalar da mevcuttur [11], [12], [18], [19], [20].

Diğer yandan, birçok yayında ve antik kaynakta, kireç esaslı harçların performansının iyileştirilmesi için kullanılan organik katkılara da vurgu yapılmaktadır. Bu katkılar hayvansal ya da bitkisel kökenli protein, karbonhidrat ya da yağ esaslı maddeler olabilmektedir [21], [22], [23], [24], [25], [26], [27]. Literatür çalışmaları incelendiğinde söz konusu organik katkıların genellikle harçlarda kullanıldığı, buna karşın enjeksiyon malzemesinde organik katkı etkisinin incelendiği çok kısıtlı sayıda çalışma olduğu görülmektedir. Antik çağlarda katkı olarak organik madde kullanıldığına dair birçok çalışma yapıldığı göz önünde bulundurulduğunda onarım için kullanılan malzemelerde de bu katkıların kullanılması oldukça değerli bir bakış açısı kazanılmasını sağlayacaktır.

1.2 Tezin Amacı

Literatür çalışması sonucunda enjeksiyon malzemelerinde genellikle inorganik kökenli katkıların kullanıldığı görülmüş, organik kökenli katkı içeren enjeksiyon malzemelerini konu alan çalışmaların sayısının ise oldukça kısıtlı olduğu belirlenmiştir. Bu doğrultuda, bu tez kapsamında halihazırda hayvan yemi olarak kullanılmakta olan kan ununun bazı özelliklerinin iyileştirilmesi sonrası enjeksiyon malzemelerinde katkı olarak kullanımının taze ve sertleşmiş haldeki özelliklere etkisi incelenecektir. Böylelikle atık olarak nitelendirilen sıvı kan kullanılarak üretilen bir ürünün ikincil ürün olarak kullanım potansiyeli değerlendirilmiş olacak, ayrıca elde edilen ürün ile tarihi yapılarda onarım konusuna yenilikçi bir bakış açısı geliştirmiş olacaktır. Bu kapsamda geliştirilecek enjeksiyon malzemesi karışımlarının;

- Taze halde akışkanlık, penetrasyon, hacim sabitliği, su tutma, priz süresi gibi taze hal özelliklerinin ve
- Sertleşmiş halde ise fiziksel, mekanik, iç yapı ve durabilite özelliklerinin incelenmesi amaçlanmaktadır.

1.3 Hipotez

Bu tez çalışmasında tarihi yapıların onarımında kullanılan enjeksiyon malzemelerine katkı olarak eklenecek olan kan unu katkısının hidrofobiklik etkisi oluşturması beklenmektedir. Bu özelliğin, stabilizasyon ajanı kullanımıyla daha başarılı hale getirileceği ve iyileştirilmiş kan unu katkılı enjeksiyon malzemesi serilerinin taze haldeki sınır şartları sağlamasına yardımcı olacağı düşünülmektedir. Aynı zamanda pratikte efektif bir onarım gerçekleştirilmesi konusunda sertleşmiş hal özelliklerinin de tatmin edici sonuçlar vermesi beklenmektedir. Diğer yandan bu çalışmanın, özgün malzeme özelliklerinin korunması noktasında onarımda organik madde kullanımına ışık tutacak özgün bir çalışma olması ve bu alanda atıkların değerlendirilmesi açısından da öncü olması beklenmektedir.

2
TARİHİ YAPILARA GENEL BAKIŞ

Kültürel miras, bir toplumun geçmişini yansıtan maddi ve manevi değerler bütünü olup, toplumun kimliğini ve benzersizliğini ortaya koyan, değerli ve korunması gereken bir varlıktır. Bu sebeple, toplumun kimliğinin ve kültürünün devamı için kültürel mirasın korunması büyük önem taşımaktadır. UNESCO tarafından "Kültürel miras, sembolik, tarihi, sanatsal, estetik, etnolojik veya antropolojik, bilimsel ve sosyal önem dahil olmak üzere çeşitli değerlere sahip eserleri, anıtları, bir grup bina ve alanı, müzeleri içerir." tanımıyla kültürel mirasın kapsamı belirlenmiştir [28]. Bu tanıma göre tarihi yapılar, inşa edildikleri dönemin mimari ve estetik özelliklerini yansıtan, özellikle ülkemizde kültürel mirasın çok önemli bir parçası olarak görülen varlıklardır.

Bazı kaynaklarda tarihi yapı, "İlk bakışta büyük bir hayranlık ve kendisini inşa eden insan ve toplum hakkında merak uyandıran, mimari, estetik, tarihi, arkeolojik, ekonomik, sosyal, spiritüel, sembolik ve hatta politik değerler taşıyan, kültürel mirasın bir parçası" olarak tanımlanmakta olup, yapının 'tarihi' olarak kabul görebilmesi için 100 yıl boyunca çevresel her türlü etkiye karşı ayakta kalmış olması gerektiği de belirtilmektedir [1]. Geçmişle bu denli kuvvetli bir bağı olan bina, köprü, cami, kale gibi yapıların uzun yıllar boyunca da varlığını sürdürerek kültürel mirasın nesilden nesle aktarılmasında rol sahibi olabilmesi için bu yapıların korunması büyük bir önem taşımaktadır.

2.1 Tarihi Yapılarda Kullanılan Malzemeler

Tarihi yapılar, her biri kendine özgü mekanik, fiziksel ve durabilite özelliklerine sahip çok çeşitli malzemeler kullanılarak inşa edilmiştir. Ülkemizdeki tarihi yapı stoğunun çok büyük bir kısmı yığma yapı adı verilen; taşıyıcı sisteminde yığma birim olarak en çok doğal taş, tuğla, mermer gibi malzemeler kullanılan ve bu birimlerin bir araya getirilmesinde bağlayıcı olarak genellikle kireç esaslı

malzemelerin tercih edildiği sistemlerden oluşmaktadır [29], [30]. Collepardi vd. (1990), çimentonun yaygınlaşmasından önce inşa edilen yapıların tarihi yapı olarak adlandırılabileceğini belirtmektedir [31]. Buna paralel olarak Portland çimentosu modern yapılarda en çok tercih edilen bağlayıcı olmasına rağmen, tarihi yapıların inşasında kullanılmadığı gibi restorasyonunda kullanılması da yapıya daha fazla zarar verme potansiyelinden ötürü tercih edilmemektedir [32].

2.1.1 Tuğla

Yapılarda yığma birim olarak doğal taş kullanımı antik çağlarda oldukça yaygın olmasına rağmen, kullanıma hazır hale getirilmesinin oldukça zor, ağırlığının da fazla olmasından dolayı tuğla kullanımına kıyasla günümüzde çok yaygın değildir. Üretiminin ve taşınmasının kolay olması ve bölgesel şartların da etkisiyle tuğla, tarihi yapılarda en çok rastlanan yığma birimdir. Anadolu'daki yapılarda tuğla kullanımı MÖ 2000'lerde inşa edilen Ur Zigguratı'na dayanmaktadır [33], [34]. Zamanla, farklı medeniyetlerin inşa ettikleri yapılarda da taşıyıcı eleman olarak kullanılmıştır. Tuğla şekillendirme yöntem ve kalıpları oldukça geniş bir yelpazeye sahip olduğundan tuğlaların şekilleri, yapıldıkları dönem hakkında bilgi verebilmektedir.

Tuğla, çeşitli mineraller içeren killi toprağın öncelikle boyut ve içerik olarak uygun hale getirilmesi, ardından suyla karıştırılıp ezilerek plastikleştirilmesi ve farklı yöntemlerle kalıplarda kurutulmasıyla şekillendirilir. Bu haldeki malzeme "kerpiç" olarak adlandırılmakta olup yalnızca güneşte kurutmayla şekillendirildiğinden çevresel etkilere karşı dayanıklılığı oldukça düşüktür. Kurutulmuş hamur daha sonra ortalama 800-1000°C sıcaklıkta pişirilerek tuğla olarak kullanıma hazır hale gelmektedir [35]. Elde edilen bu malzemenin fiziksel ve mekanik özellikleri kullanılan killi toprağın mineral içeriğine, tuğlanın üretim tekniğine, pişirme sıcaklığına ve şekline bağlıdır. Uygun yöntemlerle üretildiğinde tuğla; ısı yalıtımı, kolay uygulanabilirlik, mekanik özellik ve durabilite açısından oldukça başarılı performans gösteren bir malzemedir [36], [37]. Tuğlanın hammaddesi olan ve yapısında kuartz ve feldspat gibi kristal yapılar içeren kil puzolanik özellik taşımamasına rağmen yüksek sıcaklıklarda pişirme sonucunda yapısında bulunan silikatların kristal yapıyı kaybedip amorf yapı kazanmasıyla tuğla puzolanik özellik kazanır [38], [39], [40]. Pişirme sıcaklığı tuğlanın puzolanik aktivitesi üzerinde

etkili olup en yüksek puzolanik aktivite için pişirme işleminin 850°C sıcaklıkta gerçekleştirilmesi gerektiği belirtilmektedir [38].

2.1.2 Harç

Tarihi yığma yapılarda yığma birimleri bir arada tutmaya yarayan ve bağlayıcı, su ve agregadan oluşan karışıma "harç" adı verilmektedir. En ilkel yapılarda çamur harçları kullanılmış, daha sonra harçlarda bağlayıcı olarak alçı ve kireç kullanımı yaygınlaşmıştır. İlk çağlarda, ateş yakılan kalker kayalarda yüksek sıcaklıklara ulaşılamaması sebebiyle düşük performansa sahip bir malzeme olarak elde edilen kireç, beyaz badana malzemesi olarak kullanılmıştır. 1400'lü yıllarda ise düşey fırınlarda endüstriyel üretimi başlamış ve yüksek nitelikli yapı malzemesi olarak kullanılmaya başlamıştır. Harçlarda kireç kullanımı yaklaşık 3000 yıllık bir süreç boyunca çimentonun keşfedilip yaygınlaşmasına dek devam etmiştir. Bu süreçte kireç kullanımının yaygınlığı, ham maddesinin kolaylıkla ulaşılabilir olması; mekanik, fiziksel ve durabilite özelliklerinin oldukça başarılı olmasından kaynaklanmıştır.

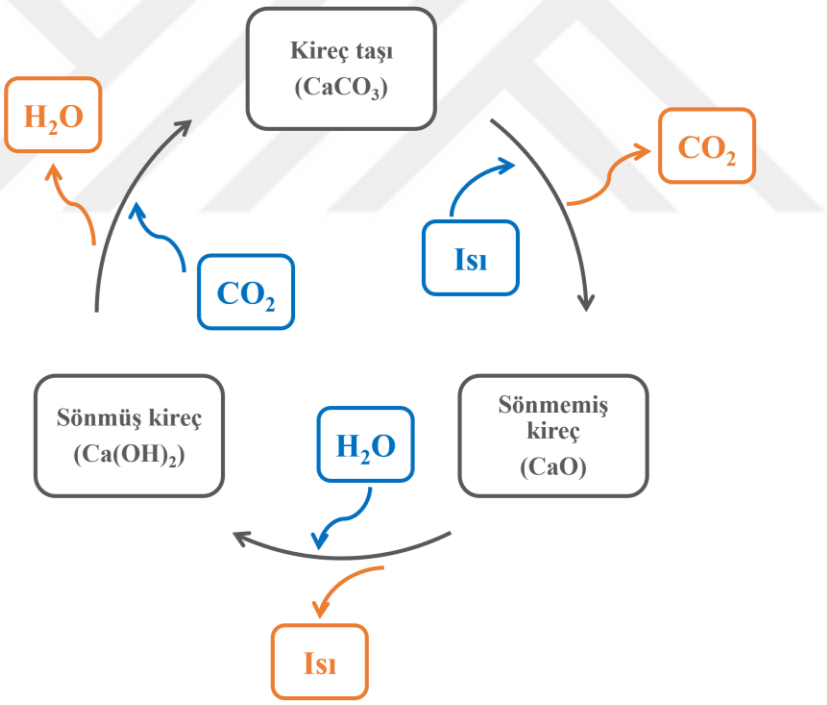
Çimentonun yaygınlaşmasından sonra kireç, yapısal elemanlarda bağlayıcı olarak kullanılmak yerine genellikle tarihi yapıların restorasyonunda özgün malzeme özelliklerini korumak amacıyla tercih edilmiştir.

Tarihi yapılarda özgün malzemeler genellikle çok yüksek dayanım ve fiziksel, mekanik ve yapısal açıdan yüksek stabilite özellikleri göstermemektedirler. Bu sebeple çimento gibi yüksek dayanım, sertlik ve geçirimsizlik gibi özelliklere sahip bir malzemenin tarihi yapılarda onarım malzemesi olarak kullanılması yapıda çok daha ciddi hasarlara sebebiyet vermektedir [9], [41], [42]. Kireç esaslı yapı malzemelerinin sertleşmesi ve priz alması çimento esaslı olanlara kıyasla çok daha uzun sürmekte, aynı zamanda bu iki bağlayıcının karışımdaki su ihtiyaçları da birbirlerinden oldukça farklılık göstermektedir. Bu durum kireç ve çimento kullanılarak hazırlanan malzemelerin oldukça farklı özelliklere sahip olabilme potansiyelini ortaya koymaktadır [43], [44]. Özellikle kirecin suda çözünebilir tuzlar taşımıyor olması, donma çözünme etkilerine karşı daha dayanıklı olması ve buhar geçirimsizliğinin düşük olması da tarihi yapıların onarımında tercih edilme sebeplerindendir [42], [45]. Kirecin bir diğer önemli özelliği de karbon dioksit varlığında kalsiyum karbonat oluşumuna imkân sağlayarak kendi kendini

iyileştirme potansiyeli göstermesidir. Bu doğrultuda literatürde birçok çalışmada tarihi yapıların onarımı için mekanik, yapısal ve kimyasal özellikler bakımından en uygun bağlayıcının kireç olduğu belirtilmektedir [9], [46], [47].

2.1.2.1 Kireç

Kireç oluşumu öncelikle kireç taşının ($CaCO_3$) yaklaşık 900°C seviyelerinde yüksek sıcaklıklara maruz kalarak yapısından karbon dioksitin (CO_2) ayrılması ile başlar. İlk aşamada oluşan ürün olan sönmemiş kirecin (CaO) su ile ekzotermik tepkimesi sonucunda açığa çıkan ürüne "sönmüş kireç" [$(Ca(OH)_2$] adı verilir. Sönmemiş kireç oldukça kararsız bir yapıdır ve sönmesi için ortamın %15 bağıl neme sahip olması yeterlidir [48], [49]. Portlandit olarak da adlandırılan sönmüş kireç ise havadaki CO_2 ile tepkimeye girerek (karbonatlaşarak) yeniden kireç taşı oluşturma eğilimindedir. Bu döngü kireç döngüsü olarak adlandırılmaktadır (Şekil 2.1)

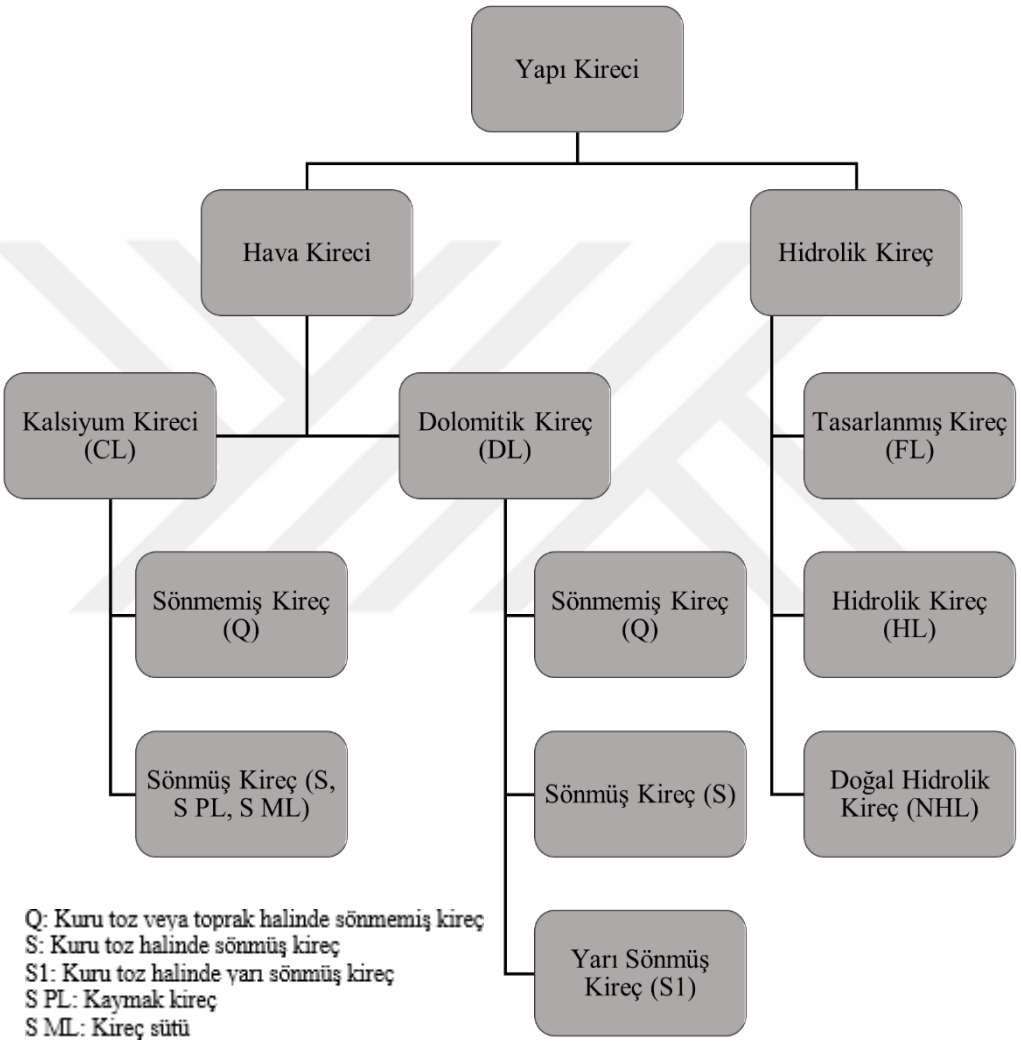


Şekil 2.1 Kireç döngüsü

Şekil 2.1'de verilen basit kireç döngüsünün sonucunda açığa çıkan ve hidrolik özellik taşımayan sönmüş kireç "hava kireci" olarak bilinmektedir. Hava kirecinin sertleşmesi ve dayanım kazanması için yapısındaki $Ca(OH)_2$'nin havadaki CO_2 ile karbonatlaşma reaksiyonuna girmesi gerekmektedir. Silis ve alümia içeren kireç taşlarının daha kompleks bir döngü sonucunda oluşturdukları sönmüş kireç ise

“doğal hidrolik kireç” olarak adlandırılmakta olup, bu tip kireç sertleşmek ve dayanım kazanmak için yalnızca CO_2 varlığına ihtiyaç duymayıp su/nem varlığında da sertleşmektedir. Bu reaksiyon ise hidratasyon reaksiyonu olarak adlandırılmaktadır.

Yapılarda kullanılmakta olan kireçlerin TS EN 459-1 standardına göre sınıflandırması Şekil 2.2’de verildiği gibidir [50].



Şekil 2.2 Yapı kireci sınıflandırılması [50]

- **Hava Kireci**

Hava kireci, safsızlık içermeyen kireç taşının ısıtılmasıyla elde edilen kireçtir. TS EN 459-1 standardına göre sönmemiş kireç, kendisini oluşturan kireç taşının içeriğinde kalsiyum ya da magnezyum bulunmasına göre yapısında esas olarak CaO

veya MgO içermektedir. Bu tip kireçler sırasıyla "kalsiyum kireci" ya da "dolomitik kireç" olarak adlandırılmaktadır. Sönmemiş kireç (CaO, MgO), daha sonra su ile reaksiyona girerek sönmüş kireci, yani hava kirecini [$Ca(OH)_2$, $Mg(OH)_2$] oluşturmaktadır. Hava kireci, havadaki CO_2 ile reaksiyona girerek kireç taşı oluşturarak sertleşmekte ve bu reaksiyon karbonatlaşma olarak adlandırılmaktadır.

TS EN 459-1 standardında hava kirecinin hem sönmüş hem de sönmemiş formda bulunabileceği belirtilmiştir. Sönmemiş kireç (Q) "Esas olarak, oksit biçiminde olan ve su ile temasında reaksiyona girerek ısı açığa çıkaran (ekzotermik) havada sertleşen kireç" olarak tanımlanırken, sönmüş kireç (S, S PL veya S ML) "Esas olarak hidroksit biçiminde olan ve sönmemiş kirecin kontrollü olarak söndürülmesi sonucu oluşan havada sertleşen kireç" olarak tanımlanmaktadır [50].

- **Hidrolik Kireç**

Hidrolik özelliklere sahip kireçlerde dayanım kazanma mekanizması hava kirecinden farklı olarak hem karbonatlaşma hem de hidratasyon reaksiyonlarıyla oluşmaktadır. Dolayısıyla hidrolik kireç esaslı malzemeler hem suda hem de havada sertleşmekte ve dayanım kazanmaktadırlar.

Hidrolik kireç, hava kirecine kıyasla daha yüksek erken dayanım, daha hızlı priz alma, daha iyi su geçirimsizlik performansı özelliklerine sahiptir [9]. Bu nedenle, tarihi yapılarda onarım amacıyla kullanılması sıklıkla önerilmektedir [51]. TS EN 459-1 standardına göre "hidrolik özelliklere sahip kireç" olarak adlandırılan 3 tip kireç vardır [50].

- ❖ Hidrolik Kireç (HL): Kirece çimento, yüksek fırın cürufu, uçucu kül gibi malzemelerin eklenmesiyle elde edilen bağlayıcıdır. Hidrolik kirecin dayanım kazanma mekanizması, suyla girdiği hidratasyon tepkimesidir. Karbonatlaşma reaksiyonu ise hidrolik kirecin sertleşmesine katkıda bulunmaktadır [50].
- ❖ Tasarlanmış Kireç (FL): Hava kireci ya da hidrolik kireçten oluşan ve ek olarak hidrolik ya da puzolanik özellik taşıyan malzemelerin eklenmesiyle elde edilen kirece "tasarlanmış kireç" adı verilmektedir. Bu tip kireçlerde, esas dayanım kazandıran bileşen karbonatlaşma sonucunda oluşan kalsiyum karbonattır [50]. Tasarlanmış kireç, hidrolik kireç ile tamamen aynı içeriğe

sahip olabilmektedir, aralarındaki tek fark tasarlanmış kirecin içeriğinin üretici tarafından belirlenmesidir.

- ❖ Doğal Hidrolik Kireç (NHL): Doğal hidrolik kireç, bir miktar silis veya kil içeren kireç taşının 900-1250°C sıcaklıkta pişirilmesi, öğütülmesi, söndürülmesi ve toz haline getirilmesi sonucunda elde edilmektedir [50].

Doğal hidrolik kirecin hammaddesi olan kireç taşının yapısındaki SiO_2 ve Al_2O_3 safsızlıkları sebebiyle nihai ürün olan sönmüş kirecin yapısında $Ca(OH)_2$'e ek olarak silikat ve alüminat fazları da oluşur. Doğal hidrolik kirecin pişirilmesi esnasında pişirme sıcaklığının 1200°C civarında olması durumunda açığa çıkan ana silikat fazı belit (C_2S) olup, $Ca(OH)_2$ (portlandit) ve bir miktar C_2AS (gehlenit) fazı da görülmektedir [51], [52], [53], [54]. Bunlara ek olarak C_3S, C_3A ve C_4AF fazları da pişirme sıcaklığına bağlı olarak ortaya çıkabilecek diğer bileşenlerdir [55]. Bu fazların varlığı, doğal hidrolik kirecin priz alma, sertleşme ve dayanım kazanmasında, karbonatlaşma reaksiyonu ile birlikte hidratasyon reaksiyonunun da gerçekleşmesini sağlamaktadır [9], [56].

Hidratasyon reaksiyonu, yapısında kalsiyum silikat ve/veya kalsiyum aluminat fazları içeren doğal hidrolik kireç ve çimento gibi hidrolik bağlayıcı olarak adlandırılan bağlayıcıların su varlığında priz almasını, sertleşmesini ve dayanım kazanmasını sağlayan reaksiyondur [57].

Doğal hidrolik kirecin pişirilmesi esnasında açığa çıkan kalsiyum silikat ve kalsiyum alüminat fazları olan C_2S, C_3S ve C_3A'nın hidratasyon reaksiyonları Denklem 2.1'de verildiği gibidir. Ortamdaki C_2S'in hidratasyonunun tamamlanması aylar sürerken C_3S ve C_3A fazları çok daha hızlı bir şekilde hidrate olmaktadır. Hidratasyon reaksiyonunun hızı aynı zamanda su/bağlayıcı oranı ile kür koşullarından etkilenmektedir. Bu bileşenlerin suyla tepkimesi sonucunda ise hem kristal hem de amorf yapılı fazlar oluşmaktadır. Bu fazlardan bazıları dayanım kazandıran ve suda çözünmeyen C-S-H ve C-A-H fazlarıdır [57].

$$\begin{aligned} 2\,(2CaO \cdot SiO_2) + 4H_2O &\rightarrow 3CaO \cdot 2SiO_2 \cdot 3H_2O + Ca(OH)_2 \\ 2\,(3CaO \cdot SiO_2) + 6H_2O &\rightarrow 3CaO \cdot 2SiO_2 \cdot 3H_2O + 3Ca(OH)_2 \\ 3CaO \cdot Al_2O_3 + 6H_2O &\rightarrow 3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 6H_2O \end{aligned} \qquad (2.1)$$

Karbonatlaşma reaksiyonu ise esas olarak atmosferdeki CO_2 ile doğal hidrolik kirecin yapısındaki $Ca(OH)_2$'nin reaksiyona girerek $CaCO_3$ oluşturmasıdır. Hava kireci esaslı harçlarda karbonatlaşma reaksiyonu harcın priz almasını, sertleşmesini ve dayanım kazanmasını sağlayan esas reaksiyonken doğal hidrolik kireç esaslı harçlarda sertleşmiş hal özelliklerini etkileyen ikincil reaksiyondur [57].

Karbonatlaşma reaksiyonu Denklem 2.2'de verilen reaksiyon serisine göre gerçekleşmektedir. Bu reaksiyon serisine göre karbonatlaşma reaksiyonu boşluk suyunda alkaliniteyi sağlayan $Ca(OH)_2$'nin suda çözünmesi ve boşluklara difüze olan CO_2'nin su ile reaksiyonu sonrasında karbonik asit (H_2CO_3) oluşması aşamaları ile başlamaktadır. H_2CO_3, iyonlarına ayrışarak karbonat iyonunu açığa çıkarmakta ve sonrasında bu iyonun, suda iyonlarına ayrışan bir diğer bileşik olan $Ca(OH)_2$'den gelen Ca^{+2} iyonu ile reaksiyona girmesi sonucunda kalsiyum karbonat ($CaCO_3$) kristalleri oluşmaktadır. Böylece boşluk suyunun pH seviyesinin yaklaşık 13 civarından 9 seviyelerine kadar azaldığı bilinmektedir [57].

$$\begin{gathered} Ca(OH)_2 \leftrightarrow Ca^{+2} + 2OH^- \\ CO_2 + H_2O \leftrightarrow H_2CO_3 \\ H_2CO_3 \leftrightarrow HCO_3^- + H^+ \\ HCO_3^- \leftrightarrow CO_3^{-2} + H^+ \\ {Ca^{+2}}_{suda} + {CO_3^{-2}}_{suda} \leftrightarrow CaCO_3 \end{gathered} \tag{2.2}$$

Karbonatlaşma reaksiyonu ile $CaCO_3$ oluşumu üzerinde etkili olan en önemli parametrelerden biri matristeki porların yapısı ve nem içerikleridir [22], [57]. Kireç esaslı sistemlerde makro boyuttaki boşlukların fazla olması sebebiyle toplam porozite çimento esaslı sistemlere kıyasla daha fazladır. Böylelikle kireç esaslı matrislerde CO_2 difüzyonu çimento esaslı sistemlere kıyasla çok daha sorunsuz gerçekleşmekte ve böylelikle porların nem içeriği karbonatlaşma reaksiyonunda daha belirleyici bir faktör haline gelmektedir [56]. Porların suya doygun olması CO_2 difüzyonunu imkânsız hale getirmekte, yetersiz nem içeriğine sahip olması ise CO_2'nin suda iyonlarına ayrışma oranını düşürmektedir. Bu sebeple %40 ile %80 arasındaki bağıl nem ile 20°C sıcaklığın kireç esaslı sistemlerin karbonatlaşması için uygun ortam koşulu olduğu belirtilmektedir [56], [57], [58]. Karbonatlaşma reaksiyonunun gerçekleşmesi için gerekli CO_2 difüzyonu erken yaşta çok hızlı

olmasına rağmen yüzeye yakın bölgelerde gerçekleşen reaksiyon sonucunda açığa çıkan $CaCO_3$'ın geçirimliliği azaltması, CO_2 difüzyon hızının ve dolayısıyla reaksiyon hızının zamanla düşmesine sebep olmaktadır [56].

$Ca(OH)_2$'nin karbonatlaşması sonucu $CaCO_3$, reaksiyon şartlarına bağlı olarak kalsit, aragonit ya da vaterit olmak üzere 3 adet kristal, amorf kalsiyum karbonat olmak üzere 1 adet amorf polimorf şeklinde oluşabilmektedir. Bu polimorflardan kalsit oda sıcaklığı ve atmosfer basıncı altında en stabil faz olup, diğer fazlar kalsite kıyasla daha az stabildir ve her biri sonuç olarak kalsite dönüşmektedir [59], [60], [61].

Doğal hidrolik kireç esaslı sistemlerde hidratasyon reaksiyonu sonucunda açığa çıkan C-S-H jellerinin kazandırdığı dayanım oranı, karbonatlaşma reaksiyonu sonucunda açığa çıkan $Ca(CO)_3$'ün kazandırdığı dayanım oranına kıyasla oldukça fazladır. Uygun kür koşullarının sağlanması ile doğal hidrolik kirecin erken yaşlarda hidratasyon reaksiyonunun etkisiyle nihai dayanımının yaklaşık olarak yarısını kazanması beklenmektedir. Orta yaşlarda, hidratasyon reaksiyonuna giren silikat ve aluminatların ortamda tükenmesinin etkisiyle dayanım kazanma hızı yavaşlamakta fakat karbonatlaşma reaksiyonu çok uzun bir süre devam etmektedir. 12 ay sonucunda ise karbonatlaşma seviyesinin artması ve C_2S fazının hidratasyonu ile dayanım nihai seviyesine oldukça yaklaşmış olur [56], [62].

TS EN 459-1 standardında doğal hidrolik kirecin 28 günlük basınç dayanımı esas alınarak yapılan sınıflandırma Tablo 2.1'de verilmiştir.

Tablo 2.1 Doğal hidrolik kireç sınıfları [50]

Doğal Hidrolik Kireç Sınıfı	**Kütlece Serbest Kireç (%)**	**Basınç Dayanımı (MPa)**	
		7 Günlük	**28 Günlük**
NHL 2	≥35	-	$7 \geq f_c \geq 2$
NHL 3,5	≥25	-	$10 \geq f_c \geq 3,5$
NHL 5	≥15	≥2	$15 \geq f_c \geq 5$

Hem hidrolik kireç hem de hava kireci, çimentoya kıyasla tarihi yapılarda onarım amacıyla kullanılmaya daha uygun olmalarına rağmen doğal hidrolik kirecin erken dayanımının daha yüksek olması ve daha hızlı priz alması gibi sebeplerden dolayı doğal hidrolik kireç yapısal onarım için çok daha uygun bir malzeme olarak

bilinmektedir [63], [64]. Ayrıca, literatürde hiçbir zaman %100 karbonatlaşma seviyesine ulaşılamayacağı ve karbonatlaşma seviyesinin %80-90'a kadar çıkabileceği kabul edilmektedir [65], [66]. Bu sebeple yalnızca karbonatlaşarak dayanım kazanan hava kirecinin kullanılmasındaki en büyük dezavantaj, kullanıldığı malzemelerde hava ile temas edebilen yüzeylere uygulanma zorunluluğudur. Literatürde hava kirecinin puzolan katkısıyla kullanılması gerektiği belirtilmektedir [7].

Diğer yandan doğal hidrolik kirecin su geçirimsizliğinin düşük olması bazı çevresel koşulların etkisi altında başarılı bir performans sergileyememesine neden olmaktadır [9]. Bunun yanında yapının maruz kaldığı çevresel koşullara göre de doğal hidrolik kireç ile hazırlanan onarım malzemelerinin bazı özelliklerinin geliştirilmesi gerekebilmektedir. Bu doğrultuda doğal hidrolik kireç esaslı sistemlerin özellikleri özgün malzeme özelliklerinin korunması hususu göz önünde bulundurularak organik/inorganik malzeme katkısıyla iyileştirilmeye çalışılmaktadır.

2.1.3 Organik ve İnorganik Kökenli Katkılar

Eski çağlardan beri özellikle yapılarda kullanılan harçların çevresel etkilere karşı dayanıklılığının geliştirilmesi amacıyla birçok katkı maddesi kullanılmıştır. Bu maddeler endüstrileşme döneminden önce hayvanlar ve bitkilerden elde edilen doğal organik katkılarken endüstrileşme döneminden sonra kompleks, inorganik kökenli kimyasal katkılar kullanılmıştır [67]. Literatürde kireç esaslı sistemlerin özelliklerinin iyileştirilmesi için hem organik hem de inorganik kökenli katkılar kullanılarak birçok çalışma yapılmıştır. Akışkanlaştırıcı, hava sürükleyici gibi çimento esaslı sistemler için ticarileşmiş kimyasal katkıların kireç esaslı sistemlerde kullanılması sonucunda fiziksel, mekanik ve durabilite özelliklerinde iyileşmeler tespit edildiği raporlanmıştır [14], [68], [69], [70]. Buna karşın, özgün malzeme özelliklerinin korunması noktasında, inorganik kökenli katkıların onarım malzemelerinde kullanılması, bu katkıların yapısındaki kimyasalların yapıda hâlihazırda bulunan organik malzemelerle etkileşime girerek ilerleyen yaşlarda yapının daha ciddi hasarlar almasına ve tarihi dokunun bozulmasına sebep olabileceğinden ötürü tercih edilmemesi gerektiği belirtilmektedir [71], [72], [73].

Doğal organik katkılar ise, kullanıldıkları bölgede kolayca elde edilebilen ve bölgenin iklim şartlarından kaynaklı olarak yapının maruz kalacağı çevresel etkilere karşı yapıyı daha dayanıklı hale getirebilecek geleneksel malzemeler seçilmiştir. Literatürde genellikle kireç esaslı sistemlerin işlenebilirlik, kuruma rötresi, durabilite ve dayanım özelliklerini geliştirmek için organik malzeme kullanımı konu alınmaktadır [22], [74], [75], [76]. Kullanılan malzemeler, bitkisel yağlar ve pirinç kabuğu gibi organik malzemelerden elde edilen yan ürünler olabileceği gibi hayvan kanı, yumurta beyazı, süt gibi protein kaynağı maddeler de olabilmektedir [77].

Antik yapılarda sıklıkla kullanılan organik katkıları genel olarak yağlar, karbonhidratlar ve proteinler olmak üzere 3'e ayırmak mümkündür [78]. Bu alanda yapılan çalışmalarda, harçlarda kullanılan bitki ya da hayvan kökenli yağların harcın işlenebilirliğini arttırdığı ve hidrofobik özellik göstermesini sağladığı, karbonhidratların ise rötreyi azaltıcı etkisi olan nemli bir ortam sağladığı belirtilmektedir [79]. Diğer yandan bu bileşenlerin hava sürükleme, hidrofobiklik, işlenebilirlik, geçirimsizlik gibi özelliklere katkıda bulunduğu, harcın yapışma kapasitesini arttırdığı ve çatlakların azalmasını sağladığı bilinmektedir [80], [81], [82], [83], [84], [85].

Literatürdeki bazı çalışmalarda antik yapılardan alınan harç numunelerinin içerikleri incelenmiştir. Zhao vd. [77] tarafından yürütülen bir çalışmada Çin'de bulunan farklı tarihi duvar yapılarından alınan numuneler incelenmiş ve glutenli pirinç, tung yağı ve domuz kanı bileşenlerine rastlanmıştır. Çalışmada bu katkıların kireç harcının özellikleri üzerindeki etkisinin belirlenmesi amacıyla üretilen katkılı kireç numunelerinde mekanik ve fiziksel özelliklerin iyileştiği görülmüştür. Li vd. [86], Çin'de bulunan 159 antik yapıdan aldıkları 378 harç numunesi üzerinde yaptıkları deneyler sonucunda 96 yapıdan aldıkları 219 numunede nişasta, yağ, protein, şeker ve kan gibi organik madde içeriklerine rastlamışlardır. Antik yapılarda bu denli yoğun kullanılan organik katkıların, kireç harçlarının fiziksel, mekanik ve durabilite özelliklerine etkisi de çalışmalara sıklıkla konu olmuştur [21], [22], [23], [24], [87], [88], [89], [90]. Süt, yumurta beyazı ve hayvan kanı proteinlerinin kireç harçları üzerindeki etkisini inceleyen Zhang vd. [91], kaynağından bağımsız olarak protein katkısının harcın kurumasını, priz almasını ve karbonatlaşmasını yavaşlattığı sonucuna ulaşmıştır. Benzer şekilde protein

katkısının harcın işlenebilirliğini arttırdığı, dayanımını düşürdüğü, su tutma kapasitesini ve geçirimsizliğini arttırdığı ve donma-çözünme etkisine karşı daha dayanıklı hale getirdiği bilinmektedir [22], [23], [87], [90], [92], [93], [94], [95].

Antik yapılarda kullanılan harçların performansının iyileştirilmesi amacıyla protein katkısı olarak hayvan kanı kullanımının oldukça yaygın olduğu bilinmektedir. Hayvan kanının yapılarda katkı olarak kullanımına Avrupa ve Asya kökenli birçok antik kaynakta rastlanmaktadır. Bazı kaynaklarda, MÖ 200'lü yıllarda Çin'de inşa edilen Xianyang Sarayı'nın temellerinde bazı kan proteinlerine rastlandığı belirtilmiştir [96], [97]. Aynı zamanda Çin'de yer alan antik duvar ve konut yapılarının çoğunda kan kullanıldığı da belirtilmektedir [5]. Diğer yandan bazı Fransız ve İtalyan kaynaklarında, kireç-puzolan harçlarında kullanılan kan katkısının harçlara su geçirimsizlik özelliği kazandırdığı ve nihai ürünün sıva olarak kullanıldığı belirtilmektedir [98], [99], [100], [101]. İngiliz kaynaklarında ise kan katkılı kireç esaslı karışımların güçlü sıvama ve kaplama özelliklerine sahip oldukları belirtilmiştir [102]. Genel anlamda, antik literatürde harçlarda kan katkısına sıklıkla yer verilmiş ve kan katkısının harçlara hızlı priz [98], [103] , su geçirimsizlik [107], [108], yapışma [104], [105], yangına dayanıklılık [106], [107], sertlik [108] ve dona dayanıklılık [109] özellikleri kazandırdığı belirtilmiştir [26].

Antik yapılarda kullanımı yaygın olan ve antik kaynaklarda harca kazandırdığı özellikler hakkında oldukça geniş bilgiler bulunan hayvan kanı katkısının kireç harcına kazandırdığı mekanik, fiziksel, durabilite ve iç yapı özellikleri üzerine son dönemde de bazı çalışmalar yürütülmüştür [5]. Bu çalışmalardan bazılarında doğrudan antik kaynaklarda verilen reçeteler kullanılarak üretilen karışımların özellikleri incelenmiştir [26], [77]. Fang vd. [93], yürüttükleri çalışmada sıvı haldeki çeşitli hayvan kanlarının, çeşitli karıştırma metotları ve inorganik malzemeler ile birlikteliğinin kireç harçlarının mekanik ve fiziksel özelliklerine etkisini incelemişlerdir. Bu çalışma sonucunda kan katkısının harçlara hidrofobik özellik kattığı ve su geçirimsizliğine katkıda bulunduğu görülmüştür. Zhang vd. (2019), kuru kan katkılı kireç harçlarının özelliklerini iç yapı analizleri ile açıklamış, elde ettikleri bulgulara göre kan katkısının karbonatlaşmayı yavaşlattığını ve amorf kalsiyum karbonat oluşumunu tetiklediğini tespit etmişlerdir [110]. Zhang vd. [94] tarafından yürütülen bir başka çalışmada ise sıvı kan katkılı kireç harçlarında farklı FT-IR analizi yöntemlerini kullanarak kan

proteinlerinin matrisin yüzeye en yakın bölgelerinde toplandığı görülmüştür. Aynı zamanda temas açısı ölçümlerinde, kan katkısının numunelere su geçirimsizlik özelliği kazandırdığı görülmüştür. Peng vd. [5] tarafından yürütülen çalışmada sıvı haldeki domuz kanının sönmemiş kireç harcının özellikleri üzerindeki etkisi araştırılırken iç yapı analizlerinden yararlanılmış ve sıvı kan katkısının erken yaşta mikro yapının daha hızlı oluşmasına katkı sağladığı sonucuna ulaşılmıştır. Dinç-Şengönül vd. [25] tarafından sıvı kan katkılı kireç harçlarının özelliklerinin incelendiği çalışmada ise, sıvı kan katkısının kılcal su emme katsayısını azalttığı, harçların donma-çözünme etkisine karşı direncini arttırdığı, eğilme ve basınç dayanımını düşürdüğü belirtilmiştir. Taze ve sertleşmiş halde birim hacim ağırlığın azaldığı ve kan katkısının çok yüksek miktarda boşluk oluşturduğu da görülmüştür.

Yüzer vd. [111], atık sıvı kan katkısının çimento esaslı harçlarda su geçirimsizlik performansını ticari su geçirimsizlik katkılarıyla karşılaştırmalı olarak incelemiş ve çalışma sonucunda %1 oranında sıvı kan katkısının ticari su geçirimsizlik katkılarına oldukça benzer kılcal su emme katsayısı ve dayanım sonuçları verdiğini, kan katkılı serilerde matriste oldukça düzgün şekilli küresel boşluklar oluştuğunu belirtmişlerdir. Farklı oranlarda sıvı kan katkısının çimento esaslı sistemler üzerindeki etkisini inceleyen Xu vd. [112] ise çalışmalarında artan sıvı kan oranı ile basınç dayanımının ve kılcal su emme katsayısının azaldığını; sıvı kan katkısının harca su itme özelliği kazandırdığını ve klor iyonlarının geçişi için bariyer görevi gördüğünü belirtmişlerdir. Jasiczak ve Zielinski [113], toz haline getirilmiş kan katkılı çimento harcının özelliklerini inceledikleri çalışmalarında; kan katkısının taze halde çimentonun priz süresini uzattığını ve birim hacim ağırlığı azalttığını; sertleşmiş halde ise eğilme ve basınç dayanımlarını ve sertleşmiş birim hacim ağırlığı azalttığını, rötreyi arttırdığını ve donma-çözünme etkisine karşı daha dayanıklı hale getirdiğini belirlemişlerdir.

Katkı malzemelerinin iyileştirdiği su geçirimsizlik özelliği, uzun yıllar boyu atmosferik etkilere maruz kalan tarihi yapıların onarımında oldukça kritik bir öneme sahiptir. Kullanılacak olan onarım malzemesinin hidrofobik özelliğe sahip olması sayesinde çevresel etkilerden kaynaklanan hasarların birçoğunun önüne geçilebileceği düşünülmektedir. Organik ve inorganik katkıların etkileri bütünsel olarak incelendiğinde, endüstrileşme döneminden sonra yaygınlaşan ve su geçirimsizlik gibi spesifik amaçlara göre özelleşen ya da farklı amaçlarla

kullanılmasına rağmen su geçirimsizlik özelliğine katkıda bulunan inorganik katkılar bulunmakta ve birçoğu kireç esaslı sistemlerde kullanılmaktadır. Izaguirre vd. [44], hidroksipropil metilselüloz ve guar zamkın viskozite düzenleyici ve su geçirimsizlik özelliklerini incelemiş ve su geçirimsizlik özelliğinin bu katkıların varlığında oldukça azaldığını raporlamışlardır. Buna rağmen, inorganik kökenli katkıların kullanımının yapılara zarar verme potansiyeli olduğundan, onarım işlerinde kullanılacak malzemelerde organik katkı kullanımı çok daha uygundur. Izaguirre vd. [114], çimento esaslı sistemler için ticarileşen yağ asidi esaslı sodyum oleat ve kalsiyum stearat esaslı iki anyonik yüzey aktif maddeyi hava kireci esaslı harçlarda su geçirimsizlik katkısı olarak kullanmışlardır. Elde ettikleri sonuçlara göre sodyum oleat katkısı, harcın kılcal su emme katsayısını azaltmış ve donma-çözünme etkisine karşı harcı daha dayanıklı hale getirmiştir. Diğer yandan, Gonzalez-Sanchez vd. [115] tarafından yürütülen çalışmada hava kireci esaslı enjeksiyon malzemesi karışımlarında polimerik akışkanlaştırıcı, su geçirimsizlik ajanı ve puzolanik malzeme katkısının etkisi incelenmiştir. Bu çalışmada da su geçirimsizlik katkısı olarak sodyum oleat kullanılmış, uygun oranlarda katkılandırılmış karışımın istenen özelliklere sahip olduğu raporlanmıştır. Gonzalez-Sanchez vd. [116] tarafından yürütülen başka bir çalışmada da sodyum oleat kullanılmış ve bu katkının hidrofobiklik sağladığı tespit edilmiştir. Ayrıca, birçok çalışmada, antik yapıların özgün malzeme incelemelerinde tespit edilen organik katkıların su geçirimsizlik özelliğine katkıda bulunduğu raporlanmıştır. Özellikle yağ ya da protein esaslı organik katkıların hidrofobikliğe katkıda bulunduğu tespit edilmiştir [24], [93], [95], [117].

3
TARİHİ YAPILARDA ONARIM

Uzun yıllar boyu varlığını sürdüren tarihi yapılar çeşitli etkiler sebebiyle birçok bozulma yaşamaktadır. Bu bozulmalar genellikle harç ve sıvalarda görülmekte olup, yapının taşıma gücünü ve servis ömrünü etkilemektedir. Tarihi yapılarda hasarlar; çevresel sebepler, yapının kendisinden kaynaklanan (içsel) sebepler veya insan kökenli sebeplerden kaynaklanabilmekle birlikte, sebebi ne olursa olsun yapıda oluşan hasarın mümkün olduğunca az müdahale ile giderilmesi oldukça önemli bir husustur [1]. Bununla beraber, yapıda hasara sebep olan etkinin kontrol altına alınarak yapıya daha büyük zararlar vermesinin önlenmesi de göz ardı edilmemesi gereken bir konudur. Kaynağı ve boyutu doğru olarak belirlenmemiş hasarlar yapıda daha ciddi hasarların oluşumuna yol açabilmektedir. Bu doğrultuda yapıda hasara neden olan etkenlerin belirlenmesi büyük önem taşımaktadır.

3.1 Tarihi Yapılarda Oluşan Hasarlar

Tarihi yapının bulunduğu ortam ile olan ilişkisi, ortam koşullarından doğrudan etkilenmesine sebebiyet vermektedir. Doğal afetler, atmosferik etkiler, bitkiler ve hayvanlar tarihi yapıların maruz kaldığı ve hasara sebebiyet veren çevresel etkilerden bazılarıdır. Doğal afetler, özellikle deprem kuşağı üzerinde bulunan ülkemizdeki tarihi yapılar için oldukça önemli bir risk faktörü olup, zaman içinde birçok yapı deprem etkisiyle yok olmuştur. Diğer yandan sel, yanardağ patlaması, heyelan gibi doğal afetlerin de tarihi yapılarda hasar oluşturma potansiyeli oldukça yüksek olabilmektedir. Ani ya da farklı sıcaklık değişimleri, yağışlar, yer altı suları, rüzgâr gibi atmosferik/iklimsel parametrelerin yapı üzerindeki hasar sebepleri ise atmosferik etkiler olarak bilinmektedir. Bu etkilerden en önemlileri sıcaklık, su ve güneş ışınlarından kaynaklanan hasarlardır [118]. Bunlara ek olarak ıslanma-kuruma ya da donma-çözünme gibi döngüsel etkiler de tarihi yapılarda hasar oluşumunda oldukça etkilidir.

Tarihi yapılara atmosferik etkilerle sızan sular ya da yer altı suları gerek taşıdıkları agresif iyonların etkisiyle gerekse yapı malzemesinin bünyesinde bulunabilecek bazı kimyasalların reaksiyon için ortam oluşturması sebebiyle hasar oluşumunda önemli ortaya çıkarmaktadırlar. Yapıya sızan su aynı zamanda bakteri üremesine sebep olabilmektedir. Diğer yandan nem varlığında yosun ve likenlerin, rüzgâr etkisiyle taşınabilecek tohumların yetişmesi ve büyüyerek çatlak oluşturması da yapıya zarar veren durumlar arasında sayılmaktadır. Donma-çözünme etkilerinde malzemenin boşluklarında bulunan suyun donması sonucunda hacminin artması ve bu durumun döngüsel olarak devamı da hasar oluşumunu tetikleyen sebeplerdendir. Sıcaklık değişimleri ise malzemelerde ve yapı elemanlarında boyut değişimlerine sebep olduklarından, birbirleriyle temas halindeki farklı fiziksel özelliklere ya da farklı sıcaklıklara sahip malzemelerin genleşme/büzülme hareketleri sonucunda hasar oluşumuna neden olabilmektedir.

Bunlarla birlikte, yapının kullanıldığı süreç boyunca hatalı kullanım, savaş, yangın gibi insan eliyle oluşan etkiler büyük hasarlara sebep olabilmektedir. Özellikle uzun yıllar boyunca ayakta kalmaları ve birçok savaşa tanıklık etmeleri dolayısıyla tarihi yapıların büyük hasarlar aldığı ve hatta savaşlar sırasında bazı yapıların yok olduğu bilinmektedir. Aynı zamanda ziyaretçiler ya da kullanıcılar tarafından tarihi yapılara bilinçli ya da bilinçsiz şekilde verilen tahribat da önemli bir hasar sebebidir. Diğer yandan, özellikle kalabalık nüfusa ve trafiğe sahip şehirlerde bulunan tarihi yapıların sürekli maruz kaldığı etkilerden biri de trafikten kaynaklanan titreşimdir. Bu titreşimler yapı elemanlarında çeşitli hasarlara sebep olabilmektedir. Kalabalık şehirlerde havanın kirli olması sebebiyle atmosfere karışan zararlı gazların yağışlı havalarda zararlı asitler haline dönüşerek tarihi yapılara zarar verdiği bilinmektedir.

Aynı zamanda, uygun bir taşıyıcı sistem ile yapının maruz kalacağı mekanik, atmosferik ve zemin özelliklerinin göz önünde bulundurulmadığı tasarımlar ve bunlara ek olarak yapım sürecinde uygun malzeme kullanılmaması ya da kötü işçilik sebebiyle tarihi yapılarda hasar meydana gelebilir. Yapının onarımı esnasında da bu parametrelere dikkat edilmemesi, özgün malzeme özelliklerinin dikkate alınmaması veya hasarın kaynağının ortadan kaldırılmaması durumlarında da yapının daha büyük hasarlar alması söz konusudur.

3.2 Tarihi Yapılarda Onarım

Yapılarda onarımın geri döndürülemez bir işlem olması sebebiyle onarım ilkelerinin uluslararası düzeyde standart haline getirilmesi büyük önem arz etmektedir. Bu sebeple tarihi yapılarda onarımın çerçevesi bazı mevzuatlar tarafından belirlenmiştir. 1932 yılında kabul edilen Carta Del Restauro Tüzüğü'nde belirtilen ilkeler çerçevesinde tarihi yapının onarımı esnasında yapının orijinal halinin mümkün olduğunca korunması ve özgün malzeme özelliklerinin titizlikle belirlenip onarım malzemesinde bu özelliklere sadık kalınması gerektiği belirtilmektedir [119].

Diğer yandan, 1965 yılında ICOMOS tarafından kabul edilen Venedik Tüzüğü'nde "Onarım uzmanlık gerektiren bir iştir. Amacı, anıtın estetik ve tarihi değerini korumak ve ortaya çıkarmaktır. Bunun sağlanması için, onarımda, özgün malzeme kullanılmalı, güvenilir belgelere saygı duyulmalı ve bu belgelere bağlı kalınmalıdır. Eksik kısımlar tamamlanırken yenilenen kısım bütün ile bağdaşmalı ancak onarım sanatsal ve tarihi tanıklığı yanıltmamalı, özünden ayırt edilebilir nitelikte olmalıdır" ifadeleriyle onarımın çerçevesi belirlenmiştir [3]. Bu doğrultuda tarihi yapılarda hasar onarımı süreci;

- Yapının kimliğinin belirlenmesi,
- Yapıya ait doküman elde edilmesi,
- Yapıda hasar tespiti,
- Yapıda hasarlı bölgedeki özgün malzemenin özelliklerinin laboratuvar testleri ile belirlenmesi,
- Onarım için uygun malzeme ve onarım tekniğinin seçilmesi adımlarından oluşmaktadır [120].

Yapı kimliğinin belirlenmesi süreci yapı ile ilgili temel bilgiler (adı, adresi, orijinal işlevi, günümüzdeki işlevi, yapım yılı), mevcut durumu ve varsa süreç boyunca geçirdiği onarım, yenileme, eklenti gibi işlemlerin belirlenmesinden oluşur. Sonrasında yapının tarihi, bulunduğu bölge ve etkisinde kaldığı sosyal, çevresel ve kültürel etkiler ile ilgili bilgi edinilmesi, mevcut durumdaki plan, kesit ve görünüşlerinin fotoğraflanması, gerekli izinlerin alınması ve eğer rölöve projesinin elde edilmesi mümkün değil ise rölöve çıkartılması aşamaları gerçekleştirilir. Bu

adımda elde edilen bilgiler ışığında yapıda hasar tespit çalışmaları başlar. Rölöve ile mevcut yapı elemanları kıyaslanarak hasarlı bölgelerin tespit edilmesi sağlanır.

Hasar tespit aşamasında yerinde ultrases ölçümü, sertlik ölçümü, radar-georadar yöntemleri gibi tahribatsız testler ve eğer mümkünse yapıdan numune alınarak özgün malzeme özelliklerinin belirlenmesi amacıyla yapılan laboratuvar testleri gerçekleştirilir. Yerinde yapılan tahribatsız testlerle elde edilen veriler mevcut hasarın boyutunun belirlenmesi açısından oldukça önemlidir. Laboratuvar deneyleri ise hasarlı yapıdan alınan numunenin özelliklerinin belirlenmesi ve bu özgün malzeme özellikleri göz önünde bulundurularak onarım malzemesi geliştirilmesi noktasında büyük önem taşımaktadır. Laboratuvar deneylerinde yapıdan alınan numune üzerinde fiziksel, kimyasal, mekanik ve durabilite özelliklerinin belirlenmesine yönelik testler gerçekleştirilir. Ayrıca alınan numunenin iç yapı özellikleri de belirlenerek bileşenlerinin detaylı bir şekilde ortaya konulması da sağlanır. Tahribatlı ve tahribatsız deney sonuçlarının tamamlanmasının ardından onarım için malzeme parametreleri belirlenir ve uygun onarım malzemesi geliştirilir. Bu noktada geliştirilen onarım malzemesinin özgün malzeme özelliklerini en yüksek düzeyde temsil etmesi yapıda sağlıklı bir onarım yapılması açısından oldukça önemlidir.

3.2.1 Özgün Malzeme Özelliklerinin Tespit Edilmesi

Onarım yapılacak olan yapıda özgün malzeme özelliklerinin belirlenmesi amacıyla hem yerinde (in-situ) hem de laboratuvarda deneyler uygulanmaktadır. Yerinde uygulanan tahribatsız deneyler yapıda gözle görülmeyen bölgelerdeki hasarların durumunun belirlenmesi, varsa çatlakların genişlik, yön ve açıları hakkında bilgi edinilmesi amacıyla çeşitli izleme ve termografi testleri, flat-jack ve kayma deneyleri ile yerinde mekanik özellik testlerinden oluşmaktadır [29], [121], [122]. Eğer yapıda onarılacak bir çatlak varsa bu çatlağın aktif bir çatlak olup olmadığının tespit edilmesi de önem taşımaktadır. Yerinde tahribatsız deneylere ek olarak özgün malzemenin fiziksel, mekanik, kimyasal ve iç yapı özelliklerinin belirlenmesi amacıyla yapıdan alınan numuneler üzerinde laboratuvar ortamında deneyler yapılmaktadır (Tablo 3.1).

Tablo 3.1 Özgün malzeme özelliklerinin belirlenmesi için laboratuvarda yapılan testler ve analizler [29]

	Test/Analiz Adı	Amaç
Fiziksel Özellikler	**Birim Hacim Ağırlık ve Özgül Ağırlık**	Malzemenin birim ağırlığı ve özgül ağırlığı belirlenir
	Kompasite ve Porozite	Malzemenin doluluk/boşluk oranı belirlenir
	Hacimce ve Ağırlıkça Su Emme	Malzemenin dışa açık boşluk miktarı ve dışa açık boşluklardan emilen suyun ağırlıkça belirlenmesi
	Kılcal Su Emme	Malzemenin kılcal boşluklarından yükselen su miktarının belirlenmesi
	Renk Ölçümü	Özgün malzeme ile renk uyumunun belirlenmesi
Mekanik Özellikler	**Basınç Dayanımı**	Malzemenin basınç yükleri altındaki dayanımının ölçülmesi
	Eğilme Dayanımı	Malzemenin çekme yükleri altındaki dayanımının dolaylı olarak ölçülmesi
Kimyasal Özellikler	**Asit Kaybı**	Harçlarda agrega-bağlayıcı oranı ve agrega gradasyonunun belirlenmesi
	Kızdırma Kaybı	Kullanılan bağlayıcıların hidrolik özellik taşıyıp taşımadığının belirlenmesi
İç Yapı Özellikleri	**XRD Analizi**	Malzemenin mineralojik analizi
	XRF Analizi	Malzemenin oksit analizi
	TG/DTA Analizi	Malzemenin sıcaklık değişimleri altındaki kütle kaybı ile yapısındaki bileşenlerin belirlenmesi
	FTIR Analizi	Malzemenin yapısındaki fonksiyonel gruplar ve bağların analizi
	SEM-EDS Analizi	Malzemenin yüksek büyütmelerle görüntülenmesi ve elementel analizi

Tarihi yapılarda onarım teknikleri ICOMOS Türkiye tarafından yayınlanan Türkiye Mimari Mirası Koruma Bildirgesi'nde koruma, sağlamlaştırma, bütünleme, iyileştirme ve güçlendirme olmak üzere 5'e ayrılmakta ve bu teknikler aşağıda verildiği şekilde tanımlanmaktadır [123]:

- Koruma: “Yapı bileşenlerinin sürdürülebilirliğini sağlamak üzere, malzemeleri sağlamlaştırarak var olanı korumak şeklindeki onarım yöntemidir. [123]”
- Sağlamlaştırma: “Kültür varlığının bozulma sürecinin engellenmesi/ yavaşlatılması amacıyla malzemesinin ve/veya taşıyıcı sisteminin dayanımının arttırılması, mevcut fiziksel ve mekanik özelliklerinin iyileştirilmesi işlemleridir. [123]”
- Bütünleme: “Kısmen hasar görmüş veya bazı bileşenleri yok olmuş bir yapının eksik bölümlerinin özgün veya çağdaş malzeme kullanılarak tamamlanması işlemidir. [123]”
- İyileştirme: “Yatay ve düşey yükler göz önünde bulundurularak, yapının mevcut güvenlik seviyesinin iyileştirilmesi ve en fazla ilk yapım aşamasında sahip olduğu güvenlik seviyesine kadar çıkarılmasıdır. [123]”
- Güçlendirme: “Bir yapının mevcut güvenlik seviyesinin işlev değişikliği ya da standartların gereği olarak yükseltilmesi amacıyla yapılan strüktürel müdahalelerin tümüdür. [123]”

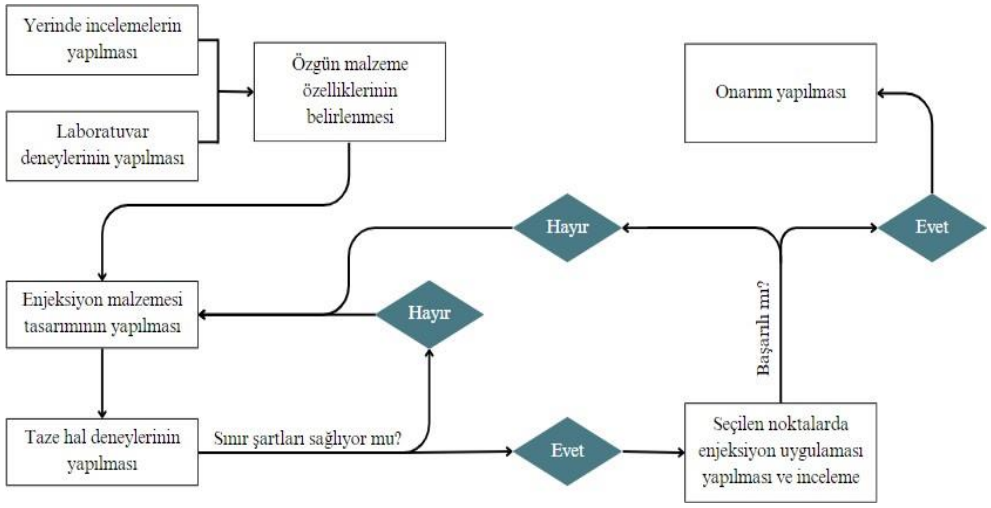
Güçlendirme kapsamında yapılan uygulama sonucunda yapının güçlendirme öncesi haline göre daha güçlü hale getirilmesi esastır. Bu sebeple güçlendirme işleminde tarihi yapının özgün yapısal özellikleri değişmektedir. Onarım kapsamında ise tarihi yapının özgün malzeme özellikleri korunarak yapının taşıma kapasitesinde iyileştirme yapılmaktadır. Bu kapsamda onarım ve güçlendirme çalışmalarında kullanılan teknikler aşağıda sunulmuştur [124]:

- Enjeksiyon Yöntemi (Grout-Jet Grout) ile Güçlendirme
- Dikiş-Kenetleme Yöntemi ile Güçlendirme
- Gergilerle Güçlendirme Yöntemi (Kuşaklama Yöntemi)
- Çemberleme ile Güçlendirme Yöntemi
- Kesit Genişletme ile Güçlendirme Yöntemi
- Destek Eleman ile Güçlendirme Yöntemi (Payandalama)
- Çelik Donatılarla Güçlendirme Yöntemi
- FRP – Çubuk – Bant ile Güçlendirme Yöntemi

Bu tez kapsamında onarım ve güçlendirme yöntemlerinden **enjeksiyon yöntemi** incelenecektir.

3.2.2 Enjeksiyon Yöntemi

Enjeksiyon yöntemi, yapısal amaçlarla boşlukların veya çatlakların doldurulması ya da yapıdan ayrılan sıva, mozaik gibi elemanların yeniden yapıştırılması amacıyla kullanılan bir yöntemdir [64]. Bu yöntem, genellikle yığma yapılarda homojenizasyon, geçirimsizlik, dolgu, güçlendirme ya da çeşitli çevresel/mekanik faktörlerin olumsuz etkilediği taşıma gücünün yeniden kazanılması ve yapının devamlılığının sağlanması amacıyla kullanılmaktadır [125]. Bu amaçla kullanılan enjeksiyon malzemesi, organik ya da inorganik kökenli bir bağlayıcının su ile oluşturduğu iki fazlı bir süspansiyon olarak tanımlanmaktadır [126]. En genel anlamıyla enjeksiyon uygulaması, hazırlanan süspansiyonun, doldurulmak istenen ortama basınçla enjekte edilmesi olarak bilinmektedir [127]. Geri alınamayan bir onarım yöntemi olması sebebiyle öncelikle hasarlı yapının özgün malzeme özelliklerinin belirlenmesi ve onarım malzemesinin bileşiminin yapı, hasar ve yapının maruz kaldığı çevre şartlarına göre hazırlanması büyük önem taşımaktadır [128]. Özgün malzeme özellikleri dikkate alınarak oluşturulan enjeksiyon malzemesi karışımı ile onarım, Venedik Tüzüğü tarafından kabul görmektedir [129]. Enjeksiyon yöntemi ile onarım, özgün malzeme özelliklerinin belirlenmesi aşaması ile başlamakta ve Şekil 3.1'de verildiği gibi devam etmektedir [8], [120].



Şekil 3.1 Onarımda enjeksiyon yönteminin uygulanma aşamaları

Son yıllarda, laboratuvar çalışmaları ve yerinde uygulama sonrası yapılan incelemeler, enjeksiyon malzemesinin gereklerine uygun bir şekilde tasarlanması ve uygulanması durumunda oldukça verimli bir güçlendirme elde edilebildiğini göstermektedir [128], [130]. Bu doğrultuda, enjeksiyon malzemesinin bileşiminin

oluşturulmasında, aşağıda sunulan bazı önemli faktörlerin göz önünce bulundurulması gerekmekedir [128]:

- Onarımı yapılacak olan yapının özgün malzeme özellikleri,
- Yapım tekniği,
- Yapının tahmini boşluk oranı ve minimum çatlak genişliği
- Yapının tahmini basınç dayanımı ve onarım sonrasında talep edilen basınç dayanımı
- Yapının maruz kaldığı çevresel koşullar

gibi göz önünde bulundurulması gereken bazı önemli faktörler vardır. Tasarımı yapılan enjeksiyon malzemesi daha sonra, başarılı bir uygulama için gerekli olan akışkanlık, hacim sabitliği ve penetrasyon özelliklerinin belirlenmesi amacıyla taze hal testlerine tabi tutulmaktadır. Bununla birlikte reolojik özellikler de enjeksiyon uygulamasının başarısı üzerinde oldukça etkilidir [131], [132].

3.2.3 Enjeksiyon Malzemesi Bileşiminin Oluşturulması

Onarım yapılacak yapı, hasar boyutu ve özgün malzeme özellikleri ile yapının maruz kaldığı/kalacağı çevresel koşulların ışığında, üretilmesi istenen enjeksiyon malzemesinin fiziksel, kimyasal, mekanik ve durabilite özelliklerinin belirlenmesi gerekmektedir [128], [129], [133]. Tahribatsız deneyler ile Tablo 3.1'de verilen testlerden elde edilen sonuçlar, enjeksiyon malzemesi için uygun bağlayıcı ve su/bağlayıcı oranı seçilmesi ve gerekiyorsa organik/inorganik katkı seçilmesi gibi birçok kritik aşamanın temelini oluşturmaktadır. Tasarım parametrelerinin belirlenmesi ve tasarımın yapılmasının ardından başarılı bir enjeksiyon uygulaması için gerekli ölçümlerin ve testlerin yapılması aşamasına geçilmektedir.

Enjeksiyon uygulamasının başarılı bir sonuç vermesi genellikle taze haldeki akışkanlık, penetrasyon ve hacim sabitliği özelliklerine bağlı olduğundan, ilk aşamada bu özelliklerin belirli sınırlar içinde kalması beklenmektedir [128]. Fakat belirlenen özgün malzeme özellikleri ışığında yapılacak enjeksiyon malzemesi tasarımı kimi zaman taze hal gerekliliklerini sağlamakta eksik kalabilmektedir [6]. Bu özelliklerin tamamı Miltiadou-Fezans (2012) [134] tarafından "enjekte edilebilirlik özellikleri" olarak tanımlanırken başka çalışmalarda "enjekte edilebilirlik ve stabilite özellikleri" olarak ikiye ayrılmaktadır [11], [64]. Bu özelliklerin belirlenmesinde en önemli faktör onarım yapılacak yapının özellikleri

olup, enjeksiyon malzemesinin kuru malzeme kompozisyonu ve tane boyut dağılımı, su/bağlayıcı oranı, gerekliyse kullanılacak olan katkı tipleri ve miktarları ile karıştırma prosedürü bütüncül bir yaklaşımla seçilmelidir [128].

Enjeksiyon malzemesinin tasarımında bağlayıcı olarak kullanılacak olan malzemenin fiziksel ve mekanik özellikleri oldukça önemlidir. Bu bağlamda, çimento, kireç ve puzolanlardan oluşan ikili ya da üçlü kombinasyonlar enjeksiyon malzemesinin bağlayıcısını oluşturabilmekteyken, yalnızca hidrolik kireç esaslı enjeksiyon malzemeleri de kullanılmaktadır [127], [135]. Bölüm 2'de açıklandığı üzere, çimentonun fiziksel, mekanik ve kimyasal özelliklerinin tarihi yapılarla uyumsuzluğu ile küçük boşluklara yeterince penetre olamaması ve hava kireci esaslı sistemlerde CO_2 difüzyonunun temel gereksinim olması sebepleriyle, hidrolik kireç kullanımı ön plana çıkmaktadır [6], [11], [12], [14], [15], [16], [120], [136], [137], [138], [139]. Enjeksiyon malzemesinin su/bağlayıcı oranının belirlenmesinde ise taze ve sertleşmiş hal özellikleri arasında kurulacak optimum bir dengenin göz önünde bulundurulması gerekmektedir [120]. Bu noktada, eğer gerekliyse akışkanlaştırıcı katkılar kullanılabilmektedir. Buna ek olarak enjeksiyon malzemesinin tasarımında, özgün malzemede bulunan ya da enjeksiyon malzemesinin çeşitli özelliklerinin geliştirilmesini amaçlayan farklı tipte organik ya da inorganik kökenli katkılar da kullanılabilmektedir [17], [70], [130], [140]. Bu katkıların kullanım oranı ve şekli amaca göre değişiklik gösterebilmekle beraber taze ve sertleşmiş hal özellikleri üzerindeki etkileri bu konu üzerinde belirleyici olmaktadır. Katkı kullanımında özen gösterilmesi gereken en önemli nokta ise hem kullanılan bağlayıcı hem de onarılan yapı ile kimyasal olarak uyumlu bir katkının kullanılma gereksinimidir [128].

Bu parametrelerin belirlenmesiyle oluşturulan karışım, Şekil 3.1'de de belirtildiği gibi deneme-yanılma ile test edilerek gerekli düzeltmeler yapılmakta, onarım malzemesinin nihai kompozisyonu ve karışım prosedürü belirlenmektedir.

Karışım prosedürü, her bir taneciğin yüzeyinin tamamen su ile temas etmesini ve karışımda homojen dağılımı sağlayabilmelidir. Çünkü bu özellikler taze ve sertleşmiş hal özellikleri üzerinde oldukça etkili parametrelerdir [128].

3.2.3.1 Taze Hal Özellikleri

Enjeksiyon malzemesinin amacına uygun ve başarılı bir şekilde enjekte edilip belirli bir süre boyunca özelliklerini koruması için akışkanlık, penetrasyon ve hacim sabitliği testlerine tabi tutulması ve elde edilen sonuçların bazı sınır değerlerin içinde kalması büyük önem taşımaktadır [16], [120], [128], [135], [141]. Bu testler sonucunda elde edilecek değerlerin istenen kriterleri sağlamaması durumunda malzeme çeşitleri, oranları ya da karıştırma ile ilgili parametrelerde değişikliğe gidilmesi gerekmektedir.

Süspansiyonların taze hal özelliklerini etkileyen en önemli iki faktör su/bağlayıcı oranı ve katı madde yüzey alanıdır. Bunlara ek olarak enjeksiyon malzemesi bileşimindeki katı maddelerin fiziksel ve kimyasal özellikleri, varsa kimyasal katkıların tipi ve miktarı ile karıştırma prosedürü de taze hal özellikleri üzerinde etkilidir [142], [143], [144].

Literatürde enjeksiyon malzemesi üretimi ile akışkanlık, hacim sabitliği, penetrasyon, su tutma, reolojik özellikler gibi taze hal özelliklerini inceleyen birçok çalışma mevcuttur [11], [12], [17], [18], [70], [134], [142], [143], [145].

- **Akışkanlık**

Başarılı bir enjeksiyon uygulaması için, yapıda bulunan boşlukları ve çatlakları doldurması beklenen enjeksiyon malzemesinin, yapının dayanım ve durabilite özelliklerine katkıda bulunması istenmektedir. Enjeksiyon malzemesinin bu amaca tam olarak ulaşabilmesi için ise yeni bir hasara yol açmadan en dar ve karmaşık boşluk/çatlak/açıklıklardan geçebilecek kadar akışkan olması beklenmektedir [16]. Enjeksiyon malzemesinin iyi bir akışkanlığa sahip olması aynı zamanda düşük basınçlar altında bile en dar çatlakları doldurabilmesini sağlayarak düzgün bir yapışmanın elde edilmesine ve büzülmeden kaynaklı oluşabilecek çatlaklardan nem girme riskini azaltmasına yardımcı olacaktır [146]. Ayrıca, enjeksiyon malzemesinin yapıda onarılacak bölgede düzgün ve eşit bir şekilde uygulanmasını sağlayarak yapının orijinal haliyle bütünlüğünün korunmasını da sağlayacağı için uygun bir akışkanlık oldukça önemlidir [147].

- **Penetrasyon**

Enjeksiyon malzemesinin penetrasyon özelliği, etkili konsolidasyon ve yapısal stabilitenin sağlanması açısından oldukça önemlidir. İyi bir penetrasyon özelliğine

sahip olan enjeksiyon malzemesi, yapı içindeki en karmaşık yollardan tıkanmadan ilerleyerek boşluklara ve çatlaklara ulaşabilmektedir. Akışkanlık özelliğine benzer olarak uygun penetrasyon, mevcut yapı ile enjeksiyon malzemesi arasında başarılı bir yapışmanın sağlanmasında etkilidir [146]. Ayrıca, iyi bir penetrasyon özelliğine sahip olan enjeksiyon malzemesi, su ya da nem sızmasına karşı etkili bir bariyer gibi davranabilmekte ve bu sebeplerden kaynaklanan bozulmaları da engellemektedir [148]. Özetle; iyi bir penetrasyon özelliğine sahip olan enjeksiyon malzemesinin, hasarlı bütün boşluklar boyunca ilerleyerek yapısal destek ve genel bütünlük sağlamak açısından oldukça kritiktir [149].

Akışkanlık özelliğiyle oldukça benzer bir parametre olan penetrasyon özelliği, yapıda bulunan çeşitli şekil ve ölçülerdeki boşluk/çatlak/açıklıkların uygun boyutlarda agregalar ile temsil edildiği bir model üzerinde enjeksiyon malzemesinin ilerleyebilmesinin ölçüleceği bir ortam oluşturulması ile tayin edilmektedir [143].

- **Hacim Sabitliği**

Taze haldeki enjeksiyon malzemesinde görülen segregasyon ya da terleme gibi faz ayrışması durumları, enjeksiyon malzemesinin homojenliğini olumsuz yönde etkilemektedir. Hacimsel açıdan stabil olmayan enjeksiyon malzemesi enjekte edildikten sonra yüksek oranda çökme göstererek çatlakların tıkanmasına sebep olabilmekte, ayrıca enjeksiyon uygulaması yapılan yapıda boşlukların tam olarak dolmaması, aderans ve dayanımın düzgün gelişmemesi veya dayanıklılığın düşük olması gibi bazı beklenmedik durumlara da yol açabilmektedir [12], [142]. Bu durumlar çökme etkisiyle enjeksiyon malzemesinin yoğunluğunun tasarımda belirlenen yoğunluğa kıyasla oldukça düşük olmasından kaynaklanabilmektedir. Aynı zamanda, hacimsel stabilitenin olmaması, uygulanan enjeksiyon malzemesinde rötre çatlaklarının ve dolayısıyla yapıda çekme gerilmelerinin oluşmasına sebebiyet vermektedir. Böylelikle yapısal stabiliteyi sağlaması ve boşlukları doldurması beklenen enjeksiyon malzemesi ile yapının kendisi arasındaki bağın kaybolması söz konusu olabilmektedir [146].

- **Reolojik Özellikler**

Enjeksiyon uygulaması esnasında onarım yapılacak yapının boşluklarının başarılı bir şekilde doldurulması ve enjeksiyon malzemesi ile yapı arasında yeterli

adezyonun oluşması kritik bir öneme sahiptir. Bu doğrultuda akışkanlık ve penetrasyon ile değerlendirilen akış daha spesifik parametrelerle tanımlanmaktadır. Enjeksiyon malzemesinin basınçla enjekte edilebilirlik ve gözenekli ortamda akış özellikleri, reolojik davranışı ile doğrudan bağlantılıdır. Bu sebeple başarılı bir enjeksiyon uygulaması için reolojik özelliklerin tespiti büyük bir önem taşımaktadır [150]. Karıştırma prosedürü, karışım oranları, kullanılan malzeme tipleri, kimyasal katkı varlığı, su/bağlayıcı oranı, bekleme süresi ve ortam sıcaklığı gibi parametreler reolojik özellikler üzerinde etkilidir [17], [70].

Akışkanların reolojik özellikleri incelendiğinde, akış özelliklerine göre farklı tipte akışlar mevcuttur. Bu akış tipleri, viskozitenin kayma hızına ve zamana bağlı olup olmamasına göre değişmektedir. Literatürde kireç esaslı enjeksiyon malzemelerinin zamandan bağımsız sabit viskoziteye sahip olan Newtonian davranış göstermedikleri belirtilmektedir. Enjeksiyon malzemelerinde viskozite, artan kayma hızı ile birlikte azalma eğilimi göstermekte, bu akış davranışı Newtonian olmayan kayma incelmesi davranışı olarak adlandırılmaktadır [150]. Kayma incelmesi davranışı; (i) parçacık oryantasyonu, (ii) parçacık deformasyonu, (iii) karışımda oluşan topakların giderilmesi ve (iv) karışımdaki (varsa) polimer zincirlerinin gerilmesi durumlarından kaynaklanmaktadır [150], [151].

Bahsi geçen reolojik davranışa sahip enjeksiyon malzemesi karışımlarının reolojik davranışlarının tanımlanması amacıyla farklı modeller kullanılabilmekle birlikte literatürde genellikle Bingham modeli kullanılmaktadır [12], [16], [120], [152]. Bingham modeli ile ifade edilen enjeksiyon malzemelerinin reolojik özelliklerinin tanımlanması için, malzemenin akışa gösterdiği direnç olarak tanımlanan plastik viskozite ve malzemenin akmaya başlaması için gerekli minimum gerilme olarak tanımlanan eşik kayma gerilmesi parametreleri kullanılmaktadır [16], [120], [150].

Enjeksiyon malzemesi karışımlarının akma durumuna geçebilmeleri için gerekli olan kayma gerilmesi değerine “eşik kayma gerilmesi” adı verilmektedir. Bu davranış, yalnızca viskoplastik özellik gösteren akışkanlarda görülen bir davranıştır. Eşik kayma gerilmesi değerine ulaşılması, süspansiyondaki katı parçacıkların oluşturdukları bir ağın neden olduğu içsel kuvvetin aşılması olarak belirtilmektedir. Bir başka deyişle, akışkan malzemenin eşik kayma gerilmesi değerinin altındaki gerilmeler akışkan malzemede yalnızca elastik deformasyonlara

sebep olmakta ve gerilme sıfırlandıktan sonra akışkan malzeme ilk durumuna dönmektedir [150].

Eşik akma gerilmesi literatürde enjeksiyon malzemesinin boşlukları doldurma ve kayma gerilmesi altında akma yeteneği olarak ifade edilmektedir [153], [154]. Dolayısıyla eşik akma gerilmesi, enjeksiyon malzemesinin akma durumuna geçip geçmeyeceğini belirlemek için bir eşik değer tanımlamaktadır. Plastik viskozite ise akış başladıktan sonra akışın devam etmesi için gerekli olan hız ile ilişkilendirilmektedir. Bu iki parametre enjeksiyon malzemesinin basınçla enjekte edilebilirliğinin ölçüsü olarak kabul edilir [154].

Reolojik davranışın matematiksel olarak ifade edilebilmesi için reometre ile ölçümler yapılarak plastik viskozite ve eşik kayma gerilmesi değerleri belirlenmektedir. Hidrolik kireç esaslı enjeksiyon malzemesinin reolojik davranışı Eşitlik 3.1'de verilen Bingham Modeli ile ifade edilmektedir. Bu model, düşük kayma hızlarında malzemenin doğrusal bir davranış gösterdiği durumlarda geçerlidir.

$$\tau = \tau_0 + \eta_p * \gamma \tag{3.1}$$

Bu bağıntıda, τ kayma dayanımını (Pa), τ_0 eşik kayma gerilmesini (Pa), η_p plastik viskoziteyi (Pa.s) ve γ kayma hızını (sn^{-1}) ifade etmektedir.

- **Su Tutma**

Enjeksiyon malzemesinin su tutma özelliği, yüksek su emme kapasitesine sahip harçlar ve tuğlalar boyunca enjekte edilmesi sırasında karışım suyunu tutma kapasitesi hakkında yorum yapmaya olanak tanımaktadır. Mümkün olan en uzun süre boyunca karışım suyunu tutan bir enjeksiyon malzemesinin reolojik özelliklerinin ve stabilitesinin, enjekte edilebilirlik özelliklerini olumlu yönde etkileyeceği belirtilmektedir [138]. Ayrıca su tutma özelliğinin hidrolik kireç esaslı enjeksiyon malzemelerinde yalnızca taze haldeki enjekte edilebilirlik özelliklerini değil aynı zamanda hidrolik kirecin hidratasyonunu ve dolayısıyla sertleşmiş hal özelliklerini de etkilediği bilinmektedir [12]. Bununla birlikte su tutma süresinin akışkanlık ve penetrasyon özelliklerini temsil eden bir parametre olduğu da belirtilmektedir [64].

Su tutma, enjeksiyon malzemesi karışımı içindeki parçacıkların su emme, şekil ve süspansiyon içinde birbirlerine göre konumlarına bağlıdır. Parçacıkların özdeş olduğu varsayıldığında su tutma özelliğini etkileyen en önemli parametrenin bu parçacıkların birbirlerine göre konumu olduğu görülmektedir. Bu durum, enjeksiyon malzemesinin su tutma davranışının, parçacıkların süspansiyon içindeki dağılımının homojen olup olmamasından etkileneceğini ortaya koymaktadır. Parçacıkları homojen olarak dağılmış bir enjeksiyon malzemesi süspansiyonunda su molekülleri, katı madde parçacıkları tarafından adsorbe edilerek ortamda terleme/ayrışma için müsait olan serbest su miktarının da azalması sağlanmaktadır [150].

3.2.3.2 Sertleşmiş Hal Özellikleri

Enjeksiyon malzemesinin taze hal özellikleri enjeksiyon uygulamasının başarısı ve verimi üzerinde oldukça etkilidir. Bunun yanında, enjeksiyon malzemesinin sertleşmiş haldeki mekanik, fiziksel, durabilite ve iç yapı özellikleri de uygulandığı yapının yekpare bir parça haline getirilmesi ve hasar oluşturan mekanik ve çevresel unsurlara karşı direnci üzerinde oldukça kritik bir öneme sahiptir. Bu sebeple, özgün malzeme özelliklerine uygun bir şekilde hazırlanan karışım gerekli taze hal koşullarını sağladıktan sonra fiziksel, mekanik, iç yapı ve durabilite özelliklerinin tespiti gereklidir.

- **Fiziksel Özellikler**

Sertleşmiş haldeki enjeksiyon malzemelerinin fiziksel özellikleri, özellikle tarihi yapıların maruz kaldığı çevresel koşullar göz önünde bulundurulduğunda çok kritik bir öneme sahiptir. Literatürde fiziksel özellikler kapsamında sertleşmiş haldeki enjeksiyon malzemelerinin birim hacim ağırlık, özgül ağırlık, porozite, kompasite, kılcal su emme, hacimce su emme gibi özelliklerin belirlendiği çalışmalar mevcuttur [29], [120], [155].

- **Temel Fiziksel Özellikler**

Sertleşmiş haldeki enjeksiyon malzemesinin yoğunluk, özgül ağırlık, kompasite, porozite, açık boşluk oranı gibi özelliklerinin belirlenmesi, malzemenin mekanik, durabilite ve diğer fiziksel özelliklerinin yorumlanması açısından oldukça önemlidir.

Bu parametrelerden özgül ağırlık (γ) değeri, malzemenin birim dolu hacmine düşen ağırlığa tekabül etmektedir. Bu parametrenin hesaplanmasında Le Chatelier balonundan ya da piknometre metodundan yararlanılır. Diğer yandan, hesaplanmasında malzemenin toplam hacminin dikkate alındığı birim ağırlık değeri (β) ise malzemenin birim toplam hacmine düşen ağırlığı olarak ifade edilmektedir. Birim hacim ağırlıkla özgül ağırlığın birbirine eşit çıkması durumunda malzemenin boşluksuz olduğu anlaşılır.

Kompasite (k) ve porozite (p) terimleri malzemelerin doluluk-boşluk oranlarını ifade etmektedir. Birim hacim ağırlık ve özgül ağırlık değerlerinin hesaplanmasının ardından bu parametrelerin birbirine oranlanmasıyla kompasite değerine geçiş yapılmaktadır. Kompasite aynı zamanda malzemenin dolu hacminin toplam hacmine oranını da ifade etmektedir. Malzemenin dolu hacmi ile boşluk hacminin toplamı 1'i vereceğinden, malzemenin hem dışa açık hem de kapalı boşluklarının tamamını ifade eden ve porozite olarak bilinen parametre ise kompasite değerinin 1'den çıkarılmasıyla bulunmaktadır [29].

Açık boşluk oranı olarak da bilinen hacimce su emme oranı, malzemenin yüzeyinden ulaşılabilen ve malzemenin çevresiyle temas halinde olan, birbirleriyle bağlantılı boşlukları ifade etmektedir. Hacimce su emme deneyi ile emilen toplam su miktarı toplam dışa açık boşluklarla ilişkiliyken, sürecin kinetiği esas olarak gözenek boyutlarının dağılımına bağlıdır [156].

- **Kılcal Su Emme**

Kılcal su emme, yüzey gerilimi ve moleküller arası çekim kuvvetlerinin etkisiyle malzemelerin yapılarındaki küçük çaplı boşluklar boyunca suyun yükselmesine dayanır. Bu özellik malzemelerin suya karşı dayanıklılığı ve nem geçirmezliği açısından önemli olup, malzemenin gözenek çapı kılcal su emme özelliği üzerinde oldukça etkilidir. Gözenek çapları küçüldükçe malzemenin kılcallıkla emdiği su miktarı artar [157], [158].

- **Temas Açısı**

Temas açısı, katı bir yüzeye damlatılan bir damla sıvının bu yüzeyle yaptığı açının ölçülmesi esasına dayanan ve bu sıvının yüzeyi ıslatabilirliği üzerinde yorum yapmaya olanak tanıyan bir ölçümdür. Damlatılan sıvının ölçülmek istenen yüzey ile yaptığı açı 5°'den küçük ise numune süper hidrofilik, 5° ile 90° arasında ise

hidrofilik, 90° ile 150° arasındaysa hidrofobik ve 150°'den büyükse süperhidrofobik olarak tanımlanmaktadır [111], [159].

- **Mekanik Özellikler**

Onarım kapsamında hem özgün malzeme özelliklerinin korunması açısından hem de yapıya gerekli rijitlik ve dayanımın kazandırılması amacıyla enjeksiyon malzemesinin mekanik özelliklerinin belirlenmesi gerekmektedir. Literatürde enjeksiyon malzemelerinin eğilme dayanımı, basınç dayanımı, elastisite modülü, Poisson oranı gibi özelliklerinin belirlenmesi üzerine çalışmalar mevcuttur [120], [160]. Bu tez kapsamında, enjeksiyon malzemelerinin mekanik özelliklerinden eğilme ve basınç dayanımları üzerinde durulmuştur.

- **Eğilme ve Basınç Dayanımı**

Tarihi yapıların basınç, bükülme ya da eğilme etkisi oluşturan çeşitli yükler altındaki yapısal bütünlüğünün korunması oldukça önemlidir. Bu sebeple, enjeksiyon uygulaması öncesinde ilgili standartlar ve prosedürler kullanılarak enjeksiyon malzemelerinin eğilme ve basınç dayanımlarının belirlenmesi gerekmektedir. Enjeksiyon malzemesinin içerdiği bağlayıcı, su/bağlayıcı oranı, varsa katkı tipi ve miktarı numunenin hem boşluk yapısını hem de dayanım kazandıran reaksiyonlarını ve dolayısıyla mekanik özelliklerini etkileyen parametrelerdendir [161].

- **Durabilite Özellikleri**

Tarihi yapılarda onarım için kullanılacak olan enjeksiyon malzemeleri sürekli olarak çevresel faktörlerin etkisi altında kalabileceğinden durabilite özelliklerinin incelenmesi ve geliştirilmesi gerekmektedir. Literatürde enjeksiyon malzemelerinin donma-çözünme, sülfata dayanıklılık gibi durabilite özelliklerinin incelendiği çalışmalar mevcuttur [120]. Bu tez kapsamında ise, enjeksiyon malzemelerinin donma-çözünme etkisi altındaki performansı değerlendirilmiştir.

- **Donma-Çözünme Deneyi**

Enjeksiyon malzemelerinin donma-çözünme direncinin test edilmesi, özellikle nemli iklimlerde malzemenin boşluklarında belirli bir oranın üzerinde nem/su bulunması durumunda hasar alma ihtimalinden dolayı oldukça önemlidir. Böyle şartlar altında, özellikle değişken sıcaklıkların sık görüldüğü coğrafyalarda donma-

çözünme çevrimlerinin etkisiyle gerek enjeksiyon malzemesinde gerekse yapıda dikkat edilmesi gereken gerilmeler oluşmaktadır. Bu sebeple, yapının stabilitesinin sağlanması ve korunması için donma-çözünme etkisi altındaki davranışın belirlenmesi oldukça kritiktir.

- **İç Yapı Özellikleri**

Literatürde kireç esaslı harç ve enjeksiyon malzemelerinin kimyasal ve mineralojik yapılarının belirlenmesi amacıyla iç yapı testlerinin uygulandığı çalışmalar mevcuttur [7], [12], [18], [52], [70], [162], [163]. İç yapı analizleri, özellikle enjeksiyon uygulaması yapılacak yapının özgün malzeme özelliklerinin belirlenmesi, yerinde ve laboratuvarda yapılan testlerin desteklenmesi konusunda oldukça detaylı bir bakış açısı sunmaktadır. İç yapı özelliklerinin belirlenmesi için hammaddeler üzerinde analizler yapılabileceği gibi belirli bir yaşa kadar kürlenmiş enjeksiyon malzemesi numuneleri üzerinde de analizler yapılabilmektedir. Bu analizler hammaddelerde mevcut kimyasal ve mineralojik yapının belirlenmesi, karışımlarda ise beklenen reaksiyonların gerçekleşme düzeyi ya da eğer varsa katkıların bu reaksiyonları hangi yönde etkilediği üzerine bilgi ve bakış açısı kazandırmaktadır.

- **X-ray Floresans (XRF) Analizi**

X-ray Floresans analizi, malzemelerin elementel kompozisyonunun oksit cinsinden ağırlıkça yüzde olarak belirlenmesi için uygulanan bir analizdir [164], [165]. Enjeksiyon malzemesinin iç yapı özelliklerinin belirlenmesinin yanında özgün malzeme ile kimyasal açıdan uyumunun incelenmesi için de gerekli bir analizdir.

Hidrolik kireç esaslı sistemlerin yapısında çok çeşitli elementler bulunmaktadır. Bu nedenle kalsiyum, silisyum, alüminyum gibi temel elementlerin oksitleri ile minimal düzeyde bulunan safsızlıkların tespiti yanında taze ve sertleşmiş malzemenin performansının belirlenmesi çok önemlidir. Bu doğrultuda X-ray Difraksiyonu (XRD) ile Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FTIR) gibi iç yapı analizlerinin sonuçlarının yorumlanması için XRF analizi kritik bir öneme sahiptir [161], [165]. Bunun yanında organik/inorganik kökenli katkı barındıran malzemelerin taze ve sertleşmiş haldeki özelliklerinin anlaşılması noktasında XRF analizi önemli bir başlangıç noktasıdır [166].

- **X-ray Difraksiyon (XRD) Analizi**

X-ray difraksiyon analizi, malzemelerin kristal yapıdaki mineralojik bileşiminin belirlenmesi amacıyla kullanılır. XRD analizinde malzemeyi oluşturan atomların dizilişi, bileşenlerin kompozisyonları ve kristal yapıları ile ilgili parametreler belirlenir [167].

Hidrolik kireç esaslı sistemlerde XRD analizi ile kalsit, portlandit, kuvars gibi kristal yapılı minerallerin tespit edilmesi sağlanmaktadır. Hammaddeler üzerinde yapılan XRD analizlerin sonuçları, karbonatlaşma ve hidratasyon sonucu oluşacak olan ürünlerle ilgili bir fikir oluşmasını sağlayabilmektedir. Nihai ürün üzerinde yapılan analizler ise kalsit gibi kimyasal reaksiyon sonucunda oluşması beklenen ya da portlandit gibi ortamda tükenmesi beklenen kristallerin tespit edilip yorumlanmasını sağlamaktadır [168]. Bu kristallerin organik/inorganik katkı varlığında oluşma/tükenme oranlarının XRD analizi ile ortaya çıkarılması da reaksiyonların gelişme düzeyinin yorumlanmasına olanak tanımaktadır. Reaksiyonların gerçekleşme mekanizması ve derecesi, ürünlerin kristallik derecesi, farklı ortamlarda kürlenme sonucunda ortaya çıkabilecek mineralojik değişiklikler gibi parametrelerin yorumlanması noktasında önemli bir bakış açısı sunmaktadır [166], [167]. XRD analizi yalnızca kristal fazdaki bileşenlerin tespit edilmesini sağladığından CSH jellerinin oluşumu ile ilgili bir çıktı sunamamaktadır [169].

- **Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopi Analizi (FT-IR)**

FT-IR analizi, malzemelerin kızılötesi ışığı absorbe etmesine bağlı olarak yapısında bulundurduğu fonksiyonel gruplar, kimyasal bağlar ve moleküler titreşimlerin tespit edilmesini sağlamaktadır [170].

Doğal hidrolik kireç esaslı sistemlerde priz alma ve sertleşme süreci boyunca gerçekleşen reaksiyonlar ve bu reaksiyonların kinetikleri, kalsiyum hidroksitin hidroksil grubu, kalsiyum karbonatın karbonat grubu gibi fonksiyonel gruplarla karakterize edilen piklerin tespiti ile faz dönüşümleri ve yapısal değişikliklerin yorumlanmasına olanak tanır. FT-IR spektroskopisi özellikle organik/inorganik katkı içeren kireç esaslı sistemlerde spesifik fonksiyonel grupların belirlenmesi noktasında oldukça anlamlı sonuçlar sunmaktadır [166]. Reaksiyon esnasında gerçekleşen değişiklikler, malzeme bileşenlerinin birbirileriyle etkileşimleri, bağ

konfigürasyonları gibi kimyasal parametrelerin yanında malzemeler tarafından adsorbe edilen su gibi fiziksel özellikler hakkında da bilgi vermektedir [171].

- **Termogravimetrik Analiz (TG-DTA)**

Termogravimetrik analiz, malzemeye uygulanan sıcaklığa bağlı olarak zamanla malzemenin kütlesindeki değişimin değerlendirildiği bir analizdir. Kireç esaslı sistemlerde kontrollü sıcaklık artışı altında termal stabilite, bozunma kinetikleri, faz dönüşümleri gibi süreçlerin incelenmesine olanak tanımaktadır [171]. Belirli sıcaklık aralıklarında değişen kütle oranlarına göre malzemeyi oluşturan bileşenlerin bozunması, uçucu bileşenlerin buharlaşması, dehidrasyon ya da faz dönüşümleri göstermesi ile malzeme yapısındaki bileşenlerin miktarları hakkında bilgi vermektedir. Özellikle organik/inorganik katkı içeren kireç esaslı malzemelerde piroliz, yanma gibi olayların görülmesi ve bu olayların görüldükleri sıcaklıkların tespiti ile bu katkıların reaksiyon mekanizmaları üzerindeki etkisi yorumlanabilmektedir [172].

- **Taramalı Elektron Mikroskobu ve Enerji Dispersiv Spektrum Analizi (SEM-EDS)**

SEM görüntülemesi, numunelerin yüzeylerine odaklanan bir elektron demeti ile taranması ve bu alanın yüksek çözünürlükte görüntülenmesine olanak tanıyan bir görüntüleme analizidir. Bu analiz, yüzey topografisini, morfolojisini ve yüzeydeki bileşen kompozisyonunun görüntülenmesini sağlamaktadır. EDS analizi ile bir arada yapıldığında, görüntülenen bölgedeki elementel kompozisyonun tespitini de mümkün kılmakta ve görsel analizde tespit edilen bileşenlerin kimyasal yapıları ile birlikte yorumlanarak numune kompozisyonunun doğru şekilde tayin edilmesine olanak tanımaktadır [173].

Doğal hidrolik kireç esaslı sistemlerde SEM analizi, numune yüzeyindeki kalsiyum karbonat polimorflarının tayini, C-S-H jel ya da $Ca(OH)_2$ gibi bileşenlerin mikroyapısının, boyutunun ve dağılımının görsel olarak yorumlanabilmesi açısından oldukça önemli bir analizdir. Numunenin fiziksel özellikleri, yüzey boşlukları ile arayüzey geçiş bölgelerinin dokusu, şekli ve bileşen kompozisyonu, kristal kusurlarının tespitine de olanak tanımaktadır. Katkı içeren sistemlerdeki reaksiyon kinetiklerinin anlaşılması, farklı çevresel koşullara maruz kalan

numunelerde görülebilecek morfolojik değişiklikler ya da oluşacak yeni yüzey özellikleri konusunda da kritik bir bakış açısı sunmaktadır.

4
DENEYSEL ÇALIŞMA

Deneysel çalışmalar kapsamında doğal hidrolik kireç esaslı enjeksiyon malzemelerinin performansının iyileştirilmesi amacıyla halihazırda ikincil ürün olarak kullanılmakta olan kan unu, enjeksiyon malzemesi karışımda katkı olarak kullanıldığında taze ve sertleşmiş hal özelliklerine katkıda bulunacak şekilde iyileştirilme işlemine tabi tutulduktan sonra bu özellikler üzerindeki etkisi incelenmiştir.

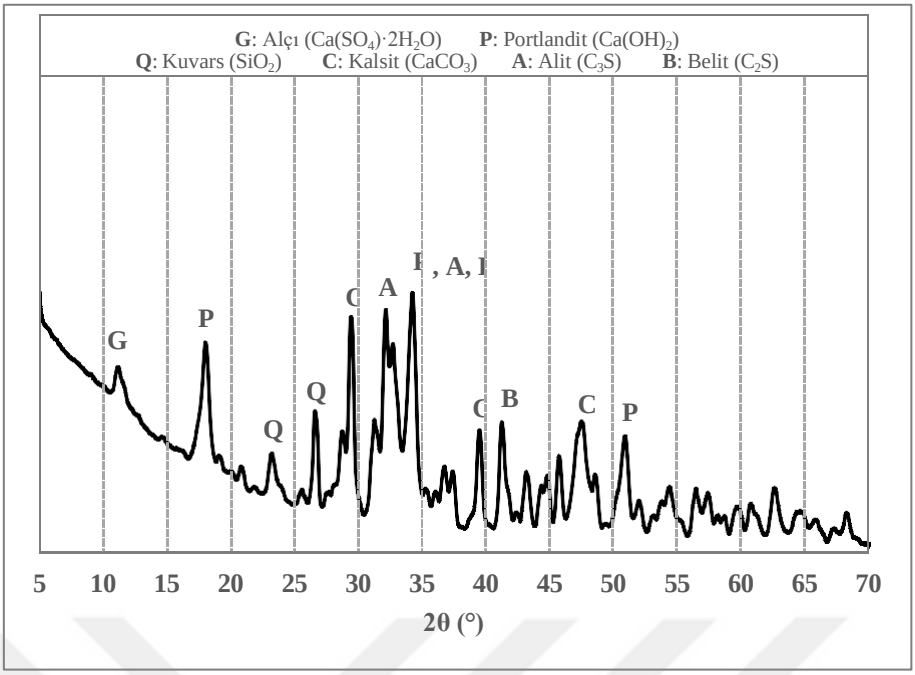
4.1 Kullanılan Malzemeler

4.1.1 Doğal Hidrolik Kireç

Enjeksiyon malzemesi üretiminde bağlayıcı olarak TS EN 459-1 sınıflandırmasına göre NHL 5 sınıfı doğal hidrolik kireç kullanılmıştır. Kullanılan kirecin fiziksel özellikleri Tablo 4.1'de, mineralojik bileşimi Şekil 4.1'de, oksit bileşimi ise Tablo 4.2 'de verildiği gibidir. Hammaddelerin mineralojik bileşimlerinin belirlenmesinde XRD, oksit bileşimlerinin belirlenmesinde ise XRF analizlerinden yararlanılmıştır. Her iki analiz de Yıldız Teknik Üniversitesi Merkez Laboratuvarı'nda gerçekleştirilmiş olup XRD analizi Malvern PANalytical X'Pert PRO cihazında 5-70° 2θ arasında CuKα radyasyonlu difraktometrede, XRF analizi ise Panalytical Epsilon4 cihazında yapılmıştır. Her iki analizde kullanılacak olan malzeme 50 μm elekten elenerek analiz için hazırlanmıştır.

Tablo 4.1 Doğal hidrolik kirecin fiziksel özellikleri

Malzeme	**Özgül Yüzey Alanı (m^2/g)**	**Yoğunluk (g/cm^3)**	**D_{50}**	**D_{90}**
NHL-5	0,66	2,74	48,14	119,27



Şekil 4.1 Doğal hidrolik kirecin XRD spektrumu

Tablo 4.2 Doğal hidrolik kirecin ağırlıkça yüzde oksit bileşimi

Malzeme	**CaO (%)**	**SiO_2 (%)**	**Al_2O_3 (%)**	**Fe_2O_3 (%)**	**SO_3 (%)**	**MgO (%)**	**K_2O (%)**	**TiO_2 (%)**
NHL-5	76,57	13,62	2,66	2,27	1,94	1,21	1,09	0,18

XRF analizi sonucunda elde edilen oksit bileşiminden yola çıkılarak bağlayıcıların bağlayıcılık indeksi (CI) ve hidrolik indeks (i) değerleri Eşitlik 4.1 ve Eşitlik 4.2 ‘de verilen bağıntılar kullanılarak hesaplanabilmektedir.

$$Hidrolik\ indeks = \frac{\%SiO_2 + \%Al_2O_3 + \%Fe_2O_3}{\%CaO + 1{,}4 \cdot \%MgO} \tag{4.1}$$

$$Bağlayıcılık\ indeksi = \frac{2{,}8 \cdot \%SiO_2 + 1{,}1 \cdot \%Al_2O_3 + 0{,}7 \cdot \%Fe_2O_3}{\%CaO + 1{,}4 \cdot \%MgO} \tag{4.2}$$

Deneysel çalışmalar kapsamında kullanılan doğal hidrolik kirecin bağlayıcılık indeksi değeri 0,54, hidrolik indeks değeri ise 0,23’tür. Bu sonuçlar Tablo 4.3’e göre değerlendirildiğinde, tez çalışması kapsamında kullanılan doğal hidrolik kirecin “orta hidrolik kireç” olarak sınıflandırılabileceği sonucuna ulaşılmaktadır [46], [48], [120], [174].

Tablo 4.3 Bağlayıcılar için hidrolik indeks ve bağlayıcılık indeksi sınıflandırması [46], [174]

Hidrolik İndeks	Bağlayıcılık İndeksi	Sınıflandırma
0,1-0,2	0,3-0,5	Zayıf hidrolik
0,2-0,4	0,5-0,7	Orta hidrolik
>0,4	0,7-1,1	Yüksek hidrolik

4.1.2 Kan Unu

Kan unu, bir mezbaha atığı olan sıvı kanın kesim sonrasında kanalizasyonlara ya da boş arazilere dökülmek yerine toplanarak değerlendirildiği bir yan üründür. Kesim esnasında açığa çıkan atık sıvı kan, hayvan kütlesinin yaklaşık %4'üne tekabül etmektedir [25]. TÜİK verilerine göre 2023 yılında toplamda 1 670 606 adet büyükbaş hayvan kesilmiştir [175]. Büyükbaş bir hayvanın ortalama ağırlığının minimum 500 kg civarında olduğu kabul edildiğinde kesim sonucunda açığa çıkan atık kan miktarının çok yüksek mertebelere ulaştığı görülmekte ve sıvı kanın yaklaşık %10'unun hemoglobin, albümin, globülin gibi proteinlerden oluştuğu da düşünüldüğünde bu atığın protein açısından çok değerli bir kaynak olduğu sonucuna ulaşılmaktadır [176]. Bu kaynak, bazı ülkelerde farklı endüstriler tarafından ikincil ürün olarak kullanılırken, gelişmemiş ekonomilerde kanalizasyonlara ya da boş arazilere dökülerek imha edilmektedir.

Atık sıvı kandan kan unu elde edilme prosedürü; mezbahalarda hayvanlar kesildikten sonra akan atık sıvı kanın toplanması, pıhtılaşana kadar ısıtılması, suyunun süzülmesi, kurutulup öğütülmesi aşamalarından oluşmaktadır. Bu ürün yüksek bir lizin, arginin, metionin ve sistin içeriğine sahip olup, yüksek azot içeriğine sahip bitki gübresi ya da yüksek proteinli bir hayvan yemi olarak kullanılabilmektedir [177].

Literatür çalışmaları incelendiğinde kan ununun farklı çalışmalara konu edildiği görülmüştür. Verbeek ve Van den Berg (2011) tarafından yürütülen çalışmada kan ununun biyoplastik yapımında kullanımı ele alınmıştır [178]. Benzer şekilde kan ununun termoplastik ve biyoplastik yapımında kullanımının farklı yönlerden ele alındığı birçok çalışma mevcuttur [179], [180], [181], [182], [183], [184], [185]. Buna karşın, protein açısından oldukça zengin bir madde olan kan ununun hem

antik hem de çağdaş literatürde bahsi geçen, yapı harçlarında protein katkısı olarak kullanılması ile ilgili bir çalışma bulunmamaktadır. Bu tez çalışması kapsamında kan unu, tarihi yapıların onarımında kullanılan enjeksiyon malzemesi karışımına eklenerek taze ve sertleşmiş haldeki özellikler üzerindeki etkisi incelenmiştir.

4.1.2.1 Kan Ununun Karakterizasyonu

Kan ununun karakterizasyonu kapsamında oksit bileşimi, kimyasal bileşimi (su, ham protein, ham yağ oranları ve pH değeri), köpüklenme özellikleri, FT-IR spektrumu ve hidrofobikliğinin test edilmesi çalışmalarına yer verilmiştir.

Kan unu, temin edilmesinin ardından herhangi bir işleme maruz bırakılmadan önce mekanik öğütücü ile öğütülmüş ve 100 µm elek açıklığına sahip bir elekten elenerek kimyasal ve fiziksel özelliklerinin belirlenmesi için hazır hale getirilmiştir. Kan ununun XRF analizi ile belirlenen oksit bileşimleri Tablo 4.4'te verildiği gibidir.

Tablo 4.4 Kan ununun ağırlıkça yüzde oksit bileşimi

Malzeme	Fe_2O_3 (%)	K_2O (%)	SO_3 (%)	CaO (%)	SiO_2 (%)	P_2O_5 (%)	Al_2O_3 (%)	Diğer (%)
Kan Unu	38,56	31,64	12,89	7,65	2,29	1,89	0,22	4,86

Kan ununun kimyasal bileşiminin tespit edilmesi amacıyla su, ham protein, ham yağ ve kül içeriği belirlenmiş ve pH ölçümü yapılmıştır (Tablo 4.5) Kül, ham yağ ve su içeriğinin belirlenmesinde kullanılan kuru madde içeriği AOAC tarafından oluşturulan yöntemlere göre belirlenmiştir [186]. Bu sonuçlara göre kan ununun protein oranının oldukça fazla olduğu görülmüştür. Protein oranının yüksek olmasının kana köpürme özelliği kazandırdığı bilinmektedir [187]. Bu doğrultuda, deneysel çalışmalar kapsamında, kanın köpürme karakteristiklerinin belirlenmesi önem kazanmıştır.

Tablo 4.5 Kan ununun kimyasal bileşimi ve pH değeri

Malzeme	Su İçeriği (%)	Ham Protein (%)	Ham Yağ (%)	Kül (%)	pH
Kan Unu	9,22∓0,19	79,58∓0,00	1,58∓0,05	4,92∓0,03	4,82∓0,02

Kan ununun köpürme özelliklerinin belirlenmesinde Gündoğan ve Can Karaca [188] tarafından açıklanan yöntem kullanılmıştır. Bu yönteme göre damıtılmış suya %3 oranında kan unu eklenerek karışım hazırlanmış, 1 N HCl ya da 1 N NaOH

kullanılarak pH'ı düzenlenmiş ve ardından bir homojenizatör ile 11000 rpm'de 2 dakika boyunca karıştırılmıştır. Bu karışım daha sonra 100 mL'lik dereceli silindire aktarılarak (Şekil 4.2), hacim okumaları yapılmış ve köpüklenme kapasitesi ile 10. ve 30. dakikalardaki köpük stabilitesi parametreleri Eşitlik 4.3 ve Eşitlik 4.4'e göre belirlenmiştir. Bu eşitliklerde, V_0 homojenizasyon öncesi çözelti hacmini, V_1 homojenizasyonun hemen sonrasındaki köpük hacmini, V_2 ise çözeltinin oda sıcaklığında 10 ya da 30 dakika beklemesi sonrasında kalan köpük hacmini ifade etmektedir [111]. Elde edilen sonuçlar Tablo 4.6'da verildiği gibidir.

$$Köpüklenme\ kapasitesi\ (\%) = \frac{V_1 - V_0}{V_0} \times 100 \tag{4.3}$$

$$Köpük\ stabilitesi\ (\%) = \frac{V_1}{V_2} \times 100 \tag{4.4}$$



Şekil 4.2 Köpüklenme analizi

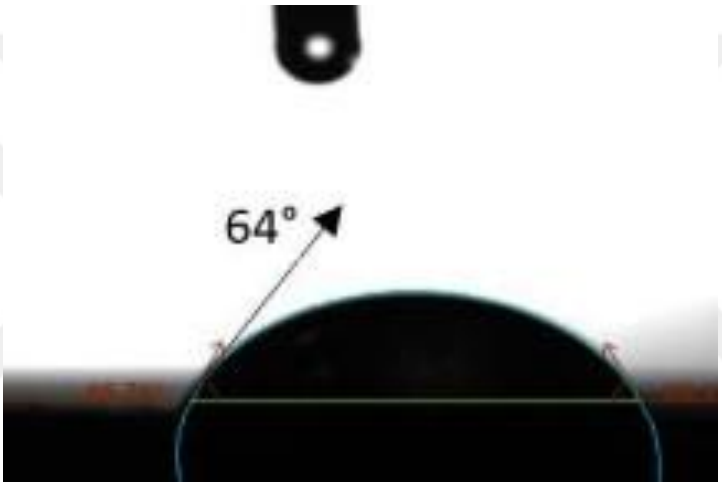
Tablo 4.6 Kan ununun köpüklenme karakteristikleri

Malzeme	**Köpüklenme Kapasitesi (%)**	**Köpük Stabilitesi (10. Dk) (%)**	**Köpük Stabilitesi (30. Dk) (%)**
Kan Unu	67,75∓3,91	93,54∓4,28	90,79∓4,31

Tablo 4.6'da verilen sonuçlara göre kan ununun yüksek bir köpüklenme kapasitesine sahip olduğu ve oluşan köpüklerin stabilitelerini çok yüksek oranda korudukları görülmüştür. Kan ununun köpüklenme özellikleri enjeksiyon

malzemesi karışımının birçok özelliğini etkileyeceği için oldukça önemli bir parametredir.

Kan unu numunesinin hidrofobikliğinin ölçülmesi amacıyla gerçekleştirilen temas açısı ölçümlerinde ise, toz haldeki kan unu numunesi sıkıştırılıp pelet haline getirilerek Bölüm 3'te anlatılan prosedüre göre temas açısı ölçümü yapılmıştır. Elde edilen sonuçlara göre kan ununun hidrofilik bir karakter gösterdiği görülmüştür (Şekil 4.3). Bu durumun kan proteinlerindeki hidrofobik grupların proteinlerin iç kısımlarına gömülü halde, proteinlerin yapısındaki hidrofilik özellik gösteren polar ve yüklü amino asitlerin ise kan unu partiküllerinin dış kısmında bulunmasından kaynaklandığı sonucuna varılmıştır.



Şekil 4.3 Kan unu numunesinin temas açısı görüntüsü

Kan ununun hidrofilik özellik gösterdiği sonucunun elde edilmesi, Fang vd. [21] tarafından yapılan çalışmadan elde edilen sonuçlarla paraleldir. Bu çalışmada hem kanın hem de kirecin hidrofilik karakter göstermesine karşın, bu iki malzemenin birlikte kullanılması sonucunda elde edilen karışımın sertleşmiş halde hidrofobik özellik gösterdiği gözlenmiştir. Literatür ile uyumlu bu sonuç, farklı oranlarda kan unu içeren doğal hidrolik kireç esaslı enjeksiyon malzemesi karışımlarının hidrofobikliğinin incelenmesi fikrini oluşturmuştur. Bu doğrultuda, farklı oranlarda kan unu içeren doğal hidrolik kireç esaslı enjeksiyon malzemesi karışımlarının temas açısı değerleri Tablo 4.7'de verilmiştir. Temas açısı değerlerinin tamamı 90°'den küçük olup kan ununun doğal hidrolik kireç esaslı sistemlere hidrofobik özellik kazandıramadığı görülmektedir.

Tablo 4.7 Farklı oranda kan unu içeren enjeksiyon malzemesi numunelerinin temas açıları

NHL 5	Su	Kan Unu	Temas Açısı (°)
1	0,8	0	0
		0,01	63,20
		0,02	55,00
		0,03	68,77
		0,04	61,00
		0,05	47,80

Elde edilen temas açısı ölçümleri sonucunda, kan unu katkılı enjeksiyon malzemelerine hidrofobiklik özelliği kazandırmak amacıyla bazı kimyasallardan yararlanılabileceği düşünülmüştür. Önceki bölümlerde açıklandığı üzere enjeksiyon malzemesi iki fazlı bir süspansiyondur. Katı fazların çözücülerle birlikte kullanıldığı bu tür süspansiyonlardaki en büyük problemlerden biri partikül aglomerasyonu ve faz ayrışmasıdır. Faz ayrışması enjeksiyon malzemesinin enjekte edilebilirlik özelliklerini olumsuz yönde etkileyerek enjeksiyon uygulamasını zorlaştırmakta ve uygulanma performansını düşürmektedir. Özellikle kanın yapısında bulundurduğu protein, lipid ya da hidrokarbon gibi çeşitli yapıların farklı polaritelere sahip olması, sulu ortamda aglomerasyon/pıhtılaşma eğilimine sebep olmaktadır. Bu sebeple stabilizasyon ajanları kullanılarak katı maddelerin aglomerasyon/pıhtılaşma potansiyellerinin engellenmesi hedeflenmektedir.

Kimyada stabilizasyon ajanları, koloidal süspansiyonlarda parçacık aglomerasyonunu ya da pıhtılaşmasını engelleyen bileşiklerdir. Bu bileşikler, malzemelerin yüzey kimyasını, morfolojisini ve parçacık dağılımını etkileyerek özelliklerini değiştirmeyi hedeflemektedir [189]. Çalışma prensipleri taneciklerin yüzeyine bağlanarak ani toparlanma/aglomerasyon eğiliminin ortadan kaldırılmasına olanak sağlamaya dayanmakta ve böylelikle, taneciklerin hidrofobik bir sistem oluşturmasını da sağlamaktadır [190]. Stabilizasyon ajanlarına sitrik asit, etilendiamin tetrasetik asit (EDTA) ve tuzları, stearik asit, tri sodyum sitrat gibi bileşikler örnek olarak verilebilmektedir [191], [192], [193]. Özellikle EDTA, biyolojik bileşenlerin de korunmasını sağlayabilmesi sebebiyle kan numunelerinin stabilizasyonu için sıklıkla tercih edilen bir antikoagülandır [194], [195].

Deneysel çalışmalar kapsamında kan ununun uygun bir stabilizasyon ajanı ile iyileştirilmesi sonrasında hem enjeksiyon süspansiyonu içindeki davranışının hem

de enjeksiyon malzemesinin sertleşmiş haldeki hidrofobiklik özelliğinin geliştirilmesi ve böylelikle kan ununun kireç esaslı enjeksiyon malzemeleri için bir katkı olarak kullanılabilme potansiyelinin araştırılması hedeflenmiştir.

4.1.2.2 Kan Ununun Farklı Stabilizasyon Ajanları ile İyileştirilmesi

Deneysel çalışmalar kapsamında kan ununun stabilizasyonunu ve hidrofobikliğinin sağlanması amacıyla sitrik asit, stearik asit ve tri sodyum sitrat olmak üzere 3 farklı stabilizasyon ajanından yararlanılmıştır. Bu stabilizatörler, hidrofobikliğin değerlendirildiği enjeksiyon malzemesi karışımlarına farklı oranlarda eklenmiş, daha sonra ön deneyler sonucunda belirlenen optimum oranlarda çözeltiler hazırlanarak kan unu ile karıştırılmıştır. Stabilizasyon ajanı çözeltisi için kullanılan oranlar Tablo 4.8'de verildiği gibidir. Hazırlanan karışımlar daha sonra etüvde kurutularak kullanıma hazır hale getirilmiştir.

Tablo 4.8 Kan ununun iyileştirilmesinde kullanılan stabilizasyon ajanı oranları ve iyileştirilmiş kan unu numunelerinin temas açısı değerleri

Stabilizasyon Ajanı	**Stabilizasyon Ajanı Çözeltisi**		**Kan Unu + Stablizasyon Ajanı Oranı**	**Temas Açısı (°)**
	Stabilizasyon Ajanı Oranı	**Saf Su Oranı**		
Tri Sodyum Sitrat	0,1			56,96
Sitrik Asit	0,5	1	1	0
Stearik Asit	0,03			73,18

Farklı kimyasallarla iyileştirme işlemine tabi tutulan kan unu numunelerinin temas açısı ölçümleri yapılmış, %10 oranında tri sodyum sitrat ile iyileştirilmiş kan ununun 56,96°'lik, %3 oranında stearik asit ile iyileştirilmiş kan ununun ise 73,18°'lik temas açısı değerleri verdiği görülürken %50 oranında sitrik asit ile iyileştirilmiş kan ununun tamamen hidrofilik özellik gösterdiği tespit edilmiştir. İyileştirilmiş kan unu numunelerinin doğal hidrolik kireç (NHL 5) esaslı enjeksiyon malzemesinde katkı olarak kullanılması sonucunda elde edilen temas açısı değerleri ise Tablo 4.9'da verilmiştir.

Tablo 4.9 Farklı stabilizasyon ajanları ile iyileştirilmiş kan unu içeren enjeksiyon malzemesi numunelerinin temas açıları

NHL 5	Su	İyileştirilmiş Kan Unu	Sorbitan Monooleat	İyileştirme Yöntemi	Temas Açısı (°)
1	0,8	0,03	0	Tri sodyum sitrat	118,29
			0	Sitrik asit	143,32
			0	Stearik asit	130,31
			0,01	Tri sodyum sitrat	142,04
			0,01	Sitrik asit	128,43
			0,01	Stearik asit	-

Bu tabloda verilen altı karışımın üçünde, piyasada sorbitan monooleat adıyla bilinen ve aynı zamanda bir stabilizasyon ajanı olan organik kökenli bir katkı akışkanlaştırıcı olarak kullanılmış ve temas açısı üzerindeki etkisi değerlendirilmiştir. Sorbitan monooleat katkısının hammadde bilgileri ile bazı fiziksel özellikleri Tablo 4.10'da sunulmaktadır.

Tablo 4.10 Sorbitan monooleat katkısının özellikleri

Sorbitan Monooleat	Kimyasal Formülü	Molekül Ağırlığı (g/mol)	Kaynama Noktası (°C)	Yoğunluğu (g/cm^3)
	$C_{24}H_{44}O_6$	428,5	260	1,10

Sorbitan monooleat, stabilizasyon ajanı olarak kan ununun iyileştirme işlemlerinde kullanıldığında beklenen hidrofobik etkiyi yaratmamasına rağmen, sitrik asit ya da tri sodyum sitrat ile iyileştirilmiş kan unu içeren karışımlara akışkanlaştırıcı olarak eklendiğinde hem enjeksiyon malzemesi karışımını akışkanlaştırma hem de kireç ile su arasındaki reaksiyonun etkisiyle yapısındaki polar grupların ortaya çıkması sayesinde karışımın hidrofobik özelliğini arttırma etkisi göstermiştir. Farklı stabilizasyon ajanlarıyla iyileştirilen kan unu katkılı enjeksiyon malzemesi numunelerinin sertleşmiş haldeki temas açısı değerleri 90°'den büyük olup, bu durum her birinin hidrofobik özelliğe sahip olduğunu göstermektedir. Tri sodyum sitrat ve sitrik asit ile iyileştirme yöntemlerinde bu stabilizasyon ajanları partiküllerin bir elektrik yükü ile yüklenmesini sağlarken stearik asit ile iyileştirme yönteminde stearik asit kan unu taneciklerinin yüzeyini kaplamaktadır.

Mekanizmalardaki bu farklılık sebebiyle, stearik asit ile iyileştirilmiş kan unu içeren enjeksiyon malzemesi numunesinde sorbitan monooleat katkısının hidrofobikliğe anlamlı bir etkisi gözlenmemiştir. Diğer iki yöntemde görülen hidrofobik etki, tri sodyum sitrat ile iyileştirilmiş kan unu içeren enjeksiyon malzemesi numunesinde temas açısı ölçümü için damlatılan su damlasının, numune üzerinde uzun bir süre boyunca stabil olarak kalmasını sağlamıştır. Ayrıca, iyileştirilmiş kan unu içeren enjeksiyon malzemelerinin temas açısı değerleri, iyileştirilmiş kan unu numunelerinin temas açısı değerlerinden oldukça yüksektir. Bu kısımda elde edilen sonuçlar Fang vd. [93] tarafından elde edilen sonuçlarla benzerdir.

Temas açısı ölçümleri sonrasında, başarılı bir enjeksiyon uygulaması için sınır şartları sağlanması gereken taze hal özelliklerinin belirlenmesi amacıyla Tablo 4.11'de verilen oranlar kullanılarak enjeksiyon malzemesi karışımları hazırlanmıştır. Süspansiyonda homojen dağılmayı sağlamak amacıyla karışımda kullanılacak iyileştirilmiş kan unu oranı %3'ten %1'e indirilmiştir.

Tablo 4.11 Ön deneylere tabi tutulan serilerin karışım oranları

Karışım	Karışım Oranları				İyileştirme Yöntemi
	NHL 5	Su	Kan Unu	Sorbitan Monooleat	
T-E	1	0,8	0,01	0	Tri sodyum sitrat
C-E				0	Sitrik asit
S-E				0	Stearik asit
T-E-S				0,01	Tri sodyum sitrat
C-E-S				0,01	Sitrik asit
S-E-S				0,01	Stearik asit

**Numune kodlarının belirlenmesinde iyileştirme için kullanılan kimyasallardan tri sodyum sitrat "T", sitrik asit "C" ve stearik asit "S" harfleri ile ifade edilmiştir. Numune kodlarında geçen "E" harfi, kan unu numunelerinin iyileştirilme işlemi sonrasında etüvde kurutulduğunu, "S" harfi ise karışımda sorbitan monooleat katkısının kullanıldığını göstermektedir.*

- **Karıştırma Metodu ve Taze Hal Özelliklerinin Test Edilmesi**

Tablo 4.11'de verilen oranlarla hazırlanan enjeksiyon malzemelerinin karıştırma prosedürü ile ilgili literatürde birçok farklı yöntem bulunmaktadır. Bu yöntemlerin bazılarında karıştırma hızları ile karıştırma süreleri arasında farklılıklar

bulunmaktadır [20], [130], [144]. Buna rağmen, literatürdeki çalışmaların çoğunluğunda 800 rpm hızda toplamda 13,5 dakikalık bir karıştırma yapılmaktadır [14], [70], [120], [132], [138], [152]. Bu doğrultuda karıştırma prosedürü, (i) doğal hidrolik kirecin karıştırma kabına alınarak topakların giderilmesi için 1-2 dakika boyunca karıştırılması, (ii) karıştırma suyunun bağlayıcı üzerine yavaş yavaş eklenmesi, (iii) 10 dakika boyunca 800 rpm'de karıştırmanın devam etmesi, (iv) 10. dakikada karışıma katkıların eklenmesi, (v) karıştırmanın 3,5 dakika boyunca devam etmesi adımlarından oluşmaktadır [120].

Başarılı bir enjeksiyon uygulaması için en uygun iyileştirme yönteminin belirlenmesinde deney prosedürleri ilerleyen bölümlerde detaylı bir şekilde anlatılacak olan akışkanlık, hacim sabitliği ve penetrasyon deneylerinin sonuçları etkili olmuştur. Karıştırma tamamlandıktan hemen sonra enjeksiyon malzemesi karışımları ilk olarak Marsh hunisi ile akışkanlık deneyine tabi tutulmuştur [196]. Akış özelliklerinin belirlenmesinin ardından penetrasyon özelliklerinin belirlenmesi amacıyla kum kolonu deneyi ve sonrasında hacim sabitliği özelliklerinin belirlenmesi amacıyla 24 saat süren terleme deneyi yapılmıştır [197], [198]. Taze hal deneylerinde elde edilen sonuçlar Tablo 4.12'de verilmiştir.

Tablo 4.12 Stabilizasyon ajanı katkılı karışımların taze hal deneyleri sonuçları

Karışım	**Akışkanlık (Marsh Hunisi)**	**Penetrasyon**		**Hacim Sabitliği**
	Akış süresi (sn)	**T_{36} (sn)**	**Değerlendirme**	**Terleme (%)**
T-E	134	-	Zor	0
C-E	150	-	Zor	2,1
S-E	80	-	Zor	0
T-E-S	34	6	Kolay	0
C-E-S	39	6	Kolay	7,8
S-E-S	50	-	Zor	0

Tablo 4.12'de verilen sonuçlar sorbitan monooleat katkısının, akışkanlık özelliğinin sağlanması açısından oldukça önemli olduğunu göstermiştir. Ayrıca, Bölüm 3'te bahsedilen taze hal özellikleri sınır şartlarını yalnızca T-E-S kodlu tri sodyum sitrat ile iyileştirilmiş kan unu ve sorbitan monooleat katkısı içeren enjeksiyon malzemesi karışımının sağladığı ve bu karışımın temas açısı ölçülerinin de diğer numunelere

göre daha hidrofobik olduğu (Tablo 4.9), tez çalışması kapsamında enjeksiyon malzemesi olarak bu karışımın kullanılabileceği görülmüştür. Dolayısıyla, deneysel çalışmalara tri sodyum sitrat kullanılarak iyileştirilmiş kan unu ile devam edilmesi uygun bulunmuştur.

- **İyileştirilmiş Kan Ununun Karakterizasyonu**

Tri sodyum sitrat ile yüzey modifikasyonu yapılan iyileştirilmiş kan unu, kurutma ve öğütme işlemlerinin hemen ardından karakterizasyon işlemlerine tabi tutulmuştur. İyileştirilmiş kan ununun karakterizasyonu kapsamında, kan ununa benzer şekilde, oksit bileşimi, kimyasal bileşimi (su, ham protein, ham yağ oranları ve pH değeri) ve köpüklenme özelliklerine ait testleri yapılmıştır. İyileştirilmiş kan ununun oksit bileşenleri Tablo 4.13'te verilmiştir.

Tablo 4.13 İyileştirilmiş kan ununun ağırlıkça yüzde oksit bileşimi

Malzeme	Fe_2O_3 (%)	K_2O (%)	SO_3 (%)	Na_2O (%)	CaO (%)	SiO_2 (%)	P_2O_5 (%)	Diğer (%)
İyileştirilmiş Kan Unu	37,98	30,85	12,41	6,53	4,00	1,43	1,97	4,83

İyileştirilmiş kan ununun kimyasal bileşiminin incelenmesinde, kan ununun karakterizasyonu işlemlerinde kullanılan prosedürler kullanılmış ve sonuçlar Tablo 4.14'te verilmiştir. Bu sonuçlara göre iyileştirilmiş kan ununun ham protein oranı, Tablo 4.5'te verilen kan ununun ham protein oranına kıyasla daha düşük elde edilmiştir. Bu sonuç, iyileştirme sonrasında birim hacimdeki kan unu numunesinde iyileştirme için kullanılan kimyasalın da bulunuyor olmasından kaynaklanmaktadır.

Tablo 4.14 İyileştirilmiş kan ununun kimyasal bileşimi ve pH değeri

Malzeme	Su İçeriği (%)	Ham Protein (%)	Ham Yağ (%)	Kül (%)	pH
İyileştirilmiş Kan Unu	6,70∓0,01	74,95∓0,01	1,50∓0,00	13,97∓0,82	6,12∓0,13

İyileştirilmiş kan ununun köpüklenme davranışları incelendiğinde, tri sodyum sitrat ile iyileştirme işleminin ardından köpüklenme kapasitesinde neredeyse yarı yarıya bir azalma gözlenmiş, ayrıca 10. ve 30. dakikalardaki köpük stabilitelerinin de kan ununun iyileştirme öncesindeki davranışına kıyasla oldukça azaldığı görülmüştür (Tablo 4.15).

Tablo 4.15 İyileştirilmiş kan ununun köpüklenme karakteristikleri

Malzeme	Köpüklenme Kapasitesi (%)	Köpük Stabilitesi (10. Dk) (%)	Köpük Stabilitesi (30. Dk) (%)
İyileştirilmiş Kan Unu	34,09∓3,21	40,69∓0,98	33,91∓0,81

4.2 Enjeksiyon Malzemesi Üretimi

Bu tez çalışması kapsamında, iyileştirilmiş kan unu ve sorbitan monooleat katkısının enjeksiyon malzemesinin taze ve sertleşmiş haldeki özelliklerine etkisinin incelenmesi amacıyla 4 farklı karışım planlanmış ve bu karışımların oranları Tablo 4.16'da verilmiştir. Tabloda verilen su ve akışkanlaştırıcı oranlarının, kan ununun iyileştirilmesi kapsamında üretilen enjeksiyon malzemesi karışımlarından (Tablo 4.11) farklı olduğu görülmektedir. Bu durum; yüksek su/bağlayıcı oranına sahip sistemlerin dayanımlarının düşük olması ve buna ek olarak, köpürme özelliği nedeniyle dayanımı düşürme potansiyeli olan iyileştirilmiş kan unu katkısı varlığının etkisiyle karışımın su ve akışkanlaştırıcı oranının optimum bir denge oluşturacak şekilde yeniden düzenlenmesidir.

Tablo 4.16 İyileştirilmiş kan unu katkılı enjeksiyon malzemesi serilerinin karışım oranları

Karışım	Karışım Oranları			
	NHL 5	**Su**	**Kan Unu**	**Sorbitan Monooleat**
REF	1	0,73	0	0,02
1-TES			0,01	
1,5-TES			0,015	
2-TES			0,02	

Enjeksiyon malzemesi karışımında kullanılan malzemelerin homojen olarak dağıtılması enjeksiyon malzemesinin taze ve sertleşmiş haldeki performansı üzerinde oldukça etkilidir. Enjeksiyon malzemeleri için standart bir karıştırma prosedürü bulunmamasına rağmen, literatürde genellikle 800 rpm ve 13,5 dakikalık bir karıştırma prosedürü uygulanmaktadır. Böylelikle, enjeksiyon malzemesi üretim prosedürü; (i) doğal hidrolik kirecin karıştırma kabına alınarak topakların giderilmesi için 1-2 dakika boyunca mekanik karıştırıcı 800 rpm devirde

karıştırılması, (ii) karıştırma suyunun %90'ının bağlayıcı üzerine yavaş yavaş eklenmesi, (iii) 10 dakika boyunca karıştırma yapılması, (iv) 10. dakikada karışıma iyileştirilmiş kan unu ve sorbitan monooleat katkısının eklenmesi, (v) karıştırmanın 3,5 dakika boyunca devam etmesi adımlarından oluşmaktadır [120], [132]. Karıştırmada kullanılan mekanik karıştırıcı Şekil 4.4'te verilmiştir.



Şekil 4.4 Çalışma kapsamında kullanılan mekanik karıştırıcı ve spiral şaft [132]

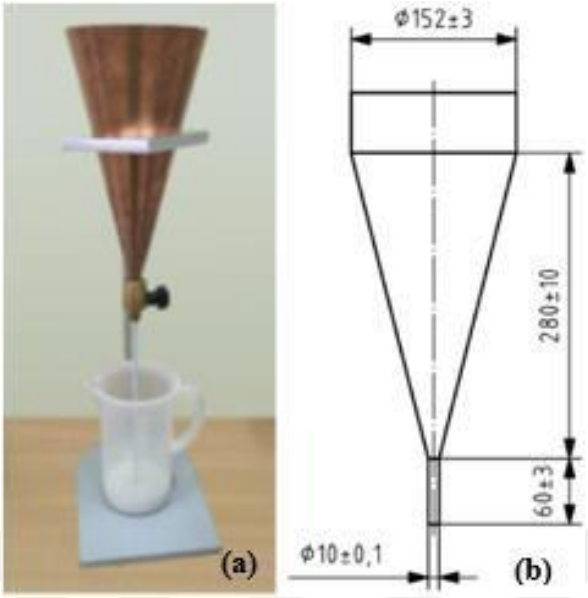
4.3 Karışımların Taze Hal Özelliklerinin Belirlenmesi

Başarılı bir enjeksiyon uygulaması için, enjeksiyon malzemesinin en dar açıklıklar boyunca ve kesintisiz bir şekilde akabilmesi, çatlak/boşluklardan geçebilmesi ve faz ayrışmasına uğramaması oldukça kritiktir. Bu sebeple farklı oranlarda iyileştirilmiş kan unu katkısı içeren enjeksiyon malzemesi karışımlarının enjeksiyon uygulaması sırasında nasıl davranacağının belirlenmesi için taze hal özelliklerinin tespiti oldukça kritiktir.

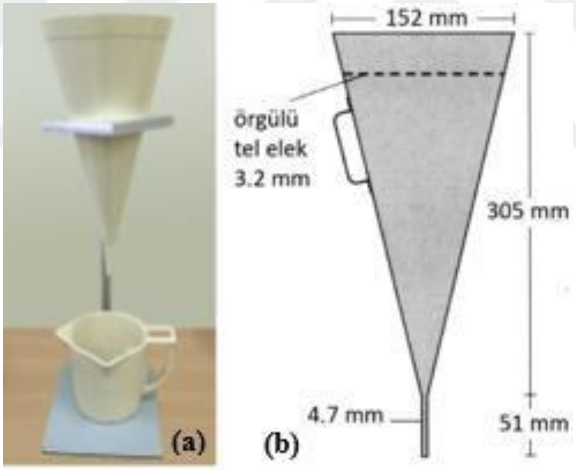
4.3.1 Akışkanlık

Taze hal özelliklerinin belirlenmesi amacıyla karıştırma prosedürü tamamlanmış olan enjeksiyon malzemeleri öncelikle akışkanlık testine tabi tutulmuştur. Literatürde enjeksiyon malzemesinin akışkanlık özelliğinin ölçülmesi amacıyla iki farklı yöntem kullanılmaktadır. TS EN 445'e göre uygulanan Akış Konisi testinde çıkış çapı 10 mm olan bir huniden akan toplamda 1000 mL malzemenin akış süresi ölçülmektedir (Şekil 4.5) [199]. TS EN 447'de bu sürenin 25 saniyeden küçük olması gerektiği belirtilmektedir [200]. ASTM D6910 standardına göre uygulanan Marsh hunisi deneyinde ise çıkış çapı 4,7 mm olan huniden akan toplam 500 mL malzemenin akış süresi ölçülmektedir (Şekil 4.6) [196]. Marsh hunisi deneyi için

ilgili standartta akış süresi kısıtı bulunmamakta fakat literatürde 500 mL'lik malzemenin 45 saniye içinde akışı tamamlaması gerektiği belirtilmektedir [134].



Şekil 4.5 (a) Akış konisi, (b) akış konisi ölçüleri [120]



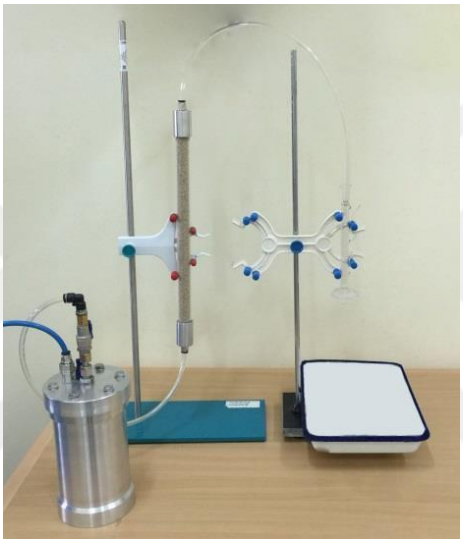
Şekil 4.6 (a) Marsh hunisi, (b) Marsh hunisi ölçüleri [120]

Tez çalışması kapsamında akışkanlık özelliklerinin belirlenmesi amacıyla hem akış konisi hem de Marsh Hunisi testleri yapılarak sınır şartların kontrolü sağlanmıştır. Her iki test kapsamında da enjeksiyon malzemesinin ayrışmaya uğramadan kullanılması ve deneyin tamamlanması sağlanmıştır.

4.3.2 Penetrasyon

Akışkanlık özelliğinin tayininin ardından enjeksiyon malzemesi karışımının penetrasyon özellikleri ölçülmüştür. Enjeksiyon malzemesinin farklı genişliklere

sahip çatlaklar ve boşluklar içine penetre olabilme başarısını ölçmek amacıyla TS EN 1771 standardına göre kum kolonu testi yapılmaktadır (Şekil 4.7) [197]. Kum kolonu testinde, 36 cm uzunluğa ve 22,2∓0,3 mm çapa sahip plastik tüpün içerisine 0,4 mm ve üzeri genişliğe sahip çatlakların modellenmesi amacıyla 2,0-4,0 mm boyutlarında silis esaslı dere kumu doldurularak hasarlı yapıdaki çatlakların modellenmesi sağlanmıştır. Taze haldeki enjeksiyon malzemesi 0,075 ± 0,0025 MPa sabit basınç ile tüp içindeki, kum ile oluşturulan ortama enjekte edilmiştir. Enjeksiyon malzemesinin tüpün üst yüzeyine ulaştığı süre (T_{36}) belirlenmiş ve 50 saniyeden az olma kriterine göre değerlendirilmiştir [18], [134].



Şekil 4.7 Kum kolonu deney düzeneği [120]

Ayrıca enjeksiyon malzemesinin penetrasyon özelliği, 1 bar basınç altında kum kolonundan geçişine göre aşağıda açıklandığı şekilde sınıflandırılmaktadır;

- Enjeksiyon malzemesi kum ile dolu tüpü tamamen geçip tüpün sonundaki kapta 20 mL toplanabiliyorsa “kolay”,
- Enjeksiyon malzemesi kum ile dolu tüpü tamamen geçiyor fakat tüpün sonundaki kaba malzeme ulaşmıyorsa “uygulanabilir”,
- Enjeksiyon malzemesi kum ile dolu tüpte ilerleyemiyorsa “zor” olarak sınıflandırılmaktadır.

Penetrasyon özelliğinin tayini amacıyla Şekil 4.7’de verilen düzenekteki hazneye yerleştirilen taze haldeki ayrışmaya uğramamış malzemeye 1 bar basınç verilerek borulardan geçip 2,00-4,00 mm aralığındaki silis esaslı dere kumu kullanılarak

oluşturulan modellenmiş çatlak ortamı boyunca ilerlemesi sağlanmış, 36 cm boyundaki kum kolonunun en üst ucuna ulaşma süresi not edilmiş ve penetrasyon özellikleri sınıflandırılmıştır.

4.3.3 Hacim Sabitliği

Enjeksiyon malzemesinin hacim sabitliğinin ölçülmesi amacıyla TS EN 445 veya ASTM C940 standartlarında verilen prosedürle taze haldeki enjeksiyon malzemesi üretimden hemen sonra dereceli ölçüm kabına yerleştirilerek ağzı kapatılmış ve 24 saat bekletildikten sonraki toplam terleme miktarı Eşitlik 4.5'te verilen bağıntıya göre hesaplanmıştır (Şekil 4.8) [198], [199].



Şekil 4.8 Hacim sabitliği ölçümü [120]

24 saat sonunda elde edilen terleme oranı değerinin %5'ten düşük olması durumunda enjeksiyon malzemesinin yeterli hacim stabilitesine sahip olduğu belirtilmektedir [129], [144]. Bu bağıntıda, h_s 24 saat sonundaki terleme suyunun yüksekliğini, h_0 ise enjeksiyon malzemesinin başlangıçtaki yüksekliğini ifade etmektedir.

$$Terleme\ (\%) = \frac{h_s}{h_0} \times 100 \tag{4.5}$$

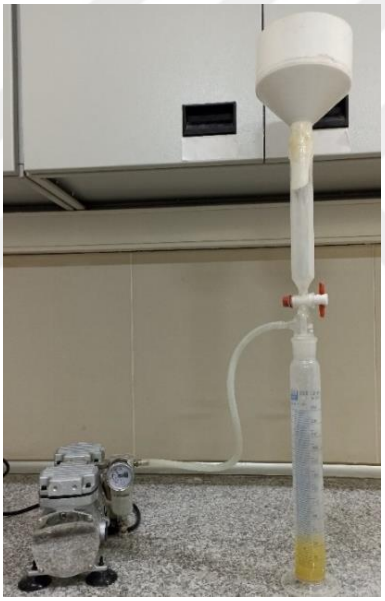
4.3.4 Birim Hacim Ağırlık

Enjeksiyon malzemesi karışımlarında bulunan ve köpürme özelliğine sahip olan iyileştirilmiş kan unu katkısının taze haldeki birim hacim ağırlık özelliğine etkisinin

belirlenmesi amacıyla TS EN 1015-6 standardındaki prosedüre göre birim hacim ağırlık değerleri belirlenmiştir. Bu ölçümler, 1 L hacme sahip bir kabın içine doldurulan enjeksiyon malzemesi karışımının ağırlığının belirlenmesi ile yapılmıştır [201].

4.3.5 Su Tutma

Enjeksiyon malzemesi karışımlarının su tutma özelliğinin belirlenmesi için ASTM C941-02 standardında verilen fakat bazı revizyonlar ile kireç esaslı enjeksiyon malzemelerine uyarlanan prosedür kullanılmıştır [132], [202], [203]. Bu prosedüre göre, karışımların her biri, karıştırmanın tamamlanmasının ardından Şekil 4.9'da görüntüsü sunulmuş olan, içerisine filtre kağıdı yerleştirilmiş huninin içerisine doldurulmuştur.



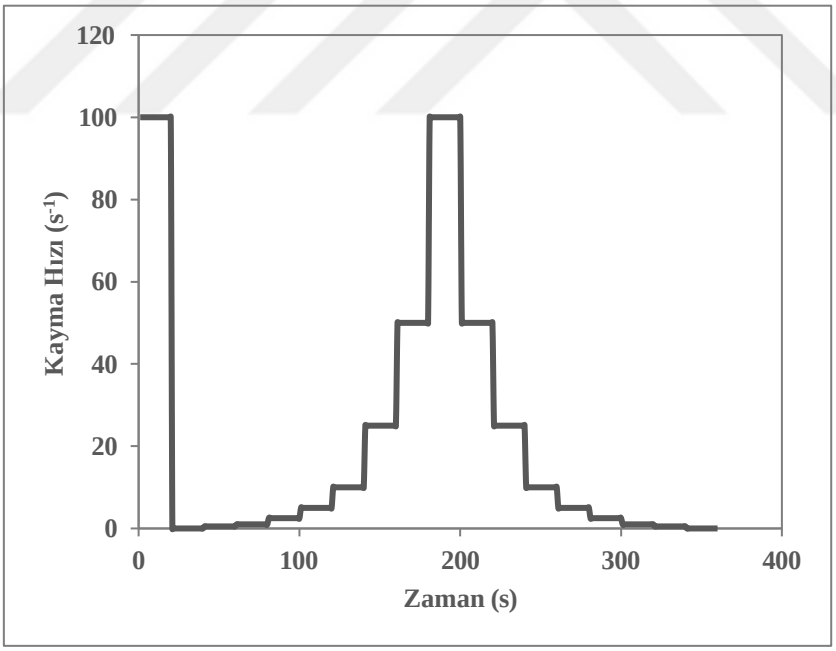
Şekil 4.9 Su tutma deney düzeneği

ASTM C941-02 standardında 95 kPa olarak verilen vakum, yüksek su/bağlayıcı oranına sahip enjeksiyon malzemeleri için 5 kPa olarak değiştirilmiştir [14]. Vananın açılmasıyla birlikte huninin içerisindeki enjeksiyon malzemesinin suyu ayrışarak dereceli silindirde birikmeye başlamıştır. İlgili standarda göre dereceli silindirdeki su miktarının 60 mL olduğu sürenin kaydedilmesi gerekirken, literatürde bu miktarda suyun birikmesi için geçecek süre boyunca enjeksiyon malzemesinin segregasyona uğrayacağı belirtilmektedir [14], [132], [144]. Bu sebeple bu çalışma kapsamında dereceli silindirdeki su miktarının 30, 45 ve 60 mL olduğu süreler kaydedilmiştir.

4.3.6 Reolojik Ölçümler

Enjeksiyon malzemesi karışımlarının reolojik özelliklerinin belirlenmesinde Anton-Paar RheolabQC rotasyonel reometre ve Newtonian olmayan davranışa sahip veya sedimentasyona uğrayan malzemelerin reolojik ölçümleri için daha uygun olduğu belirtilen 4 bıçaklı Vane karıştırıcısı kullanılmıştır [204], [205]. Ölçümler, karıştırmanın tamamlanmasının hemen ardından 20°C sıcaklık altında gerçekleştirilmiştir.

Reolojik ölçümlere ait prosedür; (i) hava kabarcıklarının ortadan kaldırılması amacıyla karışımın 100 s^{-1} kayma hızı ile 20 sn boyunca ön karışıma maruz bırakılması ve 20 saniye dinlendirilmesi, (ii) her bir aşama 20 saniye sürecek şekilde kayma hızının kademeli olarak 0,1 s^{-1}'den 100 s^{-1}'e yükseltilmesi, (iii) karışımın 100 s^{-1} kayma hızında 20 saniye bekletilmesi, (iv) her bir aşama 20 saniye sürecek şekilde kayma hızının kademeli olarak 100 s^{-1}'den 0,1 s^{-1}'e düşürülmesi adımlarından oluşmaktadır [206]. Reolojik ölçüm prosedürü şematik olarak Şekil 4.10'da verilmiştir.



Şekil 4.10 Reolojik ölçüm prosedürü [203]

4.4 Karışımların Sertleşmiş Hal Özelliklerinin Belirlenmesi

4.4.1 Enjeksiyon Malzemesi Numune Üretimi ve Kür Koşulları

Farklı oranlarda iyileştirilmiş kan unu içeren enjeksiyon malzemesi karışımları, taze hal deneylerinin ardından mekanik, fiziksel, durabilite ve iç yapı özelliklerinin belirlenmesi amacıyla kalıplara yerleştirilmiştir. Enjeksiyon malzemelerinin kür koşulları için özel bir standart bulunmadığından TS EN 1015-11 standardında verilen kür koşulları uygulanmıştır [120], [207]. Bu standarda göre numuneler, kalıba yerleştirildikten hemen sonra %95∓5 bağıl nem ve 20∓2°C sıcaklıkta muhafaza edilmiş, 7. günün sonunda kalıptan çıkarılmış ve deney gününe kadar aynı sıcaklıkta %65∓5 bağıl nem ortamında kürlenmiştir.

4.4.2 Fiziksel Özelliklerin Belirlenmesi

Üretilen her bir serinin 28 ve 90 gün sonundaki fiziksel özellikleri belirlenmiştir. Sertleşmiş haldeki numunelerin temel fiziksel özelliklerini belirlemek amacıyla; kılcal su emme, ağırlıkça ve hacimce su emme testleri ile temas açısı ölçümleri yapılmıştır.

4.4.2.1 Temel Fiziksel Özellikler

Enjeksiyon malzemesi numunelerinin 28. ve 90. günlerdeki temel fiziksel özelliklerinin belirlenmesi için literatürde verilen yöntemler kullanılmıştır [120]. Sertleşmiş haldeki özgül ağırlık, birim hacim ağırlık, kompasite, porozite, ağırlıkça ve hacimce su emme parametrelerinin belirlenmesi için dört adet serinin her birinden üçer adet numune kullanılmıştır. Bu numuneler öncelikle etüvde 60∓2°C sıcaklıkta değişmez ağırlığa gelene kadar, daha sonra desikatörde oda sıcaklığına gelene kadar bekletilmiştir. Daha sonra numuneler özgül ağırlık değerinin belirlenmesi için toz haline getirilmiştir. Tez çalışması kapsamında özgül ağırlık değerinin belirlenmesinde Yıldız Teknik Üniversitesi Merkez Laboratuvar bünyesindeki Quantachrome Ultrapyc 1200e marka piknometre kullanılmıştır. Diğer temel fiziksel özelliklerin belirlenmesinde ise öncelikle desikatörde soğutulan numunelerin ağırlıkları ölçülmüştür (W_0). Daha sonra bu numuneler 24 saat boyunca suda bekletilerek suya doyurulmuş, sonrasında suya doygun numunelerin havada (W_{sh}) ve sudaki (W_{ss}) ağırlıkları ölçülmüştür. Bu parametreler kullanılarak Eşitlik 4.6'ya göre birim hacim ağırlık (β), Eşitlik 4.7'ye göre

kompasite (k) ve porozite (p), Eşitlik 4.8'e göre hacimce su emme (h_s) ve Eşitlik 4.9'a göre ağırlıkça su emme (a_s) değerleri bulunmuştur.

$$\beta = \frac{W_0}{W_{sh} - W_{ss}} \ (g/cm^3) \tag{4.6}$$

$$k(\%) = \frac{\beta}{\gamma} \times 100 \ \ , \ \ p(\%) = 100 - k \tag{4.7}$$

$$h_s(\%) = \frac{W_{sh} - W_0}{W_{sh} - W_{ss}} \times 100 \tag{4.8}$$

$$a_s(\%) = \frac{W_{sh} - W_0}{W_0} \times 100 \tag{4.9}$$

4.4.2.2 Kılcal Su Emme

Enjeksiyon malzemelerinin kılcal su emme katsayılarının belirlenmesinde TS EN 15801 standardında verilen prosedür uygulanmıştır [208]. 28. ve 90. günlerde, üretilen 4 adet seri için her bir seriden 3'er adet prizmatik numune öncelikle etüvde 60∓2°C sıcaklıkta değişmez ağırlığa gelene kadar, daha sonra desikatörde oda sıcaklığına gelene kadar bekletilmiştir. Test başlangıcında, desikatörden çıkarılan numuneler tartılmış (W_0) ve su ile temas edecek yüzeylerinin boyutları ölçülerek alan (A) hesaplaması yapılmıştır. Daha sonra bir tepsi içerisine en az 5 mm kalınlıktaki suya doygun pamuk tabaka yerleştirilmiştir. Deneyin başlangıç anı t=0 s olarak not edilmiş ve ilk 1 saat içinde 7 adet olmak üzere önceden belirlenmiş sürelerde toplam 10 adet ağırlık ölçümü yapılmıştır (W_i) (Şekil 4.11).



Şekil 4.11 Kılcal su emme deneyi

Her bir ölçüm sonucunda numunelerin emdiği su miktarları Eşitlik 4.10'a göre hesaplanmış ve Q_i-$\sqrt{ti}$ grafikleri çizilerek kılcal su emme katsayıları belirlenmiştir.

$$Q_i = \frac{W_i - W_0}{A} \ (g/mm^2) \tag{4.10}$$

4.4.2.3 Temas Açısı

Karışımların ıslanabilirlik davranışları Yıldız Teknik Üniversitesi Çevre Mühendisliği Bölümü İçme Suyu Laboratuvarı'nda bulunan Attension Theta Lite marka optik tensiyometre kullanılarak belirlenmiştir. Bu amaçla, 28. ve 90. günleri tamamlanan enjeksiyon malzemesi numunelerine temas açısı ölçümleri yapılmıştır (Şekil 4.12).



Şekil 4.12 Temas açısı ölçümü

Ölçümler, 5 µL çift distile su damlasının numunenin yüzeyine damlatılması ve damlanın yüzeye temas ettiği andan itibaren 10 saniye boyunca damlacığın yüzey ile oluşturduğu açının kayda alınması ile yapılmıştır. Her bir numune için 3 adet temas açısı ölçümü yapılmış, nihai temas açısı sonucuna ise her ölçümde 10 saniyelik kayıt sürecinde elde edilen tüm temas açılarının ortalaması alınarak ulaşılmıştır.

4.4.3 Mekanik Özelliklerin Belirlenmesi

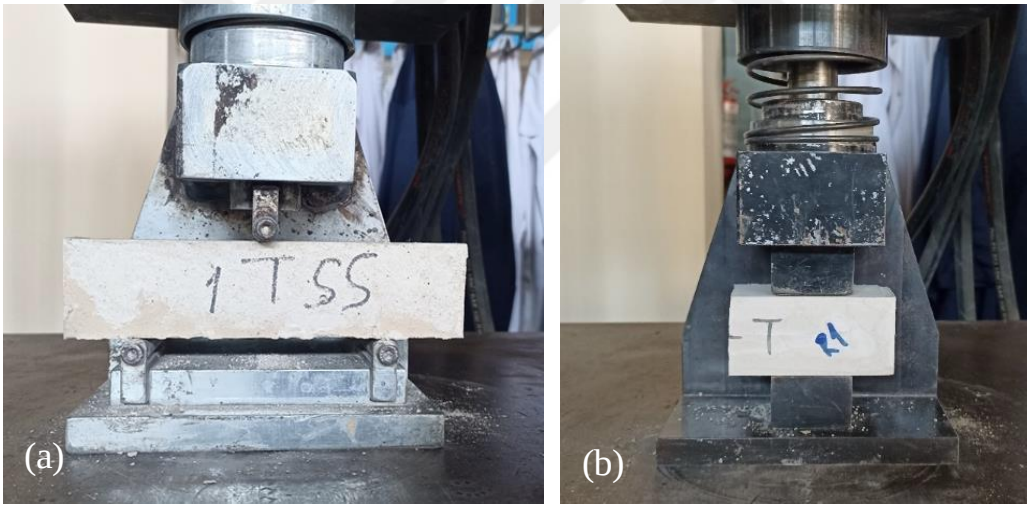
Üretilen her bir serinin 28 ve 90 gün sonundaki basınç ve eğilme dayanımları belirlenmiştir.

4.4.3.1 Eğilme ve Basınç Dayanımı

Enjeksiyon malzemelerinin eğilme dayanımlarının belirlenmesi amacıyla, üretilen her dört seriden 28. ve 90. günlerde üçer adet 40x40x160 mm boyutlarında numune kullanılmıştır. Eğilme dayanımının belirlenmesinde TS EN 1015-11 standardında verilen prosedür uygulanmıştır [207].

TS EN 1015-11 standardında belirtilen yükleme hızı ve ön yük değerleri dikkate alınarak üç noktada eğilme testi uygulanmıştır (Şekil 4.13). Test sonucunda eğilme dayanımı (f_e), numunenin taşıdığı maksimum yük (P) kullanılarak Eşitlik 4.11 kullanılarak hesaplanmaktadır. Bu bağıntıda yer alan l değeri (mm) mesnetler arasındaki mesafeyi, b ve d değerleri (mm) numunenin kesit boyutlarını ifade etmektedir.

$$f_e = 1{,}5\ \frac{P \cdot l}{b \cdot d^2}\ (N/mm^2) \tag{4.11}$$



Şekil 4.13 (a) Eğilme deneyi, (b) basınç deneyi

Basınç dayanımı testinde ise eğilme testi sonucunda kırılan parçaların üzerine konulan 40x40 mm boyutları ile sınırlandırılan alana (Şekil 4.13), standartta verilen ön yük ve yükleme hızı değerleri dikkate alınarak basınç yükü verilmiştir. Test sonucunda basınç dayanımı (f_b), numunenin taşıdığı maksimum yük (P) kullanılarak Eşitlik 4.12 ile hesaplanmaktadır.

$$f_b = \frac{P}{A}\ (N/mm^2) \tag{4.12}$$

4.4.4 Durabilite Özelliklerinin Belirlenmesi

Enjeksiyon malzemesinin çevresel etkilere karşı dayanıklılığının incelenmesi amacıyla donma-çözünme testi yapılmıştır.

4.4.4.1 Donma-Çözünme Etkisi

Enjeksiyon malzemelerinin donma-çözünme etkisi altındaki davranışının incelenmesi için özel bir standart bulunmamaktadır. Bu çalışma kapsamında enjeksiyon malzemesi numunelerinin tekrarlı donma-çözünme etkisine direncinin ölçülmesi amacıyla ASTM D560 standardında verilen prosedür uygulanmıştır [209]. Donma-çözünme testi için her bir seriden üçer adet 40x40x160 mm boyutlarındaki prizmatik numune öncelikle 56. güne kadar Bölüm 4.4.1'de açıklanan koşullarda kürlenmiştir. Kür süresinin tamamlanmasından sonra numuneler öncelikle 24 saat suda bekletilerek suya doyurulmuş ve ilk ağırlık (m_i) kaydedilmiştir. Daha sonra 24 saat boyunca donmada (-10°C), 24 saat boyunca çözünmede (+20°C) ve %95∓5 bağıl nemli ortamda bekletilmiştir. Her 10 çevrim sonrasında numunelerin ağırlık ölçümleri yapılmıştır.

4.4.5 İç Yapı Özelliklerinin Belirlenmesi

Üretilen enjeksiyon malzemesi karışımlarının iç yapı özelliklerinin incelenmesi ile karbonatlaşma ve hidratasyon reaksiyonlarının kinetiklerinin tez çalışması kapsamında kullanılan katkıların varlığından nasıl etkilendiğinin açıklanması hedeflenmiştir. İç yapı analizi sonuçları, elde edilen fiziksel, mekanik ve durabilite deneyi sonuçlarının yorumlanmasına da olanak sağlamaktadır.

İç yapı analizlerinde kullanılacak olan numuneler öncelikle kimyasal bağlı suyun tamamının yok edilmesi ve böylelikle hidratasyon ve karbonatlaşma reaksiyonlarının durmasını sağlamak amacıyla 60°C sıcaklıktaki etüvde kurutulmuştur. Kurutulan numuneler daha sonra XRD, FT-IR ve TG-DTA analizleri için havanda ezilerek toz haline getirilmiş, SEM analizi için ise uygun boyutlarda parçalara ayrılmıştır. Her bir analiz numune üretiminden sonraki 28. ve 90. günlerde yapılmıştır.

4.4.5.1 FT-IR Analizi

Enjeksiyon malzemesi karışımlarındaki organik bileşiklerin belirlenmesi, iyileştirilmiş kan unu veya sorbitan monooleat katkısının hidratasyon ya da

karbonatlaşma reaksiyonlarının ilerlemesi ya da bu reaksiyonlar sonucunda oluşan bileşiklerin dönüşümlerinin tespit edilmesi FT-IR analizi gerçekleştirilmiştir. FT-IR analizi, Yıldız Teknik Üniversitesi Merkez Laboratuvarı'nda bulunan Perkin Elmer marka Spectrum 100 model spektrometre kullanılarak ATR tekniği ile 650-4000 cm^{-1} dalga boyları arasında yapılmıştır.

4.4.5.2 XRD Analizi

Enjeksiyon malzemesi karışımlarının yapısındaki hidrate olmuş ve karbonatlaşmış fazların mineral kompozisyonları XRD analizi ile belirlenmiştir. Analizler Yıldız Teknik Üniversitesi Merkez Laboratuvarı'nda bulunan Malvern PANalytical X'Pert PRO cihazında yapılmıştır. Analizler 5-70° 2θ arasında CuKα radyasyonlu difraktometrede gerçekleştirilmiştir.

4.4.5.3 TG-DTA Analizi

Enjeksiyon malzemesi karışımlarına katkı olarak eklenen malzemelerin reaksiyon kinetikleri üzerindeki etkisinin belirlenmesi amacıyla Yıldız Teknik Üniversitesi Merkez Laboratuvarı'nda termogravimetrik analiz yapılmıştır. Analizlerin yapılmasında PerkinElmer marka Diamond TG/DTA cihazı kullanılmış, statik azot gazı varlığında 10°C/dk ısıtma hızı ile 30-900°C sıcaklık aralığında ağırlık kaybı kaydedilmiştir.

4.4.5.4 SEM-EDS Analizi

SEM analizinde ise; karışımların iç yapılarının ve morfolojilerinin görüntülenmesi, ortamda biriken belirgin bir bileşen olup olmadığının tespit edilmesi amacıyla belirli büyütmelerde görüntüler alınmaktadır. Tez çalışması kapsamında Yıldız Teknik Üniversitesi Merkez Laboratuvarı'nda bulunan Zeiss marka EVO LS 10 model SEM cihazı kullanılarak analizler gerçekleştirilmiştir. Enjeksiyon malzemesi karışımlarının iç yapılarının görüntülenmesi amacıyla 400 ve 10.000x büyütmelerde görüntüler alınmıştır.

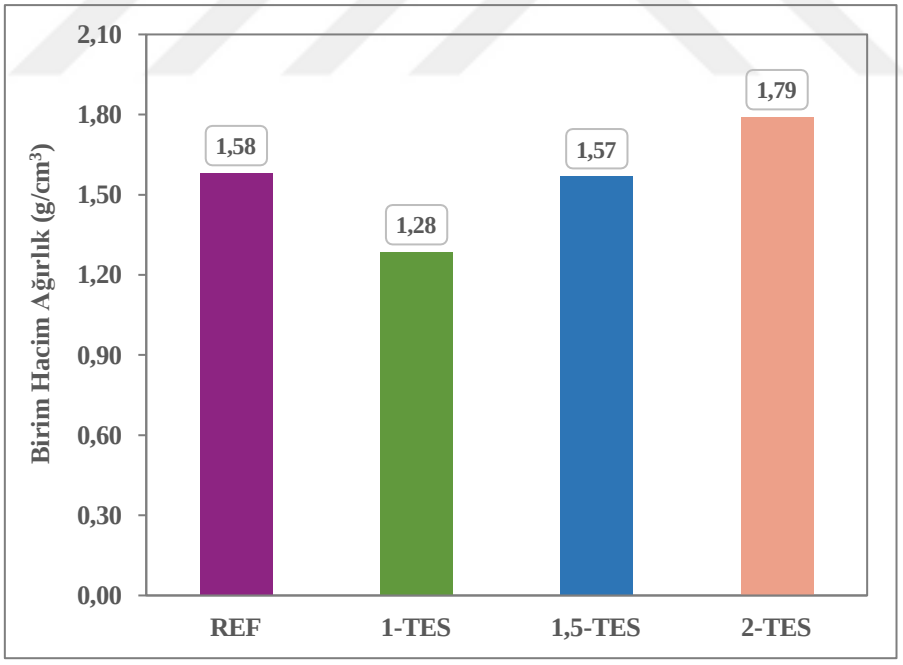
5
DENEY SONUÇLARININ DEĞERLENDİRİLMESİ

Deneysel çalışmalar kapsamında farklı oranlarda iyileştirilmiş kan unu ile katkılandırılmış enjeksiyon malzemelerinin taze ve sertleşmiş hal özellikleri incelenmiş, iyileştirilmiş kan unu ve sorbitan monooleat katkısının etkisi belirlenmiş ve değerlendirilmiştir.

5.1 Enjeksiyon Malzemesi Taze Hal Özellikleri

5.1.1 Birim Hacim Ağırlık

Taze halde birim hacim ağırlık ölçümü sonuçları Şekil 5.1'de verilmiştir.



Şekil 5.1 Taze halde birim hacim ağırlık değerleri

Birim hacim ağırlık değerleri incelendiğinde, 1-TES serisinin birim hacim ağırlığının REF serisine kıyasla %18,9 oranında azaldığı, artan kan oranlarında ise birim hacim ağırlık değerlerinin 1-TES serisine kıyasla arttığı gözlenmiştir. 1,5-

TES serisinin birim hacim ağırlığının REF serisi ile neredeyse aynı olduğu, 2-TES serisinin birim hacim ağırlığının ise REF serisine kıyasla %13,3 oranında arttığı tespit edilmiştir. Bu sonuçlara göre 1-TES serisinin taze halde maksimum oranda boşluk içerdiği ve bu boşlukların Bölüm 4'te anlatılan kanın köpüklenme özelliğinden kaynaklandığı sonucuna varılmıştır. Diğer yandan köpüklenme özelliğine sahip iyileştirilmiş kan unu oranının artmasıyla birlikte karışımın birim hacim ağırlığının artması, bu katkının yüksek oranlarda kullanılması durumunda ortamdaki boşluk miktarının azaldığını göstermiş, bu durumun da artan iyileştirilmiş kan unu oranı ile birlikte aglomerasyon eğiliminin artması ve azalan yüzey alanının köpüklenme etkisini azaltmasından kaynaklanabileceği yorumu yapılmıştır. Enjeksiyon malzemesi karışımlarının üretimden hemen sonraki görüntüleri Şekil 5.2'de verilmiştir. Bu görüntüler iyileştirilmiş kan ununun köpüklenme özelliğinin enjeksiyon malzemesi karışımlarının taze halde boşluklu bir yapıya sahip olmasına sebep olduğunu göstermektedir.



Şekil 5.2 (a) REF, (b) 1-TES serilerinin taze hal görüntüleri

5.1.2 Akışkanlık, Penetrasyon ve Hacim Sabitliği

İyileştirilmiş kan unu katkısının taze hal özellikleri üzerindeki etkisinin belirlenmesi amacıyla serilerin akışkanlık, penetrasyon ve hacim sabitliği ölçümleri gerçekleştirilmiş ve sonuçlar Tablo 5.1'de verilmiştir. Bu sonuçlara göre; 0,73 su/bağlayıcı oranına sahip, akışkanlaştırıcı olarak bağlayıcı ağırlığının %2'si kadar sorbitan monooleat katkısı içeren ve %0-1-1,5-2 oranlarında iyileştirilmiş kan unu

katkısı içeren bütün serilerin akışkanlık, penetrasyon ve hacim sabitliği özellikleri için gerekli sınır şartları sağladığı görülmüştür.

Tablo 5.1 Enjeksiyon malzemesi karışımlarının akışkanlık, penetrasyon ve hacim sabitliği ölçüm sonuçları

Karışım	Akışkanlık		Penetrasyon		Hacim sabitliği
	Akış Süresi (Marsh Hunisi) (sn)	Akış Süresi (Akış konisi) (sn)	T_{36} (sn)	Enjekte Edilebilirlik	Terleme (%)
REF	30	10	4	Kolay	2,2
1-TES	44	12	5	Kolay	0
1,5-TES	42	12	9	Kolay	0,9
2-TES	40	11	8	Kolay	2,8

Tablo 5.1'de verilen sonuçlara göre iyileştirilmiş kan unu ilavesinin, enjeksiyon malzemesinin akış süresini arttırdığı fakat artan kan unu katkısıyla birlikte akış süresinin azalma eğilimi gösterdiği belirlenmiştir. Bu durum, literatürde karışımların boşluk oranlarının akış özellikleri üzerinde etkisi olduğunun da belirtilmesi sebebiyle, karışımların boşluklu olma durumu ya da artan toz malzeme oranları ile ilişkilendirilmiştir [12]. 1-TES serisinin akışkanlık deneyinde, birim hacim ağırlık ölçümleri ile ortaya koyulan yüksek oranda hava boşluğu içeriği etkisiyle enjeksiyon malzemesi karışımının huniden akabilmesi için gerekli olan huninin çıkış ucuna doğru hareketinin azalmasından dolayı akış süresinin arttığı gözlenmiş ve akış süresinin artışı bu durum ile ilişkilendirilmiştir. Taze halde boşluk oranı REF serisi ile neredeyse aynı olan 1,5-TES serisi ve boşluk oranı en düşük olan 2-TES serisinin akış sürelerinin REF serisinden uzun olması ise 1,5-TES ve 2-TES serilerinin içeriğindeki toz malzeme oranının artması ile birlikte kıvamın yoğunlaşması ile ilişkilendirilmiştir. Şekil 5.1'de verilen birim hacim ağırlık değerlerinden yola çıkılarak, artan kan oranıyla beraber aglomerasyon etkisiyle azalan köpük miktarının akış özellikleri üzerinde akış süresini arttırıcı bir etkide bulunması beklenmiştir [115]. Buna rağmen birim hacim ağırlığı en yüksek olan 2-TES serisinin hem Marsh hunisi hem de akış konisi ile yapılan akış ölçümlerinde en kısa akış süresine sahip olduğu tespit edilmiştir. Bu sonuç, 1-TES serisinde görülen boşluk etkisiyle birim hacim ağırlığın azalması sonucunda akış eğiliminin de azalmasına benzer bir sonuç olup 2-TES serisinde artan birim hacim

ağırlık miktarıyla birlikte huninin çıkış ucuna doğru hareket eğiliminin artmasıyla ilişkilendirilmiştir.

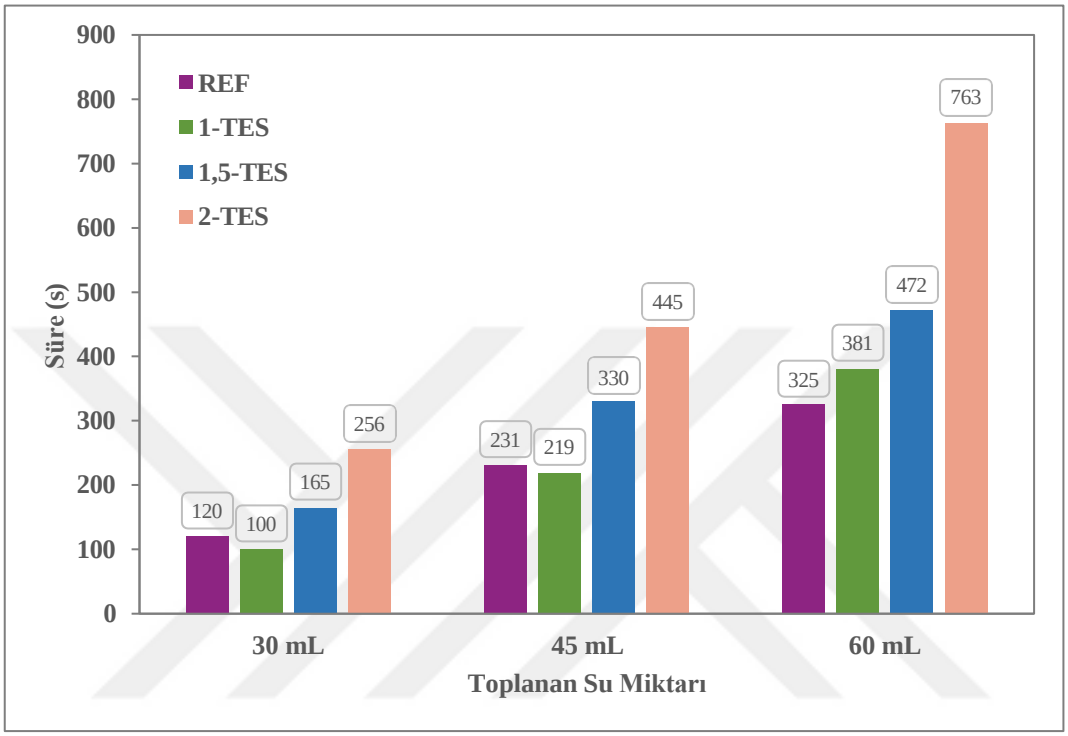
Penetrasyon özelliği incelendiğinde bütün serilerin enjekte edilebilirlik özelliğinin "kolay enjekte edilebilir" sınıfına girdiği, yani her bir karışımın tüpün tamamını geçtiği ve düzeneğin sonundaki kapta 20 mL malzemenin toplandığı gözlenmiştir. Penetrasyon deneyi sonuçları da akışkanlık özelliğine benzer şekilde enjeksiyon malzemesi karışımlarının boşluk oranı veya kıvam özellikleri ile ilişkilendirilmiştir.

Hacim sabitliği ölçüm sonuçları ise %1 kan unu katkısı içeren enjeksiyon malzemesinde herhangi bir faz ayrışması/terleme görülmemesine rağmen artan kan unu oranı ile birlikte terleme eğiliminin arttığını göstermektedir. 1-TES serisindeki %0 terleme oranı, yüzeyi kaplanan kan unu taneciklerinin su molekülleri ile zayıf bağ yaparak suyu tutmasından kaynaklanmaktadır ve beklenen bir çıktıdır. Akışkanlık özelliğine benzer şekilde, 1,5-TES ve 2-TES serilerinde iyileştirilmiş kan unu katkısının nispeten yüksek miktarlarda bulunması ve bunun sonucu olarak aglomerasyon görülmesi sebebiyle birim hacimdeki kan taneciklerinin toplam yüzey alanı azalmış ve buna bağlı olarak zayıf bağ ile bağlanan su miktarı azalmış ve karışım suyunun bir miktarının ayrıştığı görülmüştür.

5.1.3 Su Tutma

Enjeksiyon malzemesi karışımlarının taze halde karışım suyunu bünyesinde tutabilme özelliğinin tespit edilmesi amacıyla yapılan su tutma ölçümlerinin sonuçları Şekil 5.3'te sunulan grafikte verilmiştir. Elde edilen sonuçlara göre, 5 kPa vakum altında REF kodlu serinin 30 mL ve 45 mL su toplanma süresi 1-TES serisinden daha uzun olmasına karşın, iyileştirilmiş kan unu katkısının, su tutma sürelerini REF serisine kıyasla uzattığı görülmüştür. Bununla beraber enjeksiyon malzemesi karışımlarının su tutma oranları, iyileştirilmiş kan unu katkısı oranının artmasıyla birlikte artmıştır. Literatürde su tutma süresinin hacim sabitliği ile ilişkili olduğu ve artan su tutma süresi ile birlikte terleme oranının azaldığını gösteren çalışmalar bulunmaktadır [132], [203]. Buna rağmen, bu tez çalışması kapsamında elde edilen verilere göre; 1-TES ve 2-TES serileri arasında terleme miktarı düşük olan 1-TES serisinin su tutma süresi, terleme miktarı daha yüksek olan 2-TES serisinin su tutma süresine göre oldukça kısadır. Benzer bir durumla Baltazar vd. [12] tarafından yürütülen bir çalışmada da karşılaşılmış ve bu duruma su tutma

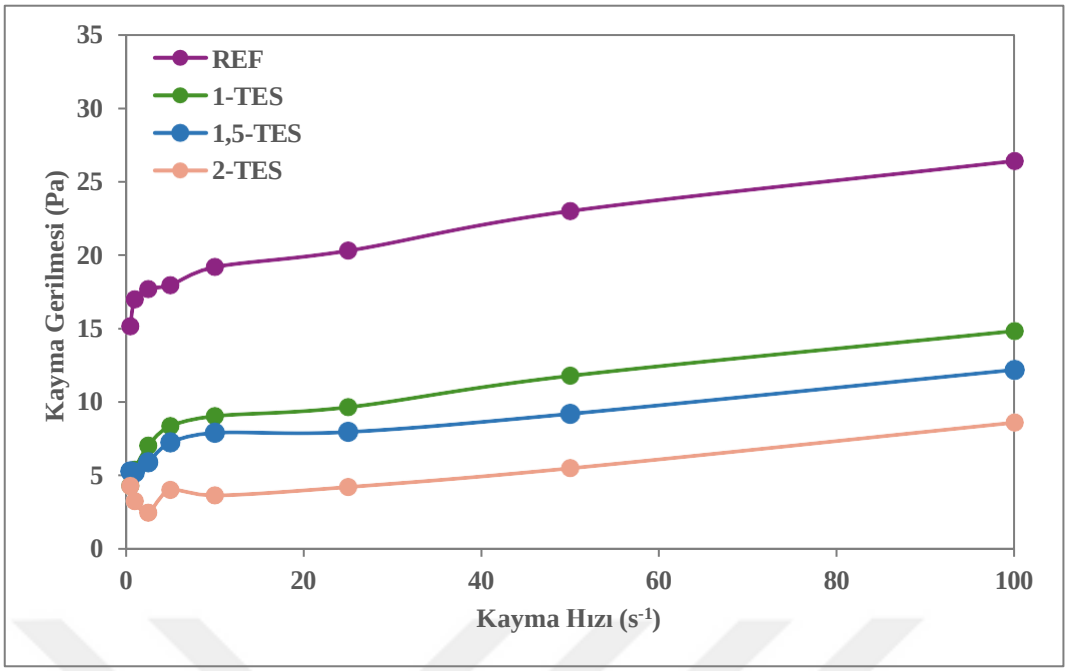
ölçümleri esnasında yüksek terleme oranına sahip olan karışımdaki katı fazın, yerçekimi etkisiyle aniden dibe çökerek segregasyon/faz ayrışmasına uğraması ve böylelikle karışım suyunun vakum etkisiyle filtre kağıdından çekilmesinin segregasyona uğrayan bu parçacıklar tarafından engellemesinin su tutma ölçümlerinde etkili olabileceği yorumu yapılmıştır.



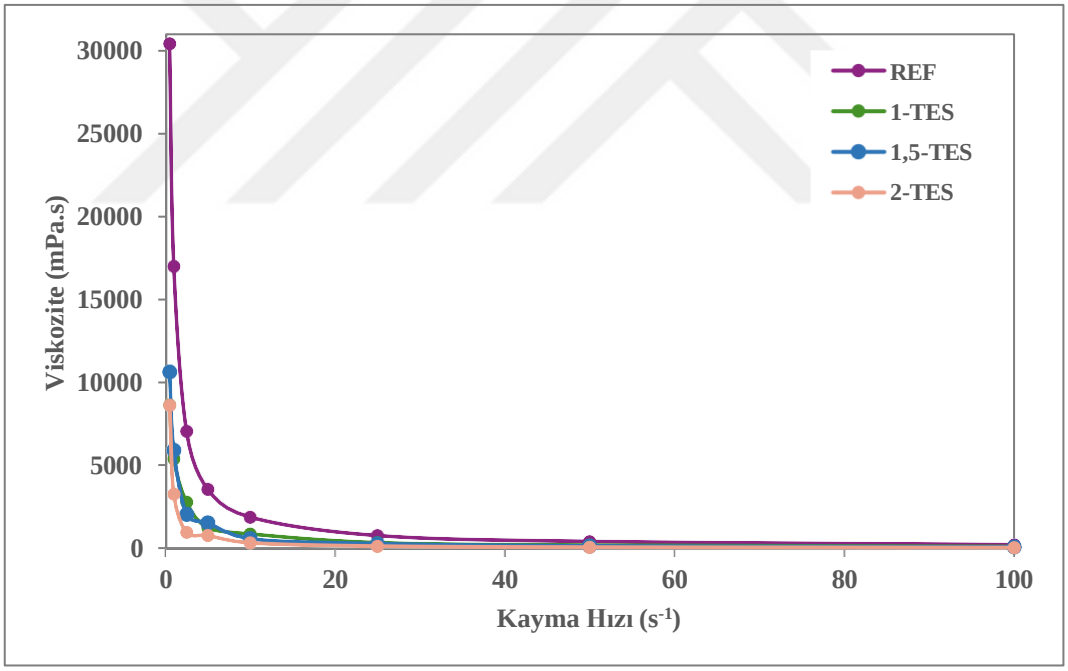
Şekil 5.3 Enjeksiyon malzemesi karışımlarının su tutma deneyi sonuçları

5.1.4 Reolojik Ölçümler

Enjeksiyon malzemesi karışımlarının reolojik ölçümleri sonucunda elde edilen kayma gerilmesi-kayma hızı ve viskozite-kayma hızı grafikleri sırasıyla Şekil 5.4'te ve Şekil 5.5'te verilmiştir. Elde edilen kayma gerilmesi-kayma hızı grafiği kullanılarak Bingham Modeli ile eşik kayma gerilmesi (Pa) ve plastik viskozite (mPa.s) değerleri elde edilmiştir (Tablo 5.2). Şekil 5.5'te verilen kayma hızı-viskozite eğrileri ele alındığında, her bir karışımın artan kayma hızına karşılık azalan viskozite değerleri aldığı görülmüştür. Bu sebeple her bir karışımın kayma incelmesi davranışı gösterdiği sonucuna varılmıştır [20], [110].



Şekil 5.4 Enjeksiyon malzemesi karışımlarına ait akış eğrileri



Şekil 5.5 Enjeksiyon malzemesi karışımlarına ait viskozite eğrileri

Enjeksiyon malzemesinin akma durumuna geçmesi için bir eşik değer olan eşik kayma gerilmesi değerleri incelendiğinde; iyileştirilmiş kan unu ilavesi ile birlikte eşik kayma gerilmesi değerinin azaldığı tespit edilmiştir. 1-TES, 1,5-TES ve 2-TES serilerinin eşik kayma gerilmesi değerleri REF serisine göre sırasıyla %66,8, %67,5 ve %80,0 oranlarında azalma göstermiştir. Enjeksiyon malzemesi karışımlarının

akmaya karşı gösterdiği direnç olarak tanımlanan plastik viskozite değerleri ise kan ilavesinin akmaya karşı direnci düşürdüğünü göstermektedir. Plastik viskozite değerleri 1-TES, 1,5-TES ve 2-TES serileri için REF serisine kıyasla sırasıyla %14,5, %25,7 ve %28,4 oranlarında azalma göstermiştir. Bu durum Tablo 5.1'deki iyileştirilmiş kan unu katkılı serilerde artan kan unu katkısı ile birlikte azalma eğilimi gösteren akış süreleri ile de paralellik göstermektedir. Azalan viskozitenin sebebinin literatürde viskoziteyi azalttığı belirtilen kan proteini varlığı olduğu düşünülmektedir [91], [210], [211].

Tablo 5.2 Enjeksiyon malzemesi karışımlarının plastik viskozite ve eşik kayma gerilmesi değerleri

Numune	Eşik Kayma Gerilmesi (Pa)	Plastik Viskozite (mPa.s)
REF	18,502	0,0810
1-TES	8,316	0,0661
1,5-TES	6,514	0,0569
2-TES	2,953	0,0559

Literatürde hava sürükleyici katkı ile birlikte puzolan ilavesinin doğal hidrolik kireç esaslı sistemler üzerindeki etkisinin incelendiği bir çalışmada hava sürükleyici katkı etkisiyle oluşan küresel boşlukların enjeksiyon malzemesinin akışkanlığını arttıracağı ve dolayısıyla eşik kayma gerilmesi değerini azaltacağı belirtilmektedir [12]. Tez çalışması kapsamında elde edilen birim hacim ağırlık, akışkanlık, plastik viskozite ve eşik kayma gerilmesi değerleri arasındaki ilişki ise çok daha karmaşıktır. Artan iyileştirilmiş kan unu oranı ile birlikte birim hacim ağırlık ve akışkanlık artmış, fakat eşik kayma gerilmesi ve plastik viskozite değeri azalmıştır. Bu sonuçlara göre, boşluk oranındaki değişiklik; akışkanlık, plastik viskozite ve eşik kayma gerilmesi değerlerini bahsi geçen çalışmada olduğu yönde etkilememektedir. Bu durum, iyileştirilmiş kan unu katkısı ile birlikte azalan akış süresine sebebiyet veren aglomerasyon potansiyelinden kaynaklanmaktadır.

5.2 Enjeksiyon Malzemesi Sertleşmiş Hal Özellikleri

5.2.1 Fiziksel Özellikler

Enjeksiyon malzemesi serilerinin 28. ve 90. günlerdeki yoğunluk ve özgül ağırlık değerleri Tablo 5.3'te, kompasite ve porozite değerleri Tablo 5.4'te, hacimce su emme ve ağırlıkça su emme değerleri ise Tablo 5.5'te verilmiştir. Tablo 5.3'te verilen sonuçlar incelendiğinde; 28 günlük REF, 1,5-TES ve 2-TES numunelerin yoğunluk değerlerinin, Şekil 5.1'de verilen taze haldeki birim ağırlık değerlerinin aksine birbirlerine oldukça yakın oldukları gözlenmiştir. 1-TES serisinin yoğunluk değeri ise beklendiği üzere diğer serilere kıyasla düşüktür. Bu sonuç, taze haldeki birim ağırlığı en düşük değeri alan ve dolayısıyla en yüksek köpüklenme özelliğine sahip olan 1-TES serisinde taze halde oluşan boşlukların priz alma, sertleşme ve kürlenme süreci boyunca da stabil olarak kaldıklarını göstermektedir. 90 günlük yoğunluk sonuçlarının da 28 günlük yoğunluk sonuçlarına benzer bir eğilim gösterdiği görülmüştür. Bu sonuçlara göre boşluk oranı en yüksek ve en düşük olan serilerin 1-TES ve 1,5-TES serileri olduğu sonucuna ulaşılmıştır. Bu sonuç Tablo 5.4'te verilen kompasite ve porozite değerleri ile de paralel bir sonuçtur.

Tablo 5.3 28. ve 90. günlerdeki yoğunluk ve özgül ağırlık değerleri

Numune	28 Günlük		90 Günlük	
	Yoğunluk (g/cm^3)	**Özgül Ağırlık (g/cm^3)**	**Yoğunluk (g/cm^3)**	**Özgül Ağırlık (g/cm^3)**
REF	1,00±0,00	2,67	0,99±0,00	2,58
1-TES	0,98±0,00	2,87	0,96±0,01	2,56
1,5-TES	1,03±0,00	2,74	1,03±0,00	2,60
2-TES	0,99±0,01	2,69	0,99±0,00	2,62

Tablo 5.4 28. ve 90. günlerdeki kompasite ve porozite değerleri

Numune	28 Günlük		90 Günlük	
	Kompasite (%)	**Porozite (%)**	**Kompasite (%)**	**Porozite (%)**
REF	37,40±0,00	62,60±0,00	38,29±0,00	61,70±0,00
1-TES	34,12±0,00	65,88±0,00	37,03±0,01	62,96±0,01
1,5-TES	37,98±0,00	62,02±0,00	39,83±0,00	60,16±0,00
2-TES	37,05±0,01	62,95±0,01	37,94±0,00	62,05±0,00

Tablo 5.5'teki 28 günlük hacimce su emme değerleri, iyileştirilmiş kan unu katkısının dışa açık boşluk oranını arttırdığını göstermektedir. Artan kan oranı ile birlikte ise dışa açık boşluk oranının azalma eğilimi gösterdiği tespit edilmiştir. 1-TES, 1,5-TES ve 2-TES serilerinin dışa açık boşluk oranlarının REF serisinin sırasıyla 2,82, 2,11 ve 1,64 katına çıktığı tespit edilmiştir. Her bir seri için ağırlıkça su emme değerlerinde de paralel çıkarımlar yapmak mümkündür. 90 günlük numunelerin hacimce ve ağırlıkça su emme değerleri incelendiğinde ise bu parametrelerin 28 güne kıyasla azaldığı ve seriler arasında aynı eğilimlerin devam ettiği görülmüştür. Bu parametrelerin ilerleyen yaş ile birlikte azalması, numunelerin su emdikleri boşlukların birbirleriyle olan bağlantılarının ilerleyen yaşlarda reaksiyon ürünleriyle dolarak tıkanmasıyla ilişkilendirilmiştir.

Tablo 5.5 28. ve 90. günlerdeki hacimce ve ağırlıkça su emme değerleri

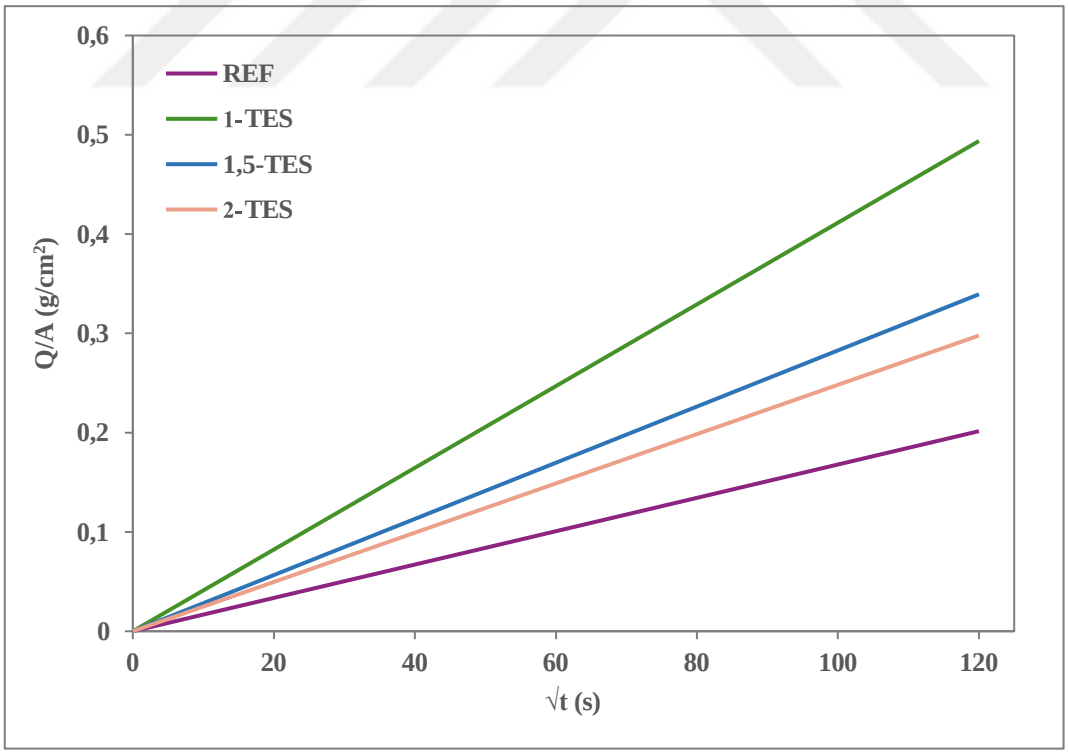
Numune	28 Günlük		90 Günlük	
	Hacimce Su Emme (%)	**Ağırlıkça Su Emme (%)**	**Hacimce Su Emme (%)**	**Ağırlıkça Su Emme (%)**
REF	11,62±0,31	11,60±0,31	10,88±0,17	10,98±0,17
1-TES	32,81±0,26	33,42±0,45	30,57±0,79	31,62±1,37
1,5-TES	26,04±0,65	25,11±0,76	23,06±0,54	22,22±0,67
2-TES	21,16±1,80	21,37±2,14	19,06±0,94	19,79±08

Enjeksiyon malzemesi karışımlarının 28. ve 90. günlerde belirlenen fiziksel özelliklerinden kılcal su emme grafikleri sırasıyla Şekil 5.6 ve Şekil 5.7'de, bu grafiklerden yararlanılarak elde edilen kılcal su emme katsayıları ise Tablo 5.6'da verilmiştir. Kılcal su emme deneyi sonuçları incelendiğinde 28. günde REF kodlu serinin kılcal su emme katsayısının iyileştirilmiş kan unu katkısı içeren 1-TES, 1,5-TES ve 2-TES serilerine kıyasla düşük olduğu görülmüştür. İyileştirilmiş kan unu katkılı seriler kendi aralarında incelendiğinde ise artan kan oranı ile birlikte kılcal su emme katsayısının azalma eğilimi gösterdiği görülmüştür. 28 günlük numunelerin Tablo 5.6'da verilen kılcal su emme katsayısı verileri incelendiğinde; 1-TES, 1,5-TES ve 2-TES serilerinin kılcal su emme katsayılarının REF serisinin kılcal su emme katsayısının sırasıyla 7,30, 2,63 ve 2,17 katı olduğu sonucuna ulaşılmıştır. 90. gündeki kılcal su emme katsayısı verileri, her bir serinin kılcal su emme katsayısının karbonatlaşma reaksiyonunun ilerlemesi ile birlikte oluşan $CaCO_3$ bileşeninin kılcal boşlukları tıkaması sebebiyle 28. güne kıyasla azaldığını

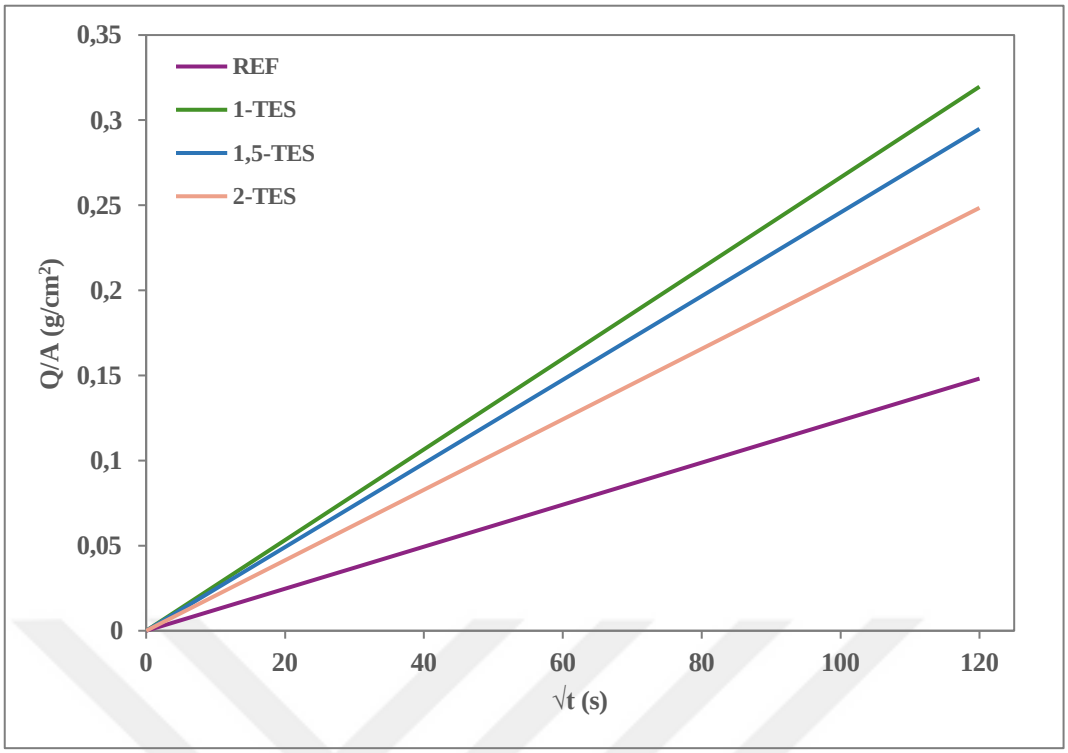
göstermiştir. 28. gün için seriler arasındaki bahsi geçen eğilim 90. günde de devam etmiş ve en düşük kılcal su emme katsayısı REF kodlu seride elde edilirken iyileştirilmiş kan unu katkılı serilerde artan katkı oranı ile birlikte kılcal su emme katsayısının azaldığı görülmüştür. Tablo 5.6'da verilen kılcal su emme katsayısı verilerine göre; 1-TES, 1,5-TES ve 2-TES serilerinin 90. gündeki kılcal su emme katsayıları REF serisinin kılcal su emme katsayısının sırasıyla 5,06, 4,00 ve 2,80 katı olduğu sonucuna ulaşılmıştır.

Tablo 5.6 28. ve 90. günlerdeki kılcal su emme katsayısı değerleri

Numune	Kılcal Su Emme Katsayısı ($\times 10^{-5}$ cm^2/s)	
	28 Günlük	**90 Günlük**
REF	0,30±0,01	0,15±0,04
1-TES	2,19±0,03	0,76±0,03
1,5-TES	0,79±0,04	0,60±0,01
2-TES	0,65±0,02	0,42±0,00



Şekil 5.6 28. gündeki kılcal su emme eğrileri

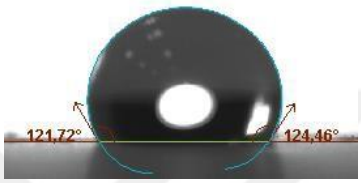
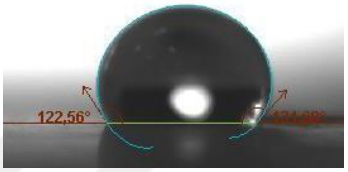
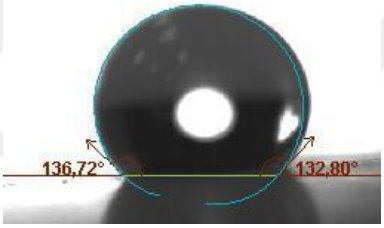
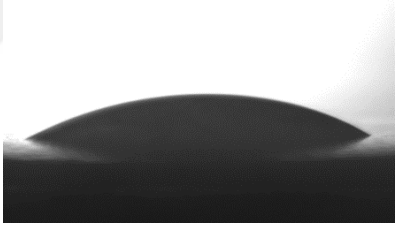
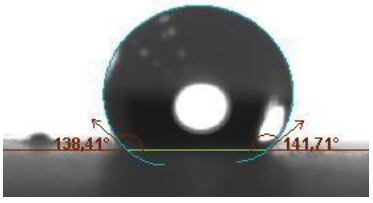
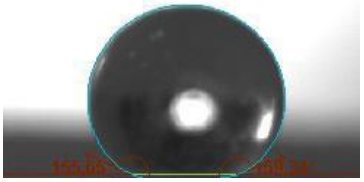
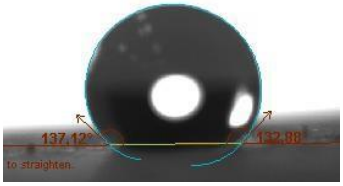
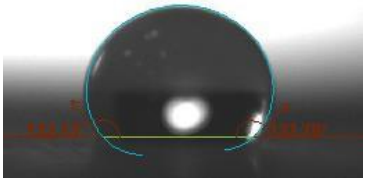


Şekil 5.7 90. gündeki kılcal su emme eğrileri

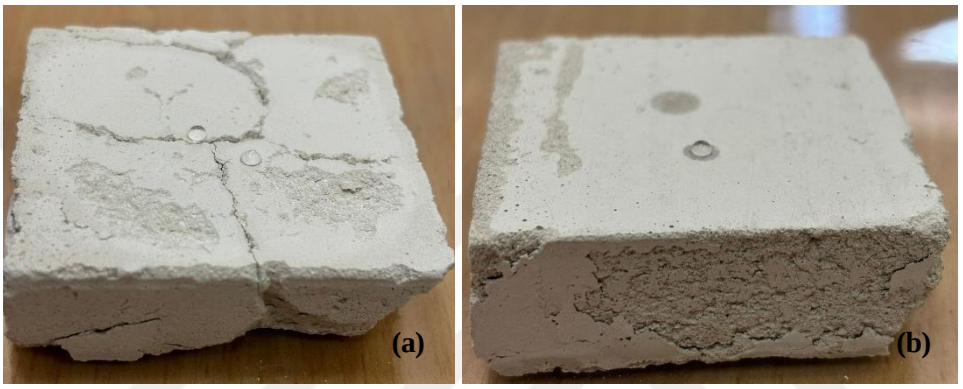
Elde edilen kılcal su emme deney sonuçlarının desteklenmesi amacıyla yapılan temas açısı ölçüm sonuçları incelendiğinde (Tablo 5.7), 28. günde her bir serinin hidrofobik özellik gösterdiği, artan iyileştirilmiş kan unu katkısıyla beraber temas açısının da arttığı ve 2-TES serisinde süper hidrofobiklik sınırı olan 150°'ye yaklaşıldığını ortaya koymuştur. Buna rağmen, ölçüm esnasında REF kodlu numunenin üzerine damlatılan su damlasının numune üzerinde stabil olarak kalmasına ve numunenin tamamen hidrofobik davranmasına karşın iyileştirilmiş kan unu katkılı serilerde farklı bir durum gözlenmiştir. 1-TES numunesi ölçüm süresi olan 10 saniyenin sonunda su damlasını tamamen emmiş; 1,5-TES numunesinin üzerine damlatılan su damlası ortalama 2,5 dakika boyunca stabil kalmış ve 2-TES numunesinin üzerine damlatılan su damlası ortalama 1,5 dakika boyunca stabil kalabilmiştir. 90 günlük temas açısı ölçümlerinde ise REF kodlu numunenin su damlası ile yaptığı açıda küçük bir artış olmuş, suya karşı davranışında 28 günlük ölçüme kıyasla herhangi bir değişiklik gözlenmemiştir. Fakat iyileştirilmiş kan unu katkılı serilerde zamana bağlı olarak hidrofobiklik gelişimi ile ilgili önemli değişiklikler tespit edilmiştir. 1-TES numunesine damlatılan su damlası ölçüm süresi sonuna kadar tamamen emilmiş ve numunenin hidrofilik özellik gösterdiği tespit edilmiştir. 1,5-TES numunesine damlatılan su

damlası ilk ölçümde numunenin üzerinden sekmiş, tekrarlanan ölçümde su damlası numune üzerinden yuvarlanmış, en son ölçümde ise 156° derecelik bir açı ile süper hidrofobik özellik gösterdiği belirlenmiştir. 2-TES numunesi ise 28 günlük ölçüme kıyasla daha düşük bir temas açısı değerine sahip olmasına rağmen hidrofobiklik sınırı içerisinde kalmıştır.

Tablo 5.7 28. ve 90. günlerdeki temas açısı görüntüleri ve ölçüm değerleri

Numune	28 Günlük	90 Günlük
REF		
	122°	127°
1-TES		
	134°	0°
1,5-TES		
	135°	156°
2-TES		
	140°	131°

28. günde yapılan ölçüme benzer şekilde, iyileştirilmiş kan unu katkılı her bir seride temas açısı değeri fark etmeksizin su damlasının bir süre sonra numune tarafından emildiği görülmüştür (Şekil 5.8). Bu durum, kılcal su emme eğrileri ile ilişkilendirildiğinde REF kodlu serinin kılcal su emme katsayısının diğer serilerden daha düşük olmasını açıklamaktadır. İyileştirilmiş kan unu katkısı ile birlikte temas açısının artmasına rağmen su damlasına karşı stabilitenin azalmasının, sorbitan monooleatın iyileştirilmiş kan unu ile etkileşime girmesinden kaynaklanabileceği ve her iki bileşenin de beklenen performansı ilerleyen yaşlarda göstereceği düşünülmektedir.



Şekil 5.8 Temas açısı ölçümünden 1 dakika sonra (a) REF ve (b) 1,5-TES serileri

5.2.2 Mekanik Özellikler

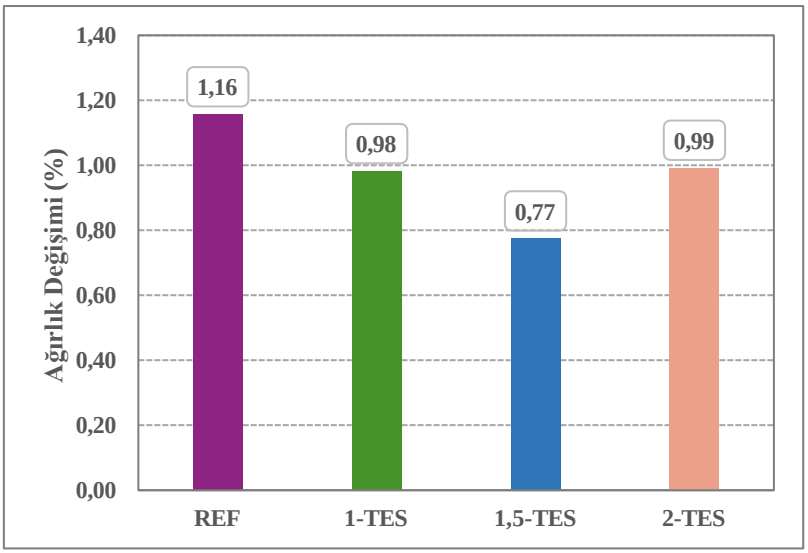
Enjeksiyon malzemesi numunelerinin eğilme ve basınç dayanımları Tablo 5.8'de verilmiştir. Bu tabloya göre 28. günde 1-TES, 1,5-TES ve 2-TES serilerinin REF serisine kıyasla eğilme dayanımlarında sırasıyla %55, %55 ve %51 oranlarında, basınç dayanımlarında ise sırasıyla %57, %62 ve %63 oranlarında azalma görülmüştür. 90 günlük sonuçlara göre ise REF kodlu serinin hem eğilme hem basınç dayanımının 28. günde olduğu gibi diğer serilerden daha yüksek olduğu görülmüştür. 1-TES, 1,5-TES ve 2-TES serilerinin eğilme dayanımlarında REF serisine kıyasla sırasıyla %57, %51 ve %42 oranlarında, basınç dayanımlarında ise sırasıyla %57, %55 ve %59 oranlarında azalma görülmüştür. İyileştirilmiş kan unu katkılı serilerin boşluk oranları dikkate alındığında bu sonuçlar anlamlı olup basınç ve eğilme dayanımlarının gelişmesi ile ilgili diğer argümanlar ilerleyen bölümlerdeki dayanım kazandıran bileşenlerin oluştuğu reaksiyon mekanizmalarının yorumlanması kısmı ile açıklık kazanacaktır.

Tablo 5.8 28. ve 90. günlerdeki eğilme ve basınç dayanımı değerleri

Numune	28 Günlük		90 Günlük	
	Eğilme Dayanımı (MPa)	**Basınç Dayanımı (MPa)**	**Eğilme Dayanımı (MPa)**	**Basınç Dayanımı (MPa)**
REF	0,52±0,05	1,06±0,10	0,69±0,03	1,14±0,02
1-TES	0,23±0,02	0,45±0,09	0,30±0,05	0,49±0,04
1,5-TES	0,23±0,03	0,40±0,01	0,34±0,03	0,51±0,00
2-TES	0,24±0,00	0,39±0,05	0,40±0,02	0,47±0,21

5.2.3 Durabilite Özellikleri

İyileştirilmiş kan unu ve sorbitan monooleat katkılarının enjeksiyon malzemesinin donma-çözünme etkisi altındaki performansının değerlendirilmesi için her 10 donma-çözünme çevriminden sonra numunelerin ağırlık değişimi tespit edilmiş (Şekil 5.9) ve numunelerin hasar alma durumları görsel olarak değerlendirilmiştir (Tablo 5.9). Elde edilen sonuçlara göre, 20 çevrim sonucunda enjeksiyon malzemesi numunelerinde çatlak, parça atma, şişme gibi durumlar gözlenmemiş, ayrıca ağırlık kaybı da tespit edilmemiştir.

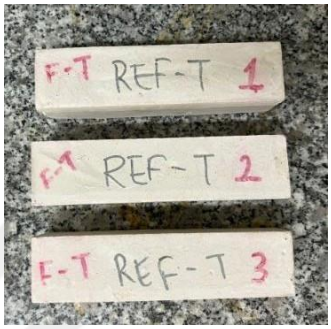
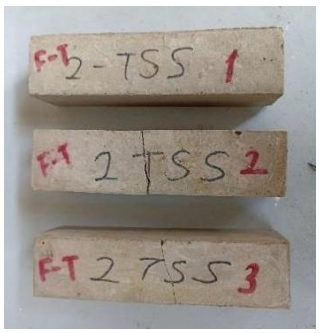
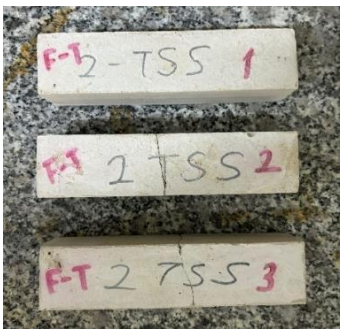


Şekil 5.9 Donma-çözünme çevrimleri sonrasındaki ağırlık kaybı değerleri

Donma-çözünme çevrimlerine maruz kalan numunelerde görülen ağırlık artışları literatürde numunelerin iç kısımlarında oluşan çatlakların nemi emme ve tutması ile ilişkilendirilmiştir [212]. Tez çalışması kapsamında boşluk oranlarından

bağımsız olarak her bir numunenin donma-çözünme çevrimleri sonucunda ağırlığında artış görülmesi de bu durum ile bağdaştırılmış, en yüksek oranda ağırlık artışı görülen REF kodlu serinin en yüksek oranda hasar aldığı sonucuna ulaşılmıştır. 20 çevrim sonucunda donma-çözünme etkisi altındaki en başarılı performansa sahip seri ise 1,5-TES serisidir.

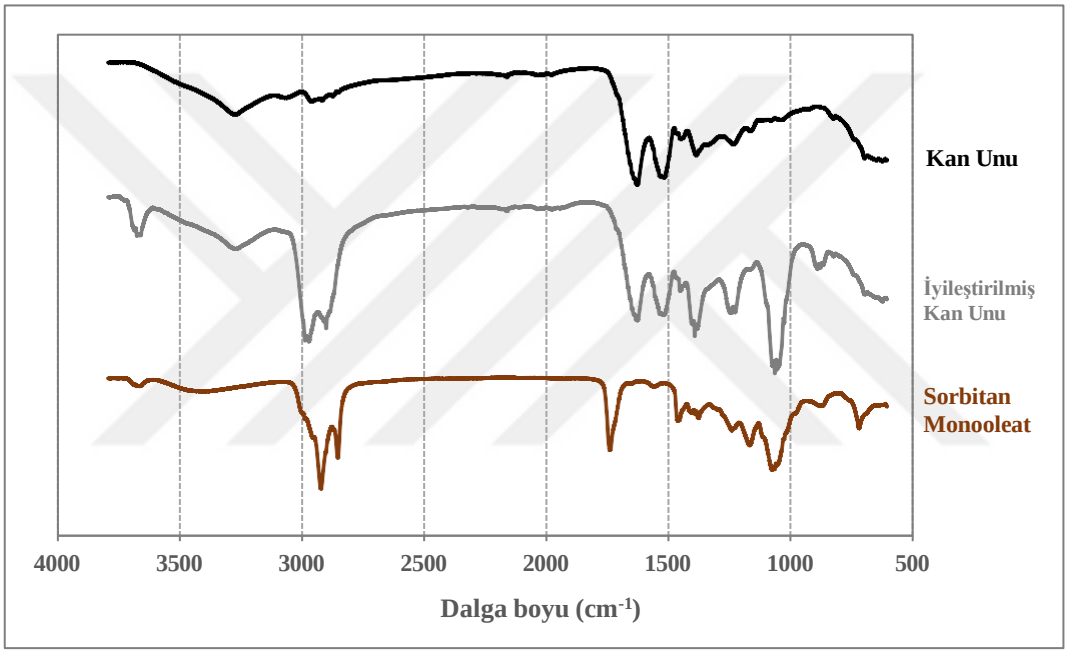
Tablo 5.9 Donma-çözünme çevrimleri öncesi ve sonrası numune görüntüleri

Numune	Çevrimler Öncesi	20 Çevrim Sonrası
REF		
1-TES		
1,5-TES		
2-TES		

5.2.4 İç Yapı Özellikleri

Enjeksiyon malzemelerinde iyileştirilmiş kan unu ve sorbitan monooleat katkılarının, karışımların bileşimlerine olan etkilerinin belirlenmesi amacıyla 28 ve 90 günlük enjeksiyon malzemesi numunelerine FT-IR, XRD, TG-DTA ve SEM analizleri yapılmıştır.

Enjeksiyon malzemesi karışımlarında kullanılan iyileştirilmiş kan unu ve sorbitan monooleat katkılarının FT-IR spektrumları Şekil 5.10'da; 28 ve 90 günlük enjeksiyon malzemesi karışımlarının FT-IR spektrumları ise Şekil 5.11 ve Şekil 5.12'de verilmiştir.



Şekil 5.10 Katkı malzemelerinin FT-IR spektrumları

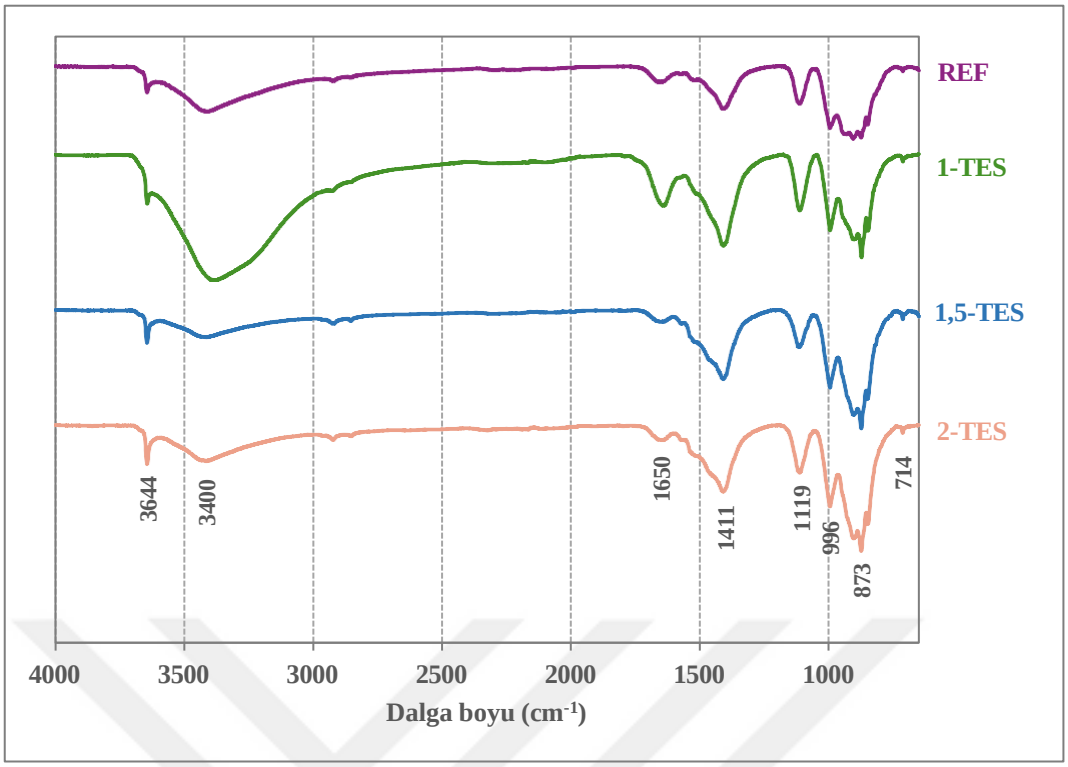
Şekil 5.10'da verilen spektrumlar incelendiğinde; hem iyileştirilmiş kan unu hem de iyileştirme öncesi kan unu numunelerinde 1627 cm^{-1}, 1519 cm^{-1} ve 1234 cm^{-1} dalga boylarında görülen piklerin protein, enzim, polipeptid gibi birçok biyolojik molekülün yapısındaki peptit bağlarını oluşturan amid molekülleri (sırasıyla Amid-I, Amid-II ve Amid-III bağları) ile ilişkili olabileceği yorumu yapılmıştır. Bu piklerin oluştukları dalga boylarının literatürde bahsi geçen bağlar için verilen karakteristik dalga boylarından farklı olması, kan ununun ısıl işlem görmesi sırasında bu proteinlerin yapısının bozulması ile ilişkilendirilmiştir. Kireç esaslı sistemler ve kan ile ilgili çalışmalara ait FT-IR spektrumları incelendiğinde, enjeksiyon malzemesi karışımlarının spektrumlarında piklerin ya da geniş bantların

beklendiği karakteristik dalga boyları ve bu dalga boylarıyla ilişkilendirilen bileşenler tespit edilmiştir (Tablo 5.10) [52], [60], [94], [110], [162], [213], [214].

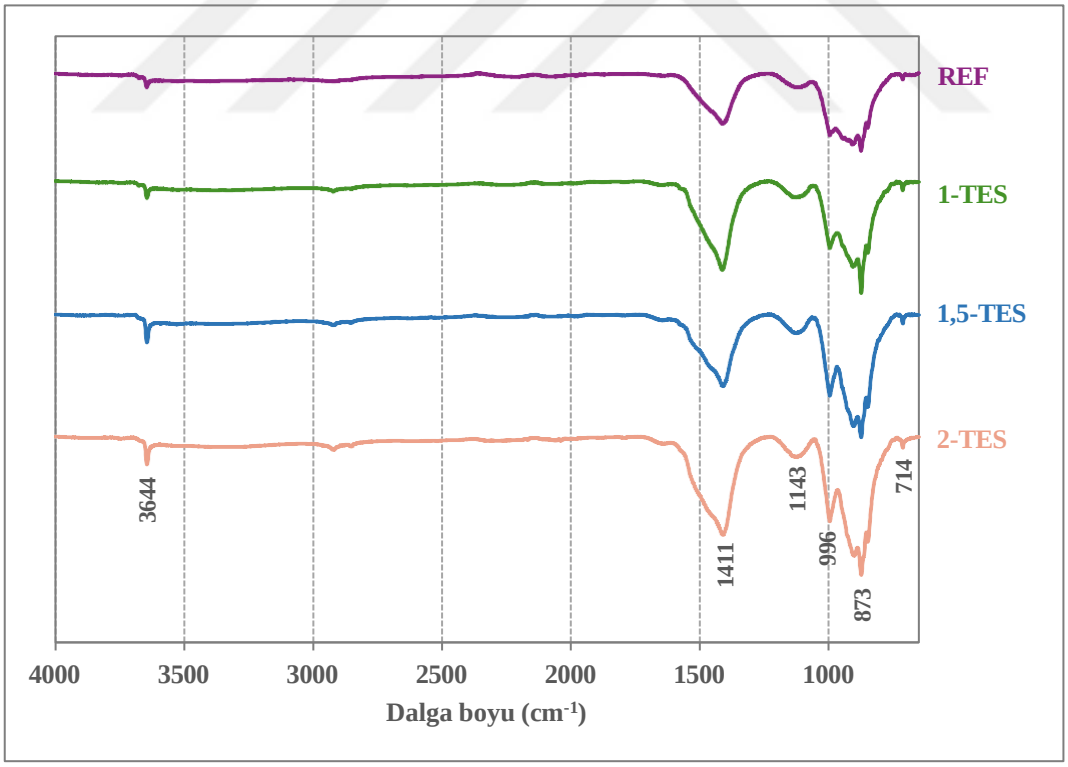
Tablo 5.10 FT-IR analizinde elde edilen dalga boyları ile ilişkilendirilen bileşenler [52], [60], [94], [110], [162], [213], [214]

Dalgaboyu (cm^{-1})	**Titreşim Türü**	**Bileşenler**
3644	O-H Gerilme	Portlandit
3600-3200	N-H Gerilme	Amidler (Proteinler, Hemoglobin, Üre)
3600-3200	O-H Gerilme	Adsorbe su
1645	H-O-H Eğilme	Kimyasal bağlı su
1700-1600	C=O Gerilme	Amidler (Proteinler, Hemoglobin, Üre)
1400-1310	C-H Gerilme	Lipidler, Aminoasitler, Karbonhidratlar
1165-1110	C-O-C Gerilme	Etherler (Selüloz, Karbonhidrat)
1070-950	C-O Gerilme	Alkoller (Selüloz, Karbonhidrat, Aminoasitler)
1070-950	=C-H Eğilme	Hemoglobin
1000-970	Si-O Gerilme	C-S-H Jel
713, 873	O-C-O Eğilme	Kalsiyum Karbonat

Şekil 5.11 ve Şekil 5.12'de verilen 28 ve 90 günlük numunelerin FT-IR analizi sonuçlarına göre 28. ve 90. günde her bir seride yaklaşık olarak 713 cm^{-1}, 873 cm^{-1}, 995 cm^{-1}, 1120 cm^{-1}, 1411 cm^{-1}, 1650 cm^{-1}, 3400 cm^{-1} ve 3640 cm^{-1} dalga boyları civarında pikler görülmüştür. Bu pikler Tablo 5.10'da verilen bileşenlerle ilişkilendirildiğinde, 28 günlük 1-TES numunesinin FT-IR spektrumunda 3400 cm^{-1} dalga boyu civarında adsorbe su ve Amid-A ile karakterize edilen yapılar ile 1640 cm^{-1} dalga boyu civarında kimyasal bağlı su ve Amid-1 ile karakterize edilen trende uymayan geniş bantlar görülmüştür. Bu dalga boylarında spesifik olarak 1-TES numunesinde daha derin pikler görülmesinin sebebi, bu karışımdaki iyileştirilmiş kan unu taneciklerinin, iyileştirilmiş kan unu içeren diğer karışımlara kıyasla daha homojen dağılmış olması ve önemli miktarda su ile zayıf bağ yapabilme yetisi kazanma durumudur. 1,5-TES ve 2-TES serilerinde aglomerasyondan kaynaklı olarak iyileştirilmiş kan unu taneciklerinin yüzey alanının azalması dolayısıyla bağ yaptıkları su miktarının azalması sebebiyle söz konusu dalga boylarında daha sığ pikler görülmüştür.



Şekil 5.11 28. gündeki FT-IR spektrumları

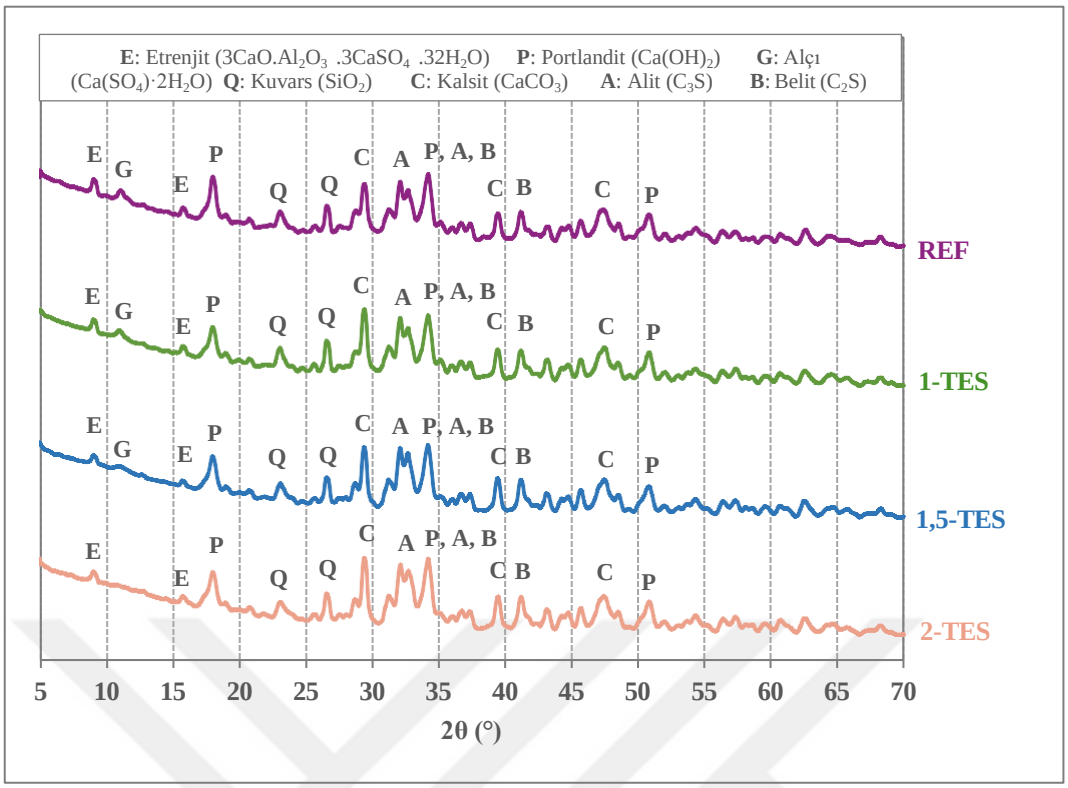


Şekil 5.12 90. gündeki FT-IR spektrumları

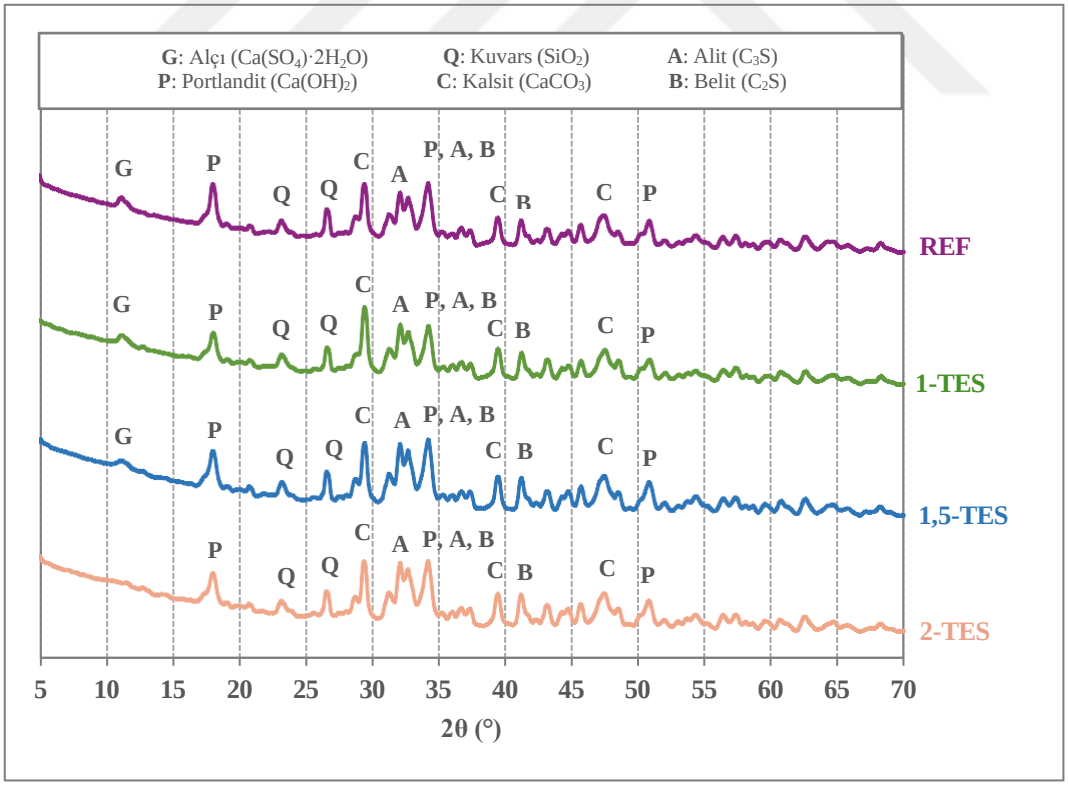
90 günlük FT-IR spektrumu incelendiğinde, 28 günlük numunelerin spektrumunda tespit edilen, adsorbe su ve Amid-A ile karakterize edilen 3400 cm^{-1} dalga boyu

civarındaki geniş bantın ve 1600 cm^{-1} dalga boyu civarındaki kimyasal bağlı su ve Amid-1 ile karakterize edilen geniş bantın kaybolduğu tespit edilmiştir. Bu sonuç, ilerleyen yaşla birlikte sorbitan monooleat ve iyileştirilmiş kan ununun girdiği etkileşimden kaynaklanmıştır. Hem 28 hem de 90 günlük FT-IR spektrumlarında iyileştirilmiş kan unu katkılı enjeksiyon malzemesi karışımlarında portlandit bileşeni ile ilişkilendirilen 3640 cm^{-1} civarlarındaki pik Şekil 5.10'da hem iyileştirilmiş kan unu hem de sorbitan monooleatın spektrumunda da görülmüştür. Bu sebeple artan iyileştirilmiş kan unu içeriği ile birlikte bu pikte derinleşme görülmesi portlandit miktarı ile doğrudan ilişkilendirilememiştir.

28 ve 90 günlük numunelerin mineralojik bileşimin tespit edilmesi amacıyla XRD analizi yapılmış ve sonuçlar sırasıyla Şekil 5.13 ve Şekil 5.14'te verilmiştir. XRD analizi ile kristal yapılı bileşenler tespit edilerek şekiller üzerinde belirtilmiştir [57], [60], [61], [91]. XRD spektrumlarının yorumlanmasında enjeksiyon malzemesi üretiminde kullanılan doğal hidrolik kirecin mineralojik bileşimine ait bilgilerden de yararlanılmıştır (Şekil 4.1). 28 günlük numunelerin mineralojik bileşimi incelendiğinde her bir seride etrenjit ($3CaO.Al_2O_3 .3CaSO_4 .32H_2O$) varlığına rastlanmıştır. Etrenjit oluşumu için ortamda bulunması gereken bileşenlerden sülfatın hem doğal hidrolik kireçte (Tablo 4.2) hem de diğer hammadde olan iyileştirilmiş kan ununda (Tablo 4.13) bulunduğu tespit edilmiştir. Ayrıca doğal hidrolik kirecin yapısında bulunan alçının varlığı da etrenjit oluşumu için sülfat iyonlarının sağlanabileceğini göstermektedir (Şekil 4.1). Ortamdaki sülfat iyonlarının doğal hidrolik kireçten gelen alümina ve kalsiyum oksit bileşenleri ile su varlığında reaksiyona girmesi sonucunda etrenjit oluşumu görüleceği literatürde de belirtilmektedir [215]. 90 günlük numunelerin XRD sonuçları incelendiğinde ortamda etrenjit bileşenine rastlanmamıştır. Bu durum etrenjitin çevresel koşulların etkisiyle amorf yapılı meta-etrenjite dönüşmesi sebebiyle XRD spektrumunda yer almamasıyla ilişkilendirilmiştir [216], [217]. Ayrıca, her bir seride kalsit kristali tespit edilmiş ve hem 28 hem de 90 günlük numunelerin XRD sonuçlarına göre ortamda alit (C_3S) ve belit (C_2S) fazları bulunduğu görülmüştür. Bu durum 90 gün sonrasında da hidratasyon reaksiyonunun devam edebileceğini göstermektedir.

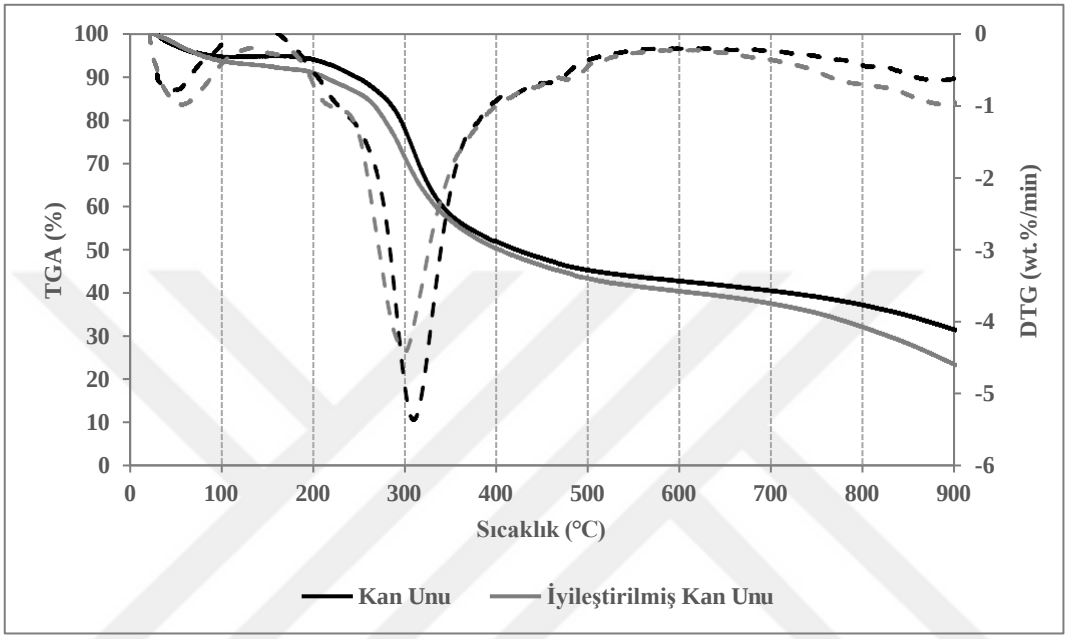


Şekil 5.13 28. gündeki XRD analizi sonuçları



Şekil 5.14 90. gündeki XRD analizi sonuçları

Tez çalışması kapsamında üretilen serilerin yapısındaki bileşenlerin ve bu bileşenlerin birbirine görece miktarlarının belirlenmesi amacıyla 28. ve 90. günde TG-DTA analizleri yapılmış ve sonuçlar Şekil 5.16 ve Şekil 5.17'de verilmiştir. Elde edilen grafiklerin yorumlanmasında katkı olarak kullanılan kan ununun iyileştirme işlemi öncesi ve sonrasındaki TG-DTA grafiklerinden yararlanılmıştır (Şekil 5.15).



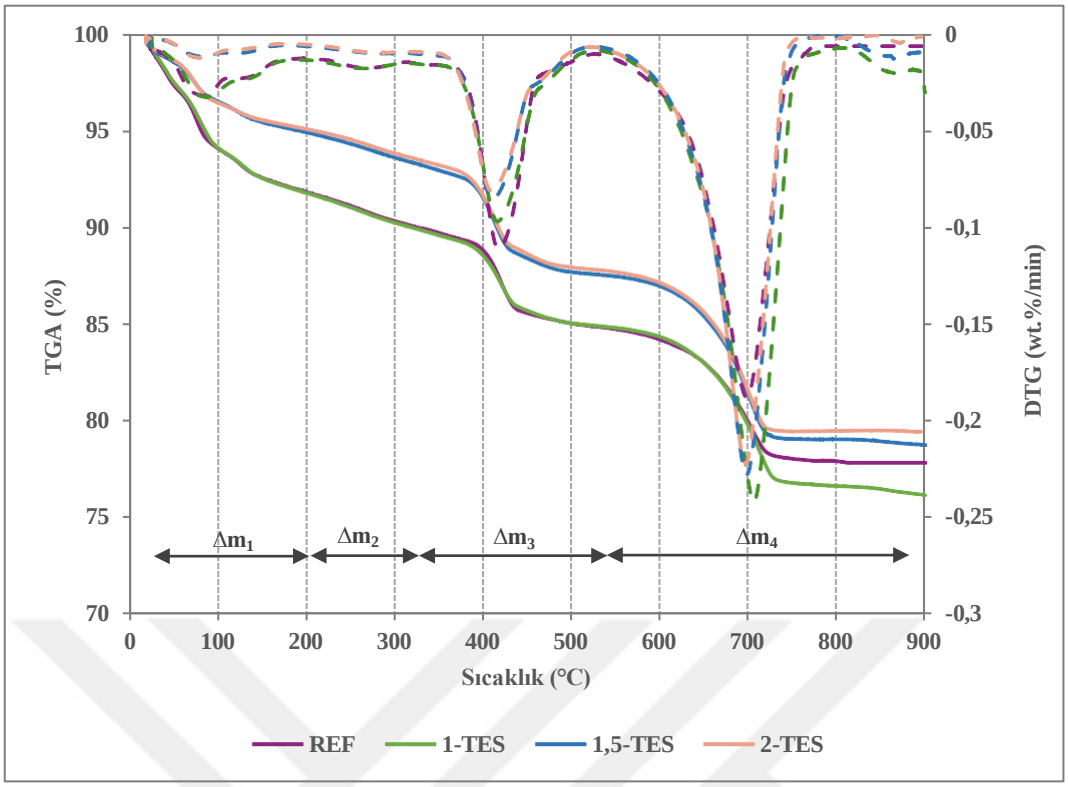
Şekil 5.15 İyileştirme öncesi ve sonrası kan ununun TG-DTA grafiği

Literatürde kireç esaslı sistemlerin yüksek sıcaklık altındaki ağırlık kayıplarının çeşitli bileşenlerle ilişkilendirildiği çalışmalar bulunmaktadır. Şekil 5.16'da verilen 28 günlük numunelerin TG-DTA analizine göre her bir seride 100°C sıcaklık öncesinde bir ağırlık kaybı görülmüş ve bu ağırlık kaybı kimyasal bağlı suyun buharlaşmasıyla ilişkilendirilmiştir [52], [110], [213]. Bu ağırlık kaybının özellikle REF ve 1-TES serilerinde 1,5-TES ve 2-TES serilerine kıyasla daha belirgin olduğu gözlenmiş ve bu durum üzerinde 1-TES serisinin daha önceki bölümlerde açıklanan su ile zayıf bağ yapma özelliğinin de etkili olduğu değerlendirilmiştir. 28 günlük numunelerdeki ikinci anlamlı ağırlık kaybı 200-320°C aralığında görülmüştür. Literatürde bu sıcaklık aralığındaki ağırlık kaybının kan proteinlerinin pirolizinden ya da organik bileşiklerin bozunmasından kaynaklandığı belirtilmektedir [93], [110]. Buna karşın, Şekil 5.15'da verilen iyileştirilmiş kan ununun TG-DTA grafiğinde, proteinlerin pirolizinin 300°C civarında bir ağırlık kaybına sebep olduğu görülmektedir. Aynı zamanda, bu tez çalışması kapsamında bütün

karışımlarda sabit oranda kullanılan sorbitan monooleat katkısının karakteristik ağırlık kaybının 400°C civarında olduğu da bilinmektedir [218]. Buna rağmen enjeksiyon malzemesi karışımlarında organik maddelerin bozunmasından kaynaklanan ağırlık kaybı 270°C civarında görülmüştür. Bu durumun, iyileştirilmiş kan unu ile organik kökenli bir katkı olan sorbitan monooleatın, kalsiyum yönünden zengin olan doğal hidrolik kireç ile etkileşime girmesi sonucunda oluşan karakteristik ağırlık kayıplarının görüldüğü sıcaklıkların değişmesi ile ilişkili olduğu yorumu yapılmıştır.

28 günlük enjeksiyon malzemesi serilerinin ağırlık kaybına uğradığı üçüncü sıcaklık aralığı 320-530°C olarak tespit edilmiş ve bu aralıktaki ağırlık kaybı $Ca(OH)_2$'nin, yapısındaki suyu kaybetmesi ile ilişkilendirilmiştir [93], [110], [169], [219]. Bu bölgede en büyük ağırlık kaybı REF kodlu seride görülmüş olup, artan kan katkısı ile birlikte bu bölgedeki ağırlık kaybının azaldığı tespit edilmiştir. Bu durumun ise, kan katkılı serilerin boşluklu yapısının karbonatlaşma reaksiyonu için daha uygun bir ortam sağlaması sonucunda ortamdaki $Ca(OH)_2$'nin karbonatlaşma reaksiyonunda sarf edilmesinden kaynaklandığı düşünülmüştür. Bazı kaynaklarda bu sıcaklık aralığında kan proteinlerinin pirolizinin devam edebileceği de belirtilmektedir [110], [220], [221].

Şekil 5.16'ya göre üçüncü ağırlık kaybı 530°C sonrasında görülmüştür. Literatürde bu aralıktaki ağırlık kaybının ortamdaki $CaCO_3$ polimorflarının bozunmasından kaynaklandığı belirtilmektedir [52], [91], [93], [213], [222]. Bu aralıkta, 1-TES serisinin en yüksek ağırlık kaybı oranına sahip olduğu, artan kan oranıyla birlikte ağırlık kaybının azalma eğilimi gösterdiği ve REF serisinin en düşük ağırlık kaybı oranına sahip olduğu tespit edilmiştir. Bu sonuç 1-TES serisinin karbonatlaşma için gerekli boşluk ve nem ortamını sağlanması açısından en elverişli seri olduğundan beklenen bir sonuç olarak değerlendirilmiştir. $CaCO_3$ bileşiğinin bozunma sıcaklıkları ile ilgili olarak literatürde DTG grafiğindeki pikin 700°C yakınlarında olması durumunda ortamda amorf kalsiyum karbonat ya da daha küçük kristal boyutlarına sahip kalsitin bulunduğu belirtilmektedir [60], [110]. Şekil 5.16'daki TG-DTA grafiğinde de $CaCO_3$'ün bozunma sıcaklığı 700°C olarak görülmekte olup, 28. günde ortamda amorf kalsiyum karbonat ya da küçük boyutlu kristal halinde kalsit bulunduğuna işaret etmektedir.



Şekil 5.16 28. gündeki TG-DTA analizi sonuçları

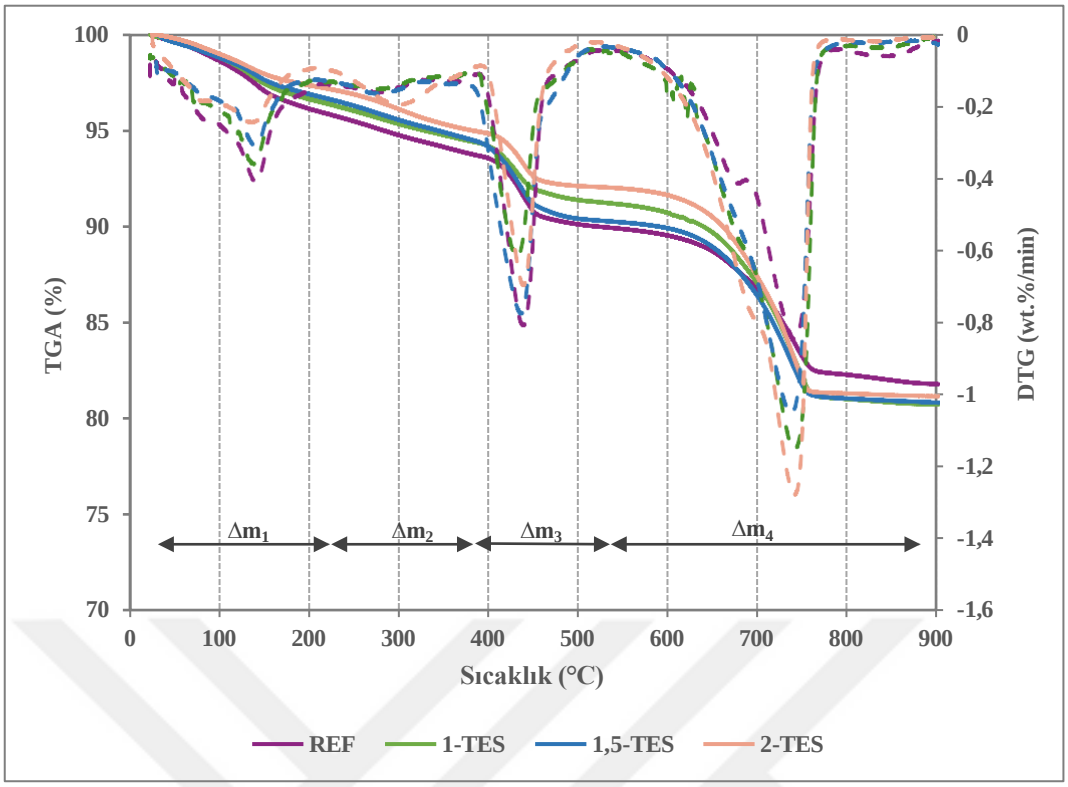
Tablo 5.11 28 günlük numunelerin farklı sıcaklık aralıklarındaki ağırlık kaybı (%)

Numune	Δm_1 (30-200°C)	Δm_2 (200-320°C)	Δm_3 (320-530°C)	Δm_4 (530-900°C)
REF	8,060	1,843	5,173	7,713
1-TES	8,104	1,874	5,033	8,744
1,5-TES	4,987	1,643	5,751	8,407
2-TES	4,813	1,578	5,750	8,344

90 günlük enjeksiyon malzemesi karışımlarının TG-DTA grafikleri Şekil 5.17'de, belirlenen her bir aralıkta her bir seri için ağırlık kaybı oranı Tablo 5.12'de verilmiştir. 90 günlük numunelerde ilk ağırlık kaybı 200°C öncesinde görülmüştür. Bu bölgedeki ağırlık kaybı kimyasal bağlı suyun buharlaşması ve C-S-H jellerin bozunmasından kaynaklanmaktadır [110], [223]. C-S-H jellerin bozunması ile ilişkilendirilen ağırlık kaybı oranları incelendiğinde bu bölgedeki en yüksek ağırlık kaybının REF kodlu seride görüldüğü tespit edilmiştir. Bu durum, akışkanlaştırıcı olarak kullanılan ve aniyonik bir yüzey aktif madde olan sorbitan monooleatın ilerleyen yaşlarda REF kodlu seride hidratasyonu destekleyici etki yapması ile açıklanmıştır [224]. Aynı oranda sorbitan monooleat içeren diğer serilerde ise

iyileştirilmiş kan unu katkısının sorbitan monooleat ile etkileşime girmesi sebebiyle hidratasyonu destekleyici bu etkinin kaybolduğu ya da azaldığı düşünülmüştür. Anlamlı bir ağırlık kaybının görüldüğü bir sonraki sıcaklık aralığı olan 220-380°C'de ise 28. gündeki analiz sonuçlarına benzer şekilde organik maddelerin bozunması ile ilişkilendirilen bir ağırlık kaybı görülmüştür.

Şekil 5.17'ye göre bir sonraki anlamlı ağırlık kaybı 350-530°C aralığında görülmüş ve bu aralıktaki ağırlık kaybı 28. gündeki analize benzer şekilde $Ca(OH)_2$'nin bozunması ile ilişkilendirilmiştir. Bu aralıktaki ağırlık kayıpları değerlendirildiğinde 28. güne benzer şekilde REF kodlu serinin en yüksek oranda ağırlık kaybına uğradığı görülmektedir. Bu durumun sebebinin, C-S-H jellerin bozunma aralığındaki ağırlık kaybı ile de ilişkili olduğu ve $Ca(OH)_2$'nin hidratasyon sonucunda açığa çıkan bir bileşen olmasının da etkisiyle bu aralıktaki en büyük ağırlık kaybının REF kodlu seride oluştuğu gözlenmiştir. İyileştirilmiş kan unu katkılı serilerde ise hem hidratasyonun kısıtlı olması hem de boşluklu ortamın $Ca(OH)_2$'nin kullanıldığı karbonatlaşma reaksiyonu için gerekli koşulların oluşmasına imkan sağlaması sebebiyle bu sıcaklık aralığındaki ağırlık kaybı oranlarının REF serisine oranla daha düşük olduğu görülmüştür. Bu sonuçlara paralel şekilde 530°C sonrasında $CaCO_3$'ın bozunmasından kaynaklanan ağırlık kayıpları görülmüştür. Bu bölgede en düşük ağırlık kaybı oranı beklendiği üzere REF kodlu seride görülmüştür. Diğer serilerin boşluklu yapısından kaynaklı olarak $CaCO_3$ oluşumuna imkan sağlayan koşulların oluşması bu sonucun elde edilmesinde etkili olmuştur. Bu bölgedeki pikler, her iki yaştaki analizler değerlendirildiğinde, 28. günde 700°C'de oluşan ağırlık kaybının 90. günde 750°C civarlarında oluştuğu görülmüştür. Literatürde $CaCO_3$'ün bozunma sıcaklığının değerlendirildiği çalışmalar, ağırlık kaybının 750°C civarında görülmesinin ortamdaki $CaCO_3$ polimorfunun daha büyük boyutlu kalsit kristali olduğuna işaret ettiğini göstermektedir [60], [110]. Bu doğrultuda Şekil 5.17'ye göre 90. günde ortamda kalsit kristallerinin varlığı kanıtlanmıştır. Bu durum kalsitin termodinamik açıdan en stabil faz olması ve amorf kalsiyum karbonat, vaterit, aragonit gibi bütün polimorfların zamanla kalsite dönüşmesi argümanıyla uyumlu bir sonuçtur [60], [61].



Şekil 5.17 90. gündeki TG-DTA analizi sonuçları

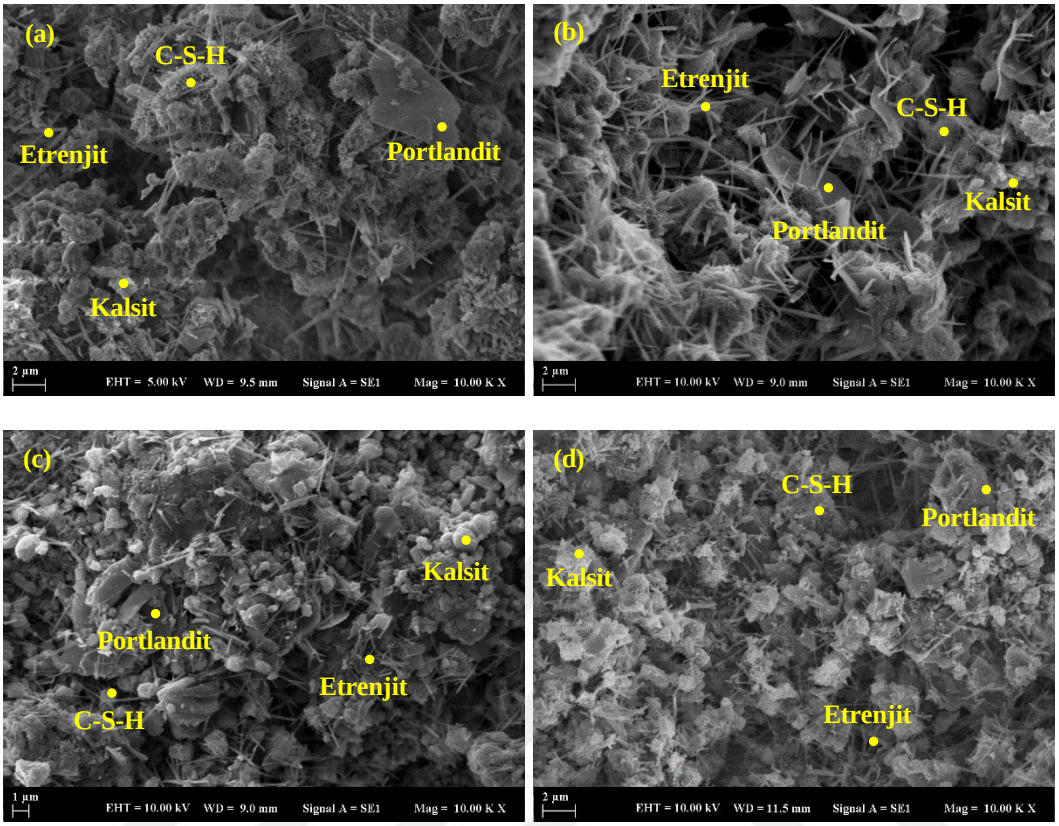
Tablo 5.12 90 günlük numunelerin farklı sıcaklık aralıklarındaki ağırlık kaybı (%)

Numune	Δm_1 (30-200°C)	Δm_2 (200-320°C)	Δm_3 (320-530°C)	Δm_4 (530-900°C)
REF	4,048	2,206	3,730	8,158
1-TES	3,597	1,748	3,388	10,509
1,5-TES	3,164	1,657	4,837	9,450
2-TES	2,768	2,342	2,825	10,895

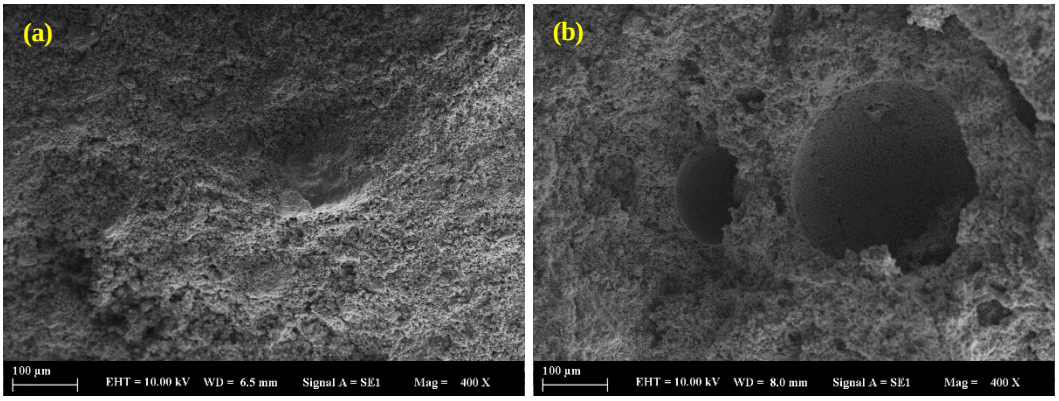
28 ve 90 günlük numunelerin SEM görüntüleri Şekil 5.18 ve Şekil 5.19'da verilmiştir. Her biri 10.000 büyütmede alınan SEM analizi görüntüleri incelendiğinde, diğer iç yapı analizlerinde de tespit edildiği üzere ortamda plakalar halinde portlandit, iğne şeklinde etrenjit, ağsı yapıda C-S-H jel ve prizmatik halde kalsit bileşenlerine rastlanmıştır [61], [225], [226].

90. günde 400 büyütmede alınan görüntülerde (Şekil 5.19) REF ve 1-TES numunelerinin yüzeyleri görülmektedir. 1-TES numunesinin yüzeyinde, çalışmanın ilk kısımlarında bahsedilen ve elde edilen birçok sonuç üzerinde etkisi olan iyileştirilmiş kan ununun köpüklenme özelliği sebebiyle küresel boşluklar

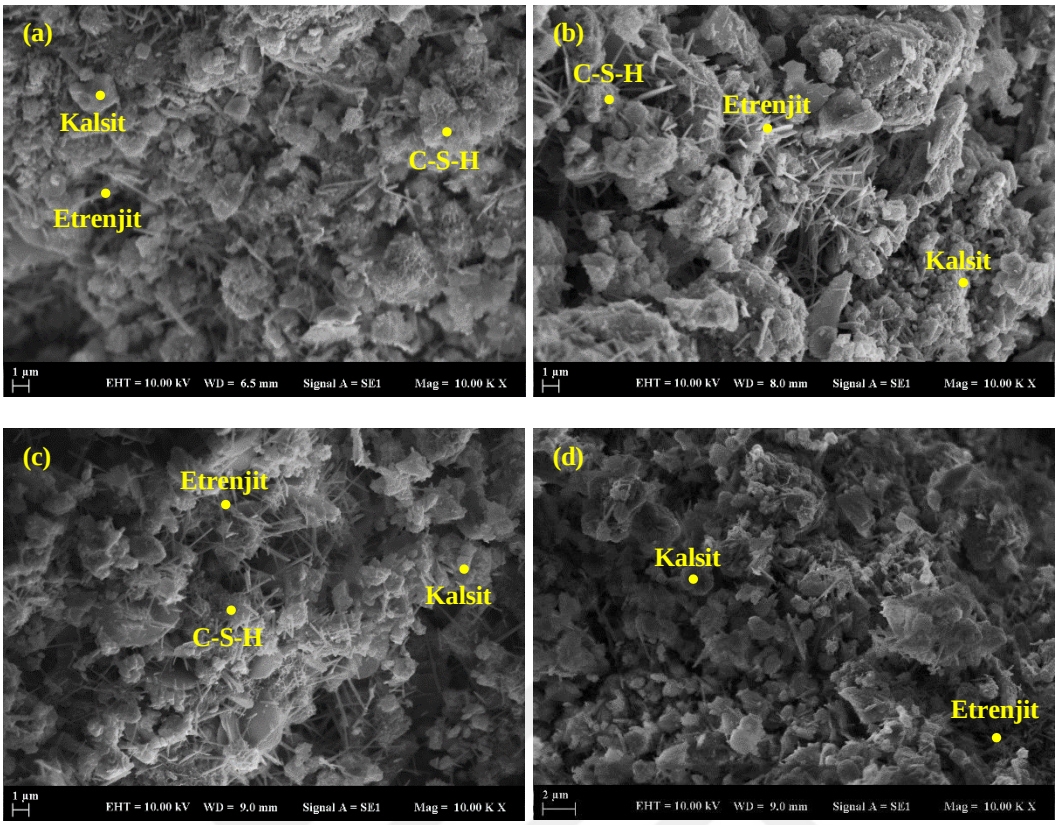
bulunduğu görülmüştür. XRD analizi ile ortaya konulan kalsit varlığı SEM görüntüleri ile de desteklenmiştir.



Şekil 5.18 28. gündeki SEM görüntüleri: (a) REF, (b) 1-TES, (c) 1,5-TES, (d) 2-TES



Şekil 5.19 90. gündeki numunelerin yüzeylerinin SEM görüntüleri: (a) REF, (b) 1-TES



Şekil 5.20 90. gündeki SEM görüntüleri: (a) REF, (b) 1-TES, (c) 1,5-TES, (d) 2-TES

6
SONUÇ

Literatürde farklı alanlardaki çeşitli çalışmalarda kullanılmakta olduğu bildirilen kan ununun stabilizasyon ajanları ile iyileştirilmesi sonrasında tarihi yapıların onarımında kullanılan enjeksiyon malzemesinde katkı olarak kullanılma potansiyelinin değerlendirilmesi kapsamında deneysel çalışmalar yapılmıştır. Kan unu öncelikle farklı stabilizasyon ajanları ile iyileştirme prosedürlerine tabi tutulmuştur. Bu prosedürler sonrasında enjeksiyon malzemesi karışımlarında katkı olarak kullanılmış ve taze hal özelliklerinin değerlendirilmesiyle kan unu için en uygun iyileştirme prosedürüne karar verilmiştir. Elde edilen iyileştirilmiş kan ununun farklı oranlarda kullanılmasıyla elde edilen dört adet enjeksiyon malzemesi karışımı fiziksel, mekanik, durabilite ve iç yapı özelliklerinin belirlenmesi amacıyla deneylere tabi tutulmuştur. Bu deneyler sonucunda elde edilen sonuçlara aşağıda sunulmuştur:

- Kan ununun iyileştirilmesi için yapılan ön deneyler sonucunda, sorbitan monooleat katkısının, enjeksiyon malzemesinin özellikle akışkanlık ve penetrasyon ölçümlerinde verilen sınır şartları sağlaması açısından oldukça kritik olduğu görülmüş ve bu katkı enjeksiyon malzemesi tasarımına dahil edilmiştir.
- Kan ununun özelliklerinin iyileştirilmesi için en uygun stabilizasyon ajanının tri sodyum sitrat olduğu görülmüştür. Bu iyileştirme yöntemi başarılı bir enjeksiyon uygulaması için sağlanması gereken akışkanlık, penetrasyon ve hacim sabitliği özelliklerinin, 0,73 su/bağlayıcı oranına sahip, %2 oranında organik kökenli bir akışkanlaştırıcı olan sorbitan monooleat katkısı içeren ve farklı oranlarda (%0-1-1,5-2) iyileştirilmiş kan unu katkısı içeren bütün serilerin ilgili standartlarda ya da literatürde belirtilen sınır koşulları sağladığı görülmüştür.
- Akışkanlık özelliği incelendiğinde referans serinin iyileştirilmiş kan unu katkılı serilere kıyasla daha yüksek akışkanlığa sahip olduğu, iyileştirilmiş

kan unu içeren seriler arasında ise artan kan oranı ile birlikte akışkanlığın arttığı tespit edilmiştir. Bu durumun; yüksek köpük içeriğinin enjeksiyon malzemesi karışımlarının akışını yavaşlatmasından kaynaklandığı değerlendirilmiştir.

- Penetrasyon ölçüm sonuçları incelendiğinde her bir serinin 0,4 mm ve üzeri açıklığa sahip çatlakları başarılı bir şekilde doldurabileceği sonucuna varılmıştır.
- Enjeksiyon malzemesi karışımlarının hacim sabitliği özellikleri incelendiğinde %1 oranında iyileştirilmiş kan unu içeren serinin terleme oranının 0 olduğu, artan iyileştirilmiş kan unu katkısıyla birlikte terleme oranının arttığı görülmüştür. Bu sonuç kan ununun yapısındaki Amid-A bileşiğinin yüzeyindeki zayıf etkileşim yapan polar moleküler grupların su ile zayıf bağ yapması sonucunda, enjeksiyon malzemesi karışımının yapısındaki karışım suyunun bu bileşenler tarafından tutulmasına neden olmuştur. Artan kan oranı ile birlikte aglomerasyon eğiliminin artması sonucunda birim hacimdeki iyileştirilmiş kan ununun yüzey alanının azalması, zayıf bağ ile tutulan su miktarının da azalmasına sebep olmuştur.
- %1 oranında iyileştirilmiş kan unu ilavesinin enjeksiyon malzemesi karışımında maksimum oranda köpük oluşturduğu tespit edilmiştir. Bu durum artan kan oranıyla birlikte iyileştirilmiş kan unu taneciklerinin aglomerasyon eğilimine sahip olduğunu göstermektedir.
- Su tutma testinden elde edilen sonuçlara göre iyileştirilmiş kan unu katkısının, enjeksiyon malzemesi karışımı bünyesindeki suyun basınç altında vakumlanmasını engelleyici etkide bulunduğunu ortaya çıkarmıştır. Terleme oranı diğer serilere kıyasla yüksek olan %2 oranında iyileştirilmiş kan unu içeren serinin su tutma oranının yüksek olması, taze halde ayrışma eğiliminin diğer serilere kıyasla yüksek olması sebebiyle vakum etkisiyle suyun ayrışmasının beklendiği alt bölgede katı madde birikmesi ve suyun çekilmesinin zorlaşmasından kaynaklanmıştır.
- Reolojik parametrelerden viskozite grafikleri, enjeksiyon malzemesi karışımlarının kayma incelmesi davranışı gösterdiğini göstermiştir. Eşik kayma gerilmesi ve plastik viskozitenin, iyileştirilmiş kan unu ilavesiyle ve bu katkının oranının artmasıyla birlikte azaldığı tespit edilmiştir.

- Temel fiziksel özelliklere ait inceleme sonuçları, iyileştirilmiş kan ununun köpüklenmesi etkisiyle oluşan boşlukların en fazla olduğu %1 oranında iyileştirilmiş kan unu içeren serinin en düşük yoğunluk değerine sahip olduğunu göstermiştir. Hacimce su emme değerleri ise, iyileştirilmiş kan unu katkısının dışa açık boşlukları arttırdığını hem 28 hem de 90 günde en yüksek dışa açık boşluk oranının %1 oranında iyileştirilmiş kan unu içeren seride görüldüğünü göstermiştir.
- Enjeksiyon malzemesi serilerinin hidrofobik davranışının araştırılması amacıyla yapılan kılcal su emme ölçüm sonuçları, her iki yaşta da en düşük kılcal su emme katsayısının iyileştirilmiş kan unu katkısı içermeyen referans seride görüldüğünü ortaya koymuştur. İyileştirilmiş kan unu katkılı serilerden bazılarının temas açıları daha yüksek olmasına rağmen bu durumun kılcal su emme deneyi sonuçlarına yansımaması, sorbitan monooleat katkısının ilgili yaşlarda suya uzun süreli maruziyet olması halinde iyileştirilmiş kan unu ile birlikte kullanımının tek başına kullanımından daha iyi sonuç verdiğini göstermiştir.
- İyileştirilmiş kan unu katkısı, köpüklenme özelliği etkisiyle eğilme ve basınç dayanımında azalmaya sebep olmuştur. Bununla birlikte iç yapı özelliklerine ait inceleme sonuçları, hidratasyon ve karbonatlaşma reaksiyonlarının en hızlı şekilde gerçekleştiği serilerin farklılık göstermesi sebebiyle özellikle 90. gündeki dayanım sonuçlarının bir eğilim oluşturmadığını göstermiştir.
- 20 çevrim donma-çözünme etkisi altında en başarılı performansa sahip serinin %1,5 oranında iyileştirilmiş kan unu içeren seri olduğu tespit edilmiştir. Bu durum boşluk oranı ile dayanım arasında oluşan dengenin donma-çözünme etkisi altında en iyi performansı sergilemek için önemli bir etken olduğunu göstermektedir.
- FT-IR sonuçları, %1 oranında iyileştirilmiş kan unu içeren numunenin su ile maksimum oranda zayıf bağ yapabildiğini göstermiştir. Ayrıca beklendiği üzere, ilerleyen yaşlarda kan proteinlerinin bünyesindeki amid bağlarından kaynaklanan piklerde kaybolma görülmüş olup, bu durumun sorbitan monooleat ile iyileştirilmiş kan ununun etkileşime girdiğini göstermiştir.

- XRD analiz sonuçları; ortamda kalsiyum karbonat polimorflarından kalsitin karakteristik pozisyonlarında piklerinin oluştuğunu göstermiştir. Bu pikler karbonatlaşma reaksiyonunun 28. günden önce başladığını göstermiştir. Aynı zamanda ortamda alit ve belit fazlarının varlığı 90. gündeki XRD analizi ile tespit edilmiş, hidratasyonun bu yaştan sonra da devam edebileceği sonucuna ulaşılmıştır.
- 28. günde bütün numunelerde etrenjit varlığına rastlanmış bu bileşenin oluşması için gerekli sülfatın da ortamda görüldüğü tespit edilmiştir. 90. günde ise etrenjit pozisyonlarında herhangi bir pike rastlanmamış olması, etrenjitin amorf fazdaki meta-etrenjite dönüşme ihtimalini düşündürmüştür.
- TG-DTA sonuçları, ilk 28 günde ortamda anlamlı miktarda C-S-H jel oluşmadığını göstermiştir. İyileştirilmiş kan unu yapısındaki proteinlerin pirolizinin gerçekleştiği ve sorbitan monooleatın bozunduğu sıcaklıkların öncesinde bu olaylar ile ilişkilendirilen bir ağırlık kaybı oluştuğu görülmüştür. Bu sıcaklık değişiminin sorbitan monooleat ile iyileştirilmiş kan unu arasındaki etkileşimden kaynaklandığı sonucuna ulaşılmıştır.
- TG-DTA analiz sonuçları, iyileştirilmiş kan unu katkılı serilerde karbonatlaşma reaksiyonu için uygun boşluklu ortamın oluştuğunu ve bu sebeple karbonatlaşmanın daha hızlı gerçekleştiğini göstermiştir. 28 günlük analiz sonuçlarında karbonatlaşma reaksiyonunun bir ürünü olan $CaCO_3$ bileşiğinin 700°C civarında bozunduğu görülmüş, bu durumun 28. günde ortamda küçük boyutlu kalsit kristalleri bulunmasından kaynaklandığı düşünülmüştür. 90. günde bu bölgede ağırlık kaybının görüldüğü sıcaklık, daha büyük boyutlu kalsit kristallerine işaret etmektedir.
- TG-DTA sonuçları; hidratasyon reaksiyonunun iyileştirilmiş kan unu katkısıyla birlikte kısıtlandığını da göstermiştir. Bu sonuç, akışkanlaştırıcı olarak kullanılan ve aniyonik bir yüzey aktif madde olan sorbitan monooleatın ilerleyen yaşlarda referans seride hidratasyonu destekleyici etki yaptığını ancak iyileştirilmiş kan unu varlığında bu iki katkının etkileşime girmesi sebebiyle aynı etkiyi gösteremediği görülmüştür.

- SEM görüntülerine göre, XRD sonuçlarının da desteklediği etrenjit oluşumu tespit edilmiştir. Bunun dışında $CaCO_3$ kristalleri, C-S-H yapıları, etrenjit oluşumları ve tabaka şeklindeki portlandit varlığı tespit edilmiştir.

Tez çalışması kapsamında elde edilen sonuçlara göre %1,5 oranında iyileştirilmiş kan unu katkısının %2 oranında sorbitan monooleat içeren doğal hidrolik kireç esaslı enjeksiyon malzemesi karışımlarında kullanımının fiziksel özellikleri ve durabilite özelliklerini olumlu yönde etkileme potansiyeli olduğu görülmüştür. Ayrıca ilerleyen yaşla birlikte bu karışımın hidrofobikliğinin artacağı ve çevresel etkilere karşı performansının gün geçtikçe iyileşeceği düşünülmektedir. Atık sıvı kandan elde edilen kan unu katkısının tarihi yapılarda onarım için enjeksiyon malzemesi içeriğinde kullanılması atık protein kaynaklarının efektif kullanımı açısından da oldukça değerlidir.

KAYNAKÇA

[1] B. M. Feilden, *Conservation of Historic Buildings*, 3rd ed., no. July. Taylor & Francis, 2020.

[2] S. De Medici, P. De Toro, and F. Nocca, "Cultural Heritage and Sustainable Development: Impact Assessment of Two Adaptive Reuse Projects in Siracusa, Sicily," *Sustainability*, vol. 12, no. 1, p. 311, Dec. 2019, doi: 10.3390/su12010311.

[3] "Venedik Tüzüğü." Accessed: Jun. 18, 2024. [Online]. Available: www.icomos.org/venicecharter2004/turkish.pdf,

[4] S. Jessica, "Lime Mortars in Traditional Buildings," no. April, 2014.

[5] P. Zhao, D. Q. Xie, G. Y. Li, and Y. S. Zhang, "An experimental study of pig blood-lime mortar used on ancient architecture in China," *Adv Mat Res*, vol. 997, pp. 496–499, 2014, doi: 10.4028/www.scientific.net/AMR.997.496.

[6] B. Biçer-şimşir, I. Griffin, B. Palazzo-Bertholon, and L. Rainer, "Lime-based injection grouts for the conservation of architectural surfaces," *Studies in Conservation*, vol. 54, no. sup1, pp. 3–17, 2009, doi: 10.1179/sic.2009.54.supplement-1.3.

[7] P. Baglioni, L. Dei, F. Piqué, G. Sarti, and E. Ferroni, "New autogenous lime-based grouts used in the conservation of lime-based wall paintings," *Studies in Conservation*, vol. 42, no. 1, pp. 43–54, Jan. 1997, doi: 10.1179/sic.1997.42.1.43.

[8] L. Binda, C. Modena, G. Baronio, and S. Abbaneo, "Repair and investigation techniques for stone masonry walls," *Constr Build Mater*, vol. 11, no. 3, pp. 133–142, Apr. 1997, doi: 10.1016/S0950-0618(97)00031-7.

[9] D. Zhang, J. Zhao, D. Wang, C. Xu, M. Zhai, and X. Ma, “Comparative study on the properties of three hydraulic lime mortar systems: Natural hydraulic lime mortar, cement-aerial lime-based mortar and slag-aerial lime-based mortar,” *Constr Build Mater*, vol. 186, pp. 42–52, 2018, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2018.07.053.

[10] L. Baltazar, F. Henriques, and M. Cidade, “Rheology of Natural Hydraulic Lime Grouts for Conservation of Stone Masonry—Influence of Compositional and Processing Parameters,” *Fluids*, vol. 4, no. 1, p. 13, Jan. 2019, doi: 10.3390/fluids4010013.

[11] A. Bras and F. M. A. Henriques, “Natural hydraulic lime based grouts - The selection of grout injection parameters for masonry consolidation,” *Constr Build Mater*, vol. 26, no. 1, pp. 135–144, 2012, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2011.05.012.

[12] L. G. Baltazar, F. M. A. Henriques, and M. T. Cidade, “Contribution to the design of hydraulic lime-based grouts for masonry consolidation,” *Journal of Civil Engineering and Management*, vol. 21, no. 6, pp. 698–709, Jun. 2015, doi: 10.3846/13923730.2014.893918.

[13] F. Jorne, F. M. A. Henriques, and L. G. Baltazar, “Evaluation of consolidation of different porous media with hydraulic lime grout injection,” *J Cult Herit*, vol. 16, no. 4, pp. 438–451, 2015, doi: 10.1016/j.culher.2014.10.005.

[14] L. G. Baltazar, F. M. A. Henriques, and F. Jorne, “Optimisation of flow behaviour and stability of superplasticized fresh hydraulic lime grouts through design of experiments,” *Constr Build Mater*, vol. 35, pp. 838–845, Oct. 2012, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2012.04.084.

[15] F. Jorne, F. M. A. Henriques, and L. G. Baltazar, “Evaluation of consolidation of grout injection with ultrasonic tomography,” *Constr Build Mater*, vol. 66, pp. 494–506, Sep. 2014, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2014.05.095.

[16] L. G. Baltazar and F. M. A. Henriques, “Rheology of grouts for masonry injection,” *Key Eng Mater*, vol. 624, pp. 283–290, 2014, doi: 10.4028/www.scientific.net/KEM.624.283.

[17] B. Dinç-Şengönül, D. Oktay, and N. Yüzer, “Effect of temperature, resting time and brick dust (Horasan) on the rheological properties of hydraulic lime-based grouts,” *Constr Build Mater*, vol. 265, 2020, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2020.120644.

[18] A. Kalagri, A. Miltiadou-fezans, and E. Vintzileou, “Design and evaluation of hydraulic lime grouts for the strengthening of stone masonry historic structures,” *Mater Struct*, no. October, 2010, doi: 10.1617/s11527-009-9572-1.

[19] A. Bras, F. M. A. Henriques, and M. T. Cidade, “Rheological behaviour of hydraulic lime-based grouts. Shear-time and temperature dependence,” *Mech Time Depend Mater*, vol. 17, no. 2, pp. 223–242, May 2013, doi: 10.1007/s11043-012-9202-0.

[20] A. Bras, F. M. A. Henriques, and M. T. Cidade, “Effect of environmental temperature and fly ash addition in hydraulic lime grout behaviour,” *Constr Build Mater*, vol. 24, no. 8, pp. 1511–1517, Aug. 2010, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2010.02.001.

[21] S. Fang, H. Zhang, B. Zhang, and G. Li, “A study of tung-oil-lime putty - A traditional lime based mortar,” *Int J Adhes Adhes*, vol. 48, pp. 224–230, 2014, doi: 10.1016/j.ijadhadh.2013.09.034.

[22] L. Ventol, M. Vendrell, P. Giraldez, and L. Merino, “Traditional organic additives improve lime mortars: New old materials for restoration and building natural stone fabrics,” *Constr Build Mater*, vol. 25, no. 8, pp. 3313–3318, 2011, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2011.03.020.

[23] K. Elert, R. M. García Sánchez, C. Benavides-Reyes, and F. Linares Ordóñez, “Influence of animal glue on mineralogy, strength and weathering resistance of lime plasters,” *Constr Build Mater*, vol. 226, pp. 625–635, 2019, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2019.07.261.

[24] P. Pahlavan, S. Manzi, M. T. Rodriguez-Estrada, and M. C. Bignozzi, “Valorization of spent cooking oils in hydrophobic waste-based lime mortars for restorative rendering applications,” *Constr Build Mater*, vol. 146, pp. 199–209, 2017, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2017.04.001.

[25] B. Dinç-Şengönül, N. Yüzer, S. Boylu, K. Erdil, and Y. A. Güdendede, "Utilization of waste animal blood as an additive in hydraulic lime-based mortars," *Constr Build Mater*, vol. 400, no. March, 2023, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2023.132909.

[26] K. Zhang, L. Rampazzi, M. P. Riccardi, A. Sansonetti, and A. Grimoldi, "Mortar mixes with oxblood: Historical background, model sample recipes and properties," *Advances in Geosciences*, vol. 45, pp. 19–24, 2018, doi: 10.5194/adgeo-45-19-2018.

[27] A. Padovnik and V. Bokan-Bosiljkov, "The influence of animal glue as an additive on the properties of lime architectural grouts," *Sustainability*, vol. 15, no. 17, 2023.

[28] "Cultural Heritage," UNESCO. Accessed: Mar. 12, 2024. [Online]. Available: https://uis.unesco.org/en/glossary-term/cultural-heritage

[29] E. Y. Gökyiğit Arpacı, "Tarihi yığma yapıların onarımında kullanılan enjeksiyon malzemesinin (grout) performans değerlendirmesi ve 19. yüzyıl tuğla yığma yapılarda örneklenmesi," Doktora Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi, 2016.

[30] M. Karslıoğlu, "Boşluklu yığma yapıların elastik plastik analizi," Doktora Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi, 2023.

[31] M. Collepardi, "Degradation and restoration of masonry walls of historical buildings," *Mater Struct*, vol. 23, no. 2, pp. 81–102, Mar. 1990, doi: 10.1007/BF02472568.

[32] C. Rodriguez-Navarro, E. Hansen, and W. S. Ginell, "Calcium hydroxide crystal evolution upon aging of lime putty," *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 81, no. 11, pp. 3032–3034, 1998, doi: 10.1111/j.1151-2916.1998.tb02735.x.

[33] Ömür Bakırer, *Selçuklu Öncesi ve Selçuklu Dönemi Anadolu Mimarisinde Tuğla Kullanımı*. Ankara: Orta Doğu Teknik Üniversitesi, 1981.

[34] Michael Roaf, *Mezopotamya ve Eski Yakındoğu*. İstanbul: İletişim Yayınları, 1996.

[35] D. Ekşi-Akbulut and N. Yüzer, “Tarihi Yapılarda Malzeme Özellikleri, Yayınlanmamış Ders Notu,” *İstanbul*.

[36] C. B. Şişman, İ. Kocaman, and E. Gezer, “Tekirdağ yöresinde üretilen ve tarımsal yapılarda yaygın olarak kullanılan tuğlanın fiziksel ve mekanik özellikleri üzerine bir araştırma,” *Tekirdağ Ziraat Fakültesi Dergisi*, vol. 3, no. 1, pp. 32–40, 2006.

[37] G. Özışık, *Yapı Mühendisliğinde Tuğla Elemanlar ve Yapı Sistemleri*. İstanbul: Birsen Yayınevi.

[38] S. Ulukaya and N. Yüzer, “Assessment of pozzolanicity of clay bricks fired at different temperatures for use in repair mortar,” *Journal of Materials in Civil Engineering*, vol. 28, no. 8, Aug. 2016, doi: 10.1061/(ASCE)MT.1943-5533.0001560.

[39] P. K. Mehta and P. J. M. Monteire, *Concrete: Microstructure, Properties and Materials*. New York, USA: McGraw-Hill Education, 2017.

[40] L. Zhu and Z. Zhu, “Reuse of clay brick waste in mortar and concrete,” *Advances in Materials Science and Engineering*, vol. 2020, pp. 1–11, Jul. 2020, doi: 10.1155/2020/6326178.

[41] Q. Zeng, K. Li, T. Fen-chong, and P. Dangla, “Determination of cement hydration and pozzolanic reaction extents for fly-ash cement pastes,” *Constr Build Mater*, vol. 27, no. 1, pp. 560–569, Feb. 2012, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2011.07.007.

[42] A. El-Turki, R. J. Ball, M. A. Carter, M. A. Wilson, C. Ince, and G. C. Allen, “Effect of dewatering on the strength of lime and cement mortars,” *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 93, no. 7, pp. 2074–2081, Jul. 2010, doi: 10.1111/j.1551-2916.2010.03667.x.

[43] F. Winnefeld and K. G. Böttger, “How clayey fines in aggregates influence the properties of lime mortars,” *Mater Struct*, vol. 39, no. 4, pp. 433–443, Aug. 2007, doi: 10.1617/s11527-005-9023-6.

[44] A. Izaguirre, J. Lanas, and J. I. Álvarez, “Characterization of aerial lime-based mortars modified by the addition of two different water-retaining

agents," *Cem Concr Compos*, vol. 33, no. 2, pp. 309–318, Feb. 2011, doi: 10.1016/j.cemconcomp.2010.09.008.

[45] M. do Rosário Veiga, A. Fragata, A. L. Velosa, A. C. Magalhães, and G. Margalha, "Lime-based mortars: Viability for use as substitution renders in historical buildings," *International Journal of Architectural Heritage*, vol. 4, no. 2, pp. 177–195, Jan. 2010, doi: 10.1080/15583050902914678.

[46] K. Callebaut, J. Elsen, K. Van Balen, and W. Viaene, "Nineteenth century hydraulic restoration mortars in the Saint Michael's Church (Leuven, Belgium)," *Cem Concr Res*, vol. 31, no. 3, pp. 397–403, Mar. 2001, doi: 10.1016/S0008-8846(00)00499-3.

[47] B. A. Silva, A. P. Ferreira Pinto, and A. Gomes, "Natural hydraulic lime versus cement for blended lime mortars for restoration works," *Constr Build Mater*, vol. 94, pp. 346–360, 2015, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2015.06.058.

[48] R. S. Boynton, *Chemistry and Technology of Lime and Limestone*. New York, USA: John Wiley & Sons Inc, 1980.

[49] S. Ulukaya, "Tarihi kireç harcı özelliklerine uygun yeni malzemelerin üretimi ve sayısal analiz için malzeme parametrelerinin belirlenmesi," Doktora Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi, İstanbul, 2016.

[50] *TS EN 459-1, Yapı Kireci - Bölüm 1: Tarifler Özellikler ve Uygunluk Kriterleri*. Ankara, 2012.

[51] A. Arizzi and G. Cultrone, "Mortars and plasters—how to characterise hydraulic mortars," *Archaeol Anthropol Sci*, vol. 13, no. 9, 2021, doi: 10.1007/s12520-021-01404-2.

[52] C. Moşoiu, D. Vlase, G. Vlase, R. Lazău, and T. Vlase, "TG-DTA and FTIR analyses of roman and later historic mortars from Drobeta-Turnu Severin region," *J Therm Anal Calorim*, vol. 138, no. 3, pp. 2159–2166, Nov. 2019, doi: 10.1007/s10973-019-08508-x.

[53] J. Lanas and J. I. Alvarez, "Dolomitic lime: thermal decomposition of nesquehonite," *Thermochim Acta*, vol. 421, no. 1–2, pp. 123–132, Nov. 2004, doi: 10.1016/j.tca.2004.04.007.

[54] J. Lanas and J. I. Alvarez, “Dolomitic limes: evolution of the slaking process under different conditions,” *Thermochim Acta*, vol. 423, no. 1–2, pp. 1–12, Dec. 2004, doi: 10.1016/j.tca.2004.04.016.

[55] D. Frankeová and V. Koudelková, “Influence of ageing conditions on the mineralogical micro-character of natural hydraulic lime mortars,” *Constr Build Mater*, vol. 264, p. 120205, Dec. 2020, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2020.120205.

[56] J. I. Alvarez *et al.*, “RILEM TC 277-LHS report: a review on the mechanisms of setting and hardening of lime-based binding systems,” *Materials and Structures/Materiaux et Constructions*, vol. 54, no. 2, 2021, doi: 10.1617/s11527-021-01648-3.

[57] Ö. Cizer, “Competition between carbonation and hydration on the hardening of calcium hydroxide and calcium silicate binders,” Doktora Tezi, Leuven Katolik Üniversitesi, Belçika, 2009.

[58] S.-M. Shih, C.-S. Ho, Y.-S. Song, and J.-P. Lin, “Kinetics of the reaction of Ca(OH)2 with CO2 at low temperature,” *Ind Eng Chem Res*, vol. 38, no. 4, pp. 1316–1322, Apr. 1999, doi: 10.1021/ie980508z.

[59] J. L. Wray and F. Daniels, “Precipitation of calcite and aragonite,” *Journal of the Chemical Society C: Organic*, vol. 79, no. 1950, p. X001, 1970, doi: 10.1039/j3970000x001.

[60] R. I. Khan, W. Ashraf, and J. Olek, “Amino acids as performance-controlling additives in carbonation-activated cementitious materials,” *Cem Concr Res*, vol. 147, no. April, p. 106501, 2021, doi: 10.1016/j.cemconres.2021.106501.

[61] S. Gopi, V. K. Subramanian, and K. Palanisamy, “Aragonite-calcite-vaterite: A temperature influenced sequential polymorphic transformation of CaCO3 in the presence of DTPA,” *Mater Res Bull*, vol. 48, no. 5, pp. 1906–1912, 2013, doi: 10.1016/j.materresbull.2013.01.048.

[62] J. Lanas, J. L. Pérez Bernal, M. A. Bello, and J. I. Alvarez Galindo, “Mechanical properties of natural hydraulic lime-based mortars,” *Cem*

Concr Res, vol. 34, no. 12, pp. 2191–2201, Dec. 2004, doi: 10.1016/j.cemconres.2004.02.005.

[63] A. Kalagri, I. Karatasios, and V. Kilikoglou, "The effect of aggregate size and type of binder on microstructure and mechanical properties of NHL mortars," *Constr Build Mater*, vol. 53, pp. 467–474, Feb. 2014, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2013.11.111.

[64] B. Biçer-Şimşir and L. Rainer, *Evaluation of Lime-Based Hydraulic Injection Grouts for the Conservation of Architectural Surfaces*. 2013.

[65] P. Cardiano, S. Sergi, C. De Stefano, S. Ioppolo, and P. Piraino, "Investigations on ancient mortars from the Basilian monastery of Fragalà," *J Therm Anal Calorim*, vol. 91, no. 2, pp. 477–485, Feb. 2008, doi: 10.1007/s10973-006-8313-8.

[66] M. Franzini, L. Leoni, and M. Lezzerini, "A procedure for determining the chemical composition of binder and aggregate in ancient mortars: its application to mortars from some medieval buildings in Pisa," *J Cult Herit*, vol. 1, no. 4, pp. 365–373, Dec. 2000, doi: 10.1016/S1296-2074(00)01092-X.

[67] H. Y. Hwang, Y. H. Kwon, S. G. Hong, and S. H. Kang, "Comparative study of effects of natural organic additives and cellulose ether on properties of lime-clay mortars," *Journal of Building Engineering*, vol. 48, no. November 2021, p. 103972, 2022, doi: 10.1016/j.jobe.2021.103972.

[68] M. K. Ali, Q. Kareem, S. Ahmad, I. A. Shawkat, and M. M. Kassim, "Compressive and Flexural Strength of High-Volume Fly Ash Mortars Aged with Air-entraining Admixtures," *E3S Web of Conferences*, vol. 427, p. 02017, Sep. 2023, doi: 10.1051/e3sconf/202342702017.

[69] C. Karakurt and Y. Bayazıt, "Freeze-thaw resistance of normal and high strength concretes produced with fly ash and silica fume," *Advances in Materials Science and Engineering*, vol. 2015, pp. 1–8, 2015, doi: 10.1155/2015/830984.

[70] L. G. Baltazar, F. M. A. Henriques, F. Jorne, and M. T. Cidade, "Combined effect of superplasticizer , silica fume and temperature in the performance

of natural hydraulic lime grouts," *Constr Build Mater*, vol. 50, pp. 584–597, 2014, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2013.10.005.

[71] S. Yazdani Mehr, "Analysis of 19th and 20th century conservation key theories in relation to contemporary adaptive reuse of heritage buildings," *Heritage*, vol. 2, no. 1, pp. 920–937, Mar. 2019, doi: 10.3390/heritage2010061.

[72] A. M. Forster, "Building conservation philosophy for masonry repair: part 1 – 'ethics,'" *Structural Survey*, vol. 28, no. 2, pp. 91–107, Jun. 2010, doi: 10.1108/02630801011044208.

[73] A. M. Forster, "Building conservation philosophy for masonry repair: part 2 – 'principles,'" *Structural Survey*, vol. 28, no. 3, pp. 165–188, Jul. 2010, doi: 10.1108/02630801011058906.

[74] S. Thirumalini, R. Ravi, and M. Rajesh, "Experimental investigation on physical and mechanical properties of lime mortar: Effect of organic addition," *J Cult Herit*, vol. 31, pp. 97–104, May 2018, doi: 10.1016/j.culher.2017.10.009.

[75] R. Ravi, M. Rajesh, and S. Thirumalini, "Mechanical and physical properties of natural additive dispersed lime," *Journal of Building Engineering*, vol. 15, pp. 70–77, Jan. 2018, doi: 10.1016/j.jobe.2017.10.009.

[76] L. B. Sickels, "Organics vs. synthetics: their use as additives in mortars," in *ortars, Cements and Grouts Used in the Conservation of Historic Buildings*, Roma: ICCROM Sempozyum, 1981, pp. 25–52.

[77] P. Zhao, M. D. Jackson, Y. Zhang, G. Li, P. J. M. Monteiro, and L. Yang, "Material characteristics of ancient Chinese lime binder and experimental reproductions with organic admixtures," *Constr Build Mater*, vol. 84, pp. 477–488, 2015, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2015.03.065.

[78] M. Shivakumar and T. Selvaraj, "A scientific study on the role of organic lime mortars of Padmanabhapuram Palace, Thuckalay, Tamilnadu, India," *Eur Phys J Plus*, vol. 135, no. 11, pp. 1–23, 2020, doi: 10.1140/epjp/s13360-020-00896-6.

[79] A. Aksamija, W. Nowik, P. Lehuédé, A.-S. Le Hô, M. Bormand, and A. Bouquillon, “Investigation of organic additives in Italian Renaissance devotion stucco reliefs from French collections,” *J Cult Herit*, vol. 39, pp. 66–81, Sep. 2019, doi: 10.1016/j.culher.2019.03.012.

[80] L. Rampazzi *et al.*, “Technology of medieval mortars: An investigation into the use of organic additives,” *Archaeometry*, vol. 58, no. 1, pp. 115–130, Feb. 2016, doi: 10.1111/arcm.12155.

[81] K. Macwilliam and C. Nunes, *Structural Analysis of Historical Constructions*, vol. 18. Cham: Springer International Publishing, 2019. doi: 10.1007/978-3-319-99441-3.

[82] S. M. Surendran, R. Ravi, S. G. Subramanı, and S. Chattopadhyay, “Characterization of ancient mortars of Veppathur Temple,” *International Journal of Civil Engineering and Technology*, vol. 8, no. 4, pp. 2132–2139, 2017.

[83] R. Eires, A. Camões, and S. Jalali, “Ancient materials and techniques to improve the earthen building durability,” *Key Eng Mater*, vol. 634, pp. 357–366, Dec. 2014, doi: 10.4028/www.scientific.net/KEM.634.357.

[84] S. Thirumalini, R. Ravi, and M. Rajesh, “Experimental investigation on physical and mechanical properties of lime mortar: Effect of organic addition,” *J Cult Herit*, vol. 31, pp. 97–104, May 2018, doi: 10.1016/j.culher.2017.10.009.

[85] S. Thirumalini, R. Ravi, S. K. Sekar, and M. Nambirajan, “Knowing from the past – Ingredients and technology of ancient mortar used in Vadakumnathan temple, Tirussur, Kerala, India,” *Journal of Building Engineering*, vol. 4, pp. 101–112, Dec. 2015, doi: 10.1016/j.jobe.2015.09.004.

[86] J. Li and B. Zhang, “Why ancient Chinese people like to use organic–inorganic composite mortars?—Application history and reasons of organic–inorganic mortars in ancient Chinese buildings,” *J Archaeol Method Theory*, vol. 26, no. 2, pp. 502–536, 2019, doi: 10.1007/s10816-018-9380-4.

[87] P. Pahlavan, S. Manzi, A. Sansonetti, and M. C. Bignozzi, “Valorization of organic additions in restorative lime mortars: Spent cooking oil and albumen,” *Constr Build Mater*, vol. 181, pp. 650–658, 2018, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2018.06.089.

[88] K. A. Gour, R. Ramadoss, and T. Selvaraj, “Revamping the traditional air lime mortar using the natural polymer – Areca nut for restoration application,” *Constr Build Mater*, vol. 164, pp. 255–264, 2018, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2017.12.056.

[89] D. Shanmugavel, P. KumarYadav, M. A. Khadimallah, and R. Ramadoss, “Experimental analysis on the performance of egg albumen as a sustainable bio admixture in natural hydraulic lime mortars,” *J Clean Prod*, vol. 320, no. October 2020, p. 128736, 2021, doi: 10.1016/j.jclepro.2021.128736.

[90] K. Zhang, L. Wang, F. Tie, F. Yang, Y. Liu, and Y. Zhang, “A preliminary study on the characteristics of lime-based mortars with egg white addition,” *International Journal of Architectural Heritage*, vol. 16, no. 8, pp. 1184–1198, 2022, doi: 10.1080/15583058.2021.1871790.

[91] K. Zhang *et al.*, “Influence of polar amino acids on the carbonation of lime mortars,” *Herit Sci*, vol. 10, no. 1, pp. 1–15, 2022, doi: 10.1186/s40494-022-00829-9.

[92] K. Falkjar, “An experimental study on the effects of casein protein in unreinforced lime mortar specimens,” Yüksek Lisans Tezi, Carleton Universitesi, Ottawa, Ontario, 2019. doi: 10.22215/etd/2019-13569.

[93] S. Fang, K. Zhang, H. Zhang, and B. Zhang, “A study of traditional blood lime mortar for restoration of ancient buildings,” *Cem Concr Res*, vol. 76, pp. 232–241, 2015, doi: 10.1016/j.cemconres.2015.06.006.

[94] K. Zhang, C. Corti, A. Grimoldi, L. Rampazzi, and A. Sansonetti, “Application of different fourier transform infrared (FT-IR) Methods in the characterization of lime-based mortars with oxblood,” *Appl Spectrosc*, vol. 73, no. 5, pp. 479–491, 2019, doi: 10.1177/0003702818815693.

[95] I. Centauro, E. Cantisani, C. Grandin, A. Salvini, and S. Vettori, “The influence of natural organic materials on the properties of traditional lime-

based mortars," *International Journal of Architectural Heritage*, vol. 11, no. 5, pp. 670–684, 2017, doi: 10.1080/15583058.2017.1287978.

[96] K. Zhang, B. Zhang, and S. Fang, "The application history and scientific nature of blood-based materials in traditional Chinese mortar," *Wen wu bao hu yu kao gu ke xue = Sciences of conservation and archaeology*, vol. 25, no. 2, pp. 94–102, 2013.

[97] J. Xing, *Science and technology of ancient times in Shanxi*. Pekin: Science and Technology of China Press, 1995.

[98] B. Gaetano, *Dizionario enciclopedico tecnologico-popolare*. Milano , 1844.

[99] G. Pegoretti, *Manuale pratico per l'estimazione dei lavori architettonici, stradali, idraulici e di fortificazione*. Milano: Editore Librajo Angelo Monti, 1843.

[100] *Encyclopédie méthodique. Histoire naturelle des animaux*. Paris: A Paris Chez Panckoucke, 1791.

[101] G. A. Breymann, A. Scholtz, and H. Lang, *Trattato generale di costruzioni civili con cenni speciali intorno alle costruzioni grandiose di G. A. Breymann, F. Vallard*. Milano, 1885.

[102] A. Aikin and C. R. Aikin, *Dictionary of Chemistry and Mineralogy*, vol. 2. Londra: John and Arthur Arch, 1807.

[103] S. Purgotti, *Trattato elementare di chimica applicata specialmente alla medicina e alla agricoltura*. Perugia: Vincenzo Bertelli, 1857.

[104] H. Plat and A. Boate, *TheJewel House of Art and Nature*. Londra: Elizabeth Alsop, 1653.

[105] T. P. Jones, *The Franklin Journal and American Mechanics' Magazine*. Philadelphia: Franklin Institute, 1827.

[106] W. T. Brannt and W. H. Wahl, *The Techno-chemical Receipt Book*. New York: H. C. Baird & Company, 1887.

[107] J. Turriano, *Los veintiún libros de los ingenios y máquinas*. 1600.

[108] A. Tilloch, *The Philosophical Magazin*. Londra: Taylor & Francis, 1803.

[109] V. Polini, *Memoria sul metodo di coprire i tetti colle ottaedriche (etc.)*. Lodi: Wilmant, 1850.

[110] K. Zhang, A. Grimoldi, L. Rampazzi, A. Sansonetti, and C. Corti, "Contribution of thermal analysis in the characterization of lime-based mortars with oxblood addition," *Thermochim Acta*, vol. 678, no. March, p. 178303, 2019, doi: 10.1016/j.tca.2019.178303.

[111] N. Yüzer, E. Özdoğru, B. Dinç-Şengönül, O. K. Türk, and M. O. Yüzer, "Atık sıvı kanın çimento esaslı harçlarda katkı malzemesi olarak değerlendirilmesi," in *Beton 2023 Hazır Beton Kongresi*, İstanbul, 2023, pp. 475–484.

[112] J. Xu, T. Zhao, P. Zhang, and R. Jiang, "Influence of ox blood on water absorption of and chloride penetration into concrete," *Adv Mat Res*, vol. 261–263, pp. 496–500, 2011, doi: 10.4028/www.scientific.net/AMR.261-263.496.

[113] J. Jasiczak and K. Zielinski, "Effect of protein additive on properties of mortar," *Cem Concr Compos*, vol. 28, no. 5, pp. 451–457, 2006, doi: 10.1016/j.cemconcomp.2005.12.007.

[114] A. Izaguirre, J. Lanas, and J. I. Álvarez, "Effect of water-repellent admixtures on the behaviour of aerial lime-based mortars," *Cem Concr Res*, vol. 39, no. 11, pp. 1095–1104, Nov. 2009, doi: 10.1016/j.cemconres.2009.07.026.

[115] J. F. González-Sánchez, B. Taşcı, J. M. Fernández, Í. Navarro-Blasco, and J. I. Alvarez, "Combination of polymeric superplasticizers, water repellents and pozzolanic agents to improve air lime-based grouts for historic masonry repair," *Polymers (Basel)*, vol. 12, no. 4, p. 887, Apr. 2020, doi: 10.3390/polym12040887.

[116] J. F. González-Sánchez, J. M. Fernández, Í. Navarro-Blasco, and J. I. Alvarez, "Improving lime-based rendering mortars with admixtures," *Constr Build Mater*, vol. 271, p. 121887, Feb. 2021, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2020.121887.

[117] C. Nunes and Z. Slížková, “Hydrophobic lime based mortars with linseed oil: Characterization and durability assessment,” *Cem Concr Res*, vol. 61–62, pp. 28–39, Jul. 2014, doi: 10.1016/j.cemconres.2014.03.011.

[118] D. Ekşi-Akbulut, “Tarihi yapıların onarımında kullanılacak harçların seçimine yönelik bir öneri,” Doktora Tezi, YTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul , 2006.

[119] “Carta del Restauro Tüzüğü.” Accessed: Jun. 18, 2024. [Online]. Available: www.icomos.org.tr/Dosyalar/ICOMOSTR_0691053001353672473.doc,

[120] D. Oktay, “Tarihi kireç harçlarına uygun enjeksiyon malzemelerinin üretilmesi ve model duvarlarda uygulanmasının değerlendirilmesi,” Doktora Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi, İstanbul , 2017.

[121] F. Karakuş, “Geleneksel Yığma Yapılarda Strüktürel Sorunlar ve Çözüm Yolları,” Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 2012.

[122] G. Croci, *The Conservation and Structural Restoration of Architectural Heritage*. WIT Press, 1998.

[123] “ICOMOS Türkiye Mimari Mirası Koruma Bildirgesi.” Accessed: Jun. 18, 2024. [Online]. Available: http://www.icomos.org.tr/Dosyalar/ICOMOSTR_0623153001387886624.pdf,

[124] D. Akyurt Takır, “Tarihi Yığma Yapıların Onarımında Kullanılan Enjeksiyon Yöntemi ve Hidrolik Kireç Esaslı Enjeksiyon Malzemelerinin (Grout) Performans Değerlendirilmesi,” Doktora Tezi, ITÜ Lisansüstü Eğitim Enstitüsü, İstanbul , 2022.

[125] E. E. Toumbakari, “Lime-Pozzolan-Cement Grouts and Their Structural Effects on Composite Masonry Walls,” Doktora Tezi, İnşaat Mühendisliği Bölümü, Belçika, 2002.

[126] E. Vintzileou, “Grouting of three-leaf stone masonry: types of grouts, mechanical properties of masonry before and after grouting.,” in *Structural Analysis of Historical Constructions.* , Yeni Delhi, 2006.

[127] E. Luso and P. B. Lourenço, “Experimental characterization of commercial lime based grouts for stone masonry consolidation,” *Constr Build Mater*, vol. 102, pp. 216–225, 2016, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2015.10.096.

[128] A. Miltiadou-Fezans and T. P. Tassios, *Mix-Design and Application of Hydraulic Grouts for Masonry Strengthening*. Cham: Springer International Publishing, 2022. doi: https://doi.org/10.1007/978-3-030-85965-7.

[129] F. Van Rickstal, “Grout Injection of Masonry,” Doktora Tezi, Leuven Katolik Üniversitesi, Belçika, 2000.

[130] I. Papayianni and V. Pachta, “Experimental study on the performance of lime-based grouts used in consolidating historic masonries,” *Materials and Structures/Materiaux et Constructions*, vol. 48, no. 7, pp. 2111–2121, 2015, doi: 10.1617/s11527-014-0296-5.

[131] M. Uranjek, R. Zarnic, V. Bokan-Bosiljkov, and V. Bosiljkov, “Problems related to grout injection of heritage buildings walls,” in *8th International Masonry Conference*, Dresden, 2010.

[132] B. Dinç, “Kireç esaslı enjeksiyon malzemelerinin reolojik özelliklerine sıcaklık ve bekleme süresinin etkisi,” Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi, İstanbul , 2018.

[133] E. Vintzileou, “Three-leaf masonry in compression, before and after grouting: A review of literature,” *International Journal of Architectural Heritage*, vol. 5, no. 4–5, pp. 513–538, Jul. 2011, doi: 10.1080/15583058.2011.557137.

[134] A. Miltiadou-Fezans and T. P. Tassios, “Fluidity of hydraulic grouts for masonry strengthening,” *Materials and Structures/Materiaux et Constructions*, vol. 45, no. 12, pp. 1817–1828, 2012, doi: 10.1617/s11527-012-9872-8.

[135] F. Jorne, F. M. A. Henriques, and L. G. Baltazar, “Influence of superplasticizer, temperature, resting time and injection pressure on hydraulic lime grout injectability. Correlation analysis between fresh grout parameters and grout injectability,” *Journal of Building Engineering*, vol. 4, pp. 140–151, Dec. 2015, doi: 10.1016/j.jobe.2015.08.007.

[136] D. Ferragni, M. Forti, J. Malliet, J. M. Teutonico, and G. Torraca, “In situ consolidation of wall and floor mosaics by means of injection grouting techniques,” in *Mosaics, No. 3: Conservation in situ*, Roma: ICCROM Sempozyum, 1983, pp. 83–101.

[137] D. Ferragni, M. Forti, J. Malliet, P. Mora, J. M. Teutonico, and G. Torraca, “Injection grouting of mural paintings and mosaics,” in *Adhesives and Consolidants, Preprints of the Contributions to the Paris Congress*, Londra: International Institute for Conservation, 1984, pp. 2–8.

[138] F. Jorne, F. M. A. Henriques, and L. G. Baltazar, “Injection capacity of hydraulic lime grouts in different porous media,” *Materials and Structures/Materiaux et Constructions*, vol. 48, no. 7, pp. 2211–2233, 2015, doi: 10.1617/s11527-014-0304-9.

[139] L. G. Baltazar, F. M. A. Henriques, F. Jorne, and M. T. Cidade, “Performance improvement of hydraulic lime based grouts for masonry consolidation: An experimental study,” *WIT Transactions on The Built Environment*, no. June, 2013, doi: 10.2495/STR130351.

[140] E. Y. Gökyiğit-Arpacı, D. Oktay, N. Yüzer, S. Ulukaya, and D. Ekşi-Akbulut, “Performance evaluation of lime-based grout used for consolidation of brick masonry walls,” *Journal of Materials in Civil Engineering*, vol. 31, no. 6, pp. 1–12, 2019, doi: 10.1061/(ASCE)MT.1943-5533.0002692.

[141] N. Yüzer and D. Oktay, *Tarihi Yapılarda Enjeksiyon*. İstanbul: Yıldız Teknik Üniversitesi, 2020.

[142] A. Miltiadou-Fezans and T. P. Tassios, “Stability of hydraulic grouts for masonry strengthening,” *Materials and Structures/Materiaux et Constructions*, vol. 46, no. 10, pp. 1631–1652, 2013, doi: 10.1617/s11527-012-0003-3.

[143] A. Miltiadou-Fezans and T. P. Tassios, “Penetrability of hydraulic grouts,” *Materials and Structures/Materiaux et Constructions*, vol. 46, no. 10, pp. 1653–1671, 2013, doi: 10.1617/s11527-012-0005-1.

[144] A. Bras and F. M. A. Henriques, “The influence of the mixing procedures on the optimization of fresh grout properties,” *Mater Struct*, vol. 42, no. 10, pp. 1423–1432, Dec. 2009, doi: 10.1617/s11527-008-9461-z.

[145] M. Bayram, D. Oktay, and N. Yuzer, “Evaluation of fresh properties and rheological behavior of lime-based grouts with Cappadocia waste earth,” *International Journal of Architectural Heritage*, vol. 17, no. 12, pp. 1984–2000, 2023, doi: 10.1080/15583058.2022.2089071.

[146] E. Luso and P. B. Lourenço, “Bond strength characterization of commercially available grouts for masonry,” *Constr Build Mater*, vol. 144, pp. 317–326, Jul. 2017, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2017.03.179.

[147] O. Cazalla, C. Rodriguez-Navarro, E. Sebastian, G. Cultrone, and M. J. De la Torre, “Aging of lime putty: Effects on traditional lime mortar carbonation,” *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 83, no. 5, pp. 1070–1076, May 2000, doi: 10.1111/j.1151-2916.2000.tb01332.x.

[148] G. G. Akkurt *et al.*, “Dynamic thermal and hygrometric simulation of historical buildings: Critical factors and possible solutions,” *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 118, p. 109509, Feb. 2020, doi: 10.1016/j.rser.2019.109509.

[149] L. G. Baltazar, F. M. A. Henriques, D. Temporão, and M. T. Cidade, “Experimental assessment of geopolymer grouts for stone masonry strengthening,” *Key Eng Mater*, vol. 817, pp. 507–513, Aug. 2019, doi: 10.4028/www.scientific.net/KEM.817.507.

[150] A. Bras, “Grout Optimization for Masonry Consolidation,” Doktora Tezi, Universidade Nova de Lisboa, Lizbon, 2011. [Online]. Available: https://run.unl.pt/handle/10362/9755

[151] D. Feys, N. Roussel, R. Verhoeven, and G. De Schutter, “Influence of air bubbles size and volume fraction on rheological properties of fresh self-compacting concrete,” in *3rd RILEM International Symposium on Rheology of Cement Suspensions such as Fresh Concrete*, Reykjavik, İzlanda, 2009.

[152] L. G. Baltazar, F. M. A. Henriques, F. Jorne, and M. T. Cidade, “The use of rheology in the study of the composition effects on the fresh behaviour of

hydraulic lime grouts for injection of masonry walls," *Rheol Acta*, vol. 52, no. 2, pp. 127–138, Feb. 2013, doi: 10.1007/s00397-013-0674-x.

[153] M. Eriksson, H. Stille, and J. Andersson, "Numerical calculations for prediction of grout spread with account for filtration and varying aperture," *Tunnelling and Underground Space Technology*, vol. 15, no. 4, pp. 353–364, Oct. 2000, doi: 10.1016/S0886-7798(01)00004-9.

[154] N. Roussel, "Rheology of fresh concrete: from measurements to predictions of casting processes," *Mater Struct*, vol. 40, no. 10, pp. 1001–1012, Oct. 2007, doi: 10.1617/s11527-007-9313-2.

[155] L. G. Baltazar, F. M. A. Henriques, D. Rocha, and M. T. Cidade, "Experimental characterization of injection grouts incorporating hydrophobic silica fume," *Journal of Materials in Civil Engineering*, vol. 29, no. 10, pp. 1–9, 2017, doi: 10.1061/(ASCE)MT.1943-5533.0002021.

[156] E. Borrelli, Iccrom, and A. Urland, *Introduction, ARC Laboratory Handbook: Conservation of Architectural Heritage, Historic Structrues and Materials:*, vol. 1. 1999. [Online]. Available: www.iccrom.org/pdf/ICCROM_14_ARCLabHandbook02_en.pdf

[157] H. Zhou, Z. Xu, Z. Xie, and H. Hong, "Investigation on pore properties, thermal conductivity, and compressive behavior of fly ash/slag-based geopolymer foam," *Int J Appl Ceram Technol*, vol. 20, no. 6, pp. 3517–3534, Nov. 2023, doi: 10.1111/ijac.14442.

[158] L. Yang, D. Gao, Y. Zhang, J. Tang, and Y. Li, "Relationship between sorptivity and capillary coefficient for water absorption of cement-based materials: theory analysis and experiment," *R Soc Open Sci*, vol. 6, no. 6, p. 190112, Jun. 2019, doi: 10.1098/rsos.190112.

[159] D. Ahmad, I. van den Boogaert, J. Miller, R. Presswell, and H. Jouhara, "Hydrophilic and hydrophobic materials and their applications," *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects*, vol. 40, no. 22, pp. 2686–2725, Nov. 2018, doi: 10.1080/15567036.2018.1511642.

[160] I. Griffin, "Pozzolanas as additives for grouts - An investigation of their working properties and performance characteristics," *Studies in*

Conservation, vol. 49, no. 1, pp. 23–34, Mar. 2004, doi: 10.1179/sic.2004.49.1.23.

[161] J.-H. Hu *et al.*, "Macroscopic and microscopic trans-scale characteristics of pore structure of mine grouting materials," *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, vol. 29, no. 5, pp. 1067–1081, May 2019, doi: 10.1016/S1003-6326(19)65015-6.

[162] H. Rao, B. Li, Y. Yang, Q. Ma, and C. Wang, "Proteomic identification of organic additives in the mortars of ancient Chinese wooden buildings," *Analytical Methods*, vol. 7, no. 1, pp. 143–149, 2015, doi: 10.1039/c4ay01766h.

[163] A. Sepulcre-Aguilar and F. Hernández-Olivares, "Assessment of phase formation in lime-based mortars with added metakaolin, Portland cement and sepiolite, for grouting of historic masonry," *Cem Concr Res*, vol. 40, no. 1, pp. 66–76, 2010, doi: 10.1016/j.cemconres.2009.08.028.

[164] R. B. Saldanha and N. C. Consoli, "Compressibility, durability and strength of coal fly ash–carbide lime–sodium chloride blends," *International Journal of Geosynthetics and Ground Engineering*, vol. 7, no. 2, p. 42, Jun. 2021, doi: 10.1007/s40891-021-00286-7.

[165] M. Pavlíková *et al.*, "Influence of wood-based biomass ash admixing on the structural, mechanical, hygric, and thermal properties of air lime mortars," *Materials*, vol. 12, no. 14, p. 2227, Jul. 2019, doi: 10.3390/ma12142227.

[166] M. Sall *et al.*, "Comparative characteristics of hydrated lime with fine sewage sludge ash (FSSA) and coal fly ash (CFA)," *Journal of Minerals and Materials Characterization and Engineering*, vol. 10, no. 05, pp. 446–459, 2022, doi: 10.4236/jmmce.2022.105032.

[167] S. K. Kang, S. M. Jeong, and S. D. Kim, "Quantitative X-ray diffraction analysis for sulfation of limestone in flue gas desulfurization," *Ind Eng Chem Res*, vol. 39, no. 7, pp. 2496–2504, Jul. 2000, doi: 10.1021/ie990749m.

[168] A. Gameiro, A. Santos Silva, R. Veiga, and A. Velosa, "Hydration products of lime–metakaolin pastes at ambient temperature with ageing,"

Thermochim Acta, vol. 535, pp. 36–41, May 2012, doi: 10.1016/j.tca.2012.02.013.

[169] B. Middendorf, J. J. Hughes, K. Callebaut, G. Baronio, and I. Papayianni, "Investigative methods for the characterisation of historic mortars - Part 1: Mineralogical characterisation," *Materials and Structures/Materiaux et Constructions*, vol. 38, no. 282, pp. 761–769, 2005, doi: 10.1617/14281.

[170] M. B. Toffolo, L. Regev, S. Dubernet, Y. Lefrais, and E. Boaretto, "FTIR-based crystallinity assessment of aragonite–calcite mixtures in archaeological lime binders altered by diagenesis," *Minerals*, vol. 9, no. 2, p. 121, Feb. 2019, doi: 10.3390/min9020121.

[171] I. M. Cortea, L. Ratoiu, L. Ghervase, O. Țentea, and M. Dinu, "Investigation of ancient wall painting fragments discovered in the Roman Baths from Alburnus Maior by Complementary Non-Destructive Techniques," *Applied Sciences*, vol. 11, no. 21, p. 10049, Oct. 2021, doi: 10.3390/app112110049.

[172] R. K. Mishra and K. Mohanty, "Pyrolysis kinetics and thermal behavior of waste sawdust biomass using thermogravimetric analysis," *Bioresour Technol*, vol. 251, pp. 63–74, Mar. 2018, doi: 10.1016/j.biortech.2017.12.029.

[173] V.-D. Hodoroaba, C. Motzkus, T. Macé, and S. Vaslin-Reimann, "Performance of high-resolution SEM/EDX systems equipped with transmission mode (TSEM) for imaging and measurement of size and size distribution of spherical nanoparticles," *Microscopy and Microanalysis*, vol. 20, no. 2, pp. 602–612, Apr. 2014, doi: 10.1017/S1431927614000014.

[174] H. Böke, Ö. Çizer, B. İpekoğlu, E. Uğurlu, K. Şerifaki, and G. Toprak, "Characteristics of lime produced from limestone containing diatoms," *Constr Build Mater*, vol. 22, pp. 866–874, 2008, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2006.12.010.

[175] "Kırmızı Et Üretim İstatistikleri, 2023." Accessed: Jun. 27, 2024. [Online]. Available: https://data.tuik.gov.tr/Bulten/Index?p=Kirmizi-Et-Uretim-Istatistikleri-2023-53540

[176] A. Innun, S. Hayakawa, M. Ogawa, and Y. Sun, “Effect of bovine globin and globin-sugar complexes on rheological properties of dough and bread,” *Food Sci Technol Res*, vol. 13, no. 4, pp. 332–337, 2007, doi: 10.3136/fstr.13.332.

[177] A. Lasekan, F. Abu Bakar, and D. Hashim, “Potential of chicken by-products as sources of useful biological resources,” *Waste Management*, vol. 33, no. 3, pp. 552–565, Mar. 2013, doi: 10.1016/j.wasman.2012.08.001.

[178] C. J. R. Verbeek and L. E. van den Berg, “Development of proteinous bioplastics using bloodmeal,” *J Polym Environ*, vol. 19, no. 1, pp. 1–10, Mar. 2011, doi: 10.1007/s10924-010-0232-x.

[179] J. M. Bier, C. J. R. Verbeek, and M. C. Lay, “An ecoprofile of thermoplastic protein derived from blood meal Part 2: thermoplastic processing,” *Int J Life Cycle Assess*, vol. 17, no. 3, pp. 314–324, Mar. 2012, doi: 10.1007/s11367-011-0355-x.

[180] J. M. Bier, C. J. R. Verbeek, and M. C. Lay, “An eco-profile of thermoplastic protein derived from blood meal Part 1: allocation issues,” *Int J Life Cycle Assess*, vol. 17, no. 2, pp. 208–219, Feb. 2012, doi: 10.1007/s11367-011-0349-8.

[181] V. Balaji Mohan and C. J. R. Verbeek, “Rheology and processing of bloodmeal-based thermoplastics,” *AIMS Mater Sci*, vol. 2, no. 4, pp. 546–559, 2015, doi: 10.3934/matersci.2015.4.546.

[182] J. M. Bier, C. J. R. Verbeek, and M. C. Lay, “Thermal and mechanical properties of bloodmeal-based thermoplastics plasticized with tri(ethylene glycol),” *Macromol Mater Eng*, vol. 299, no. 1, pp. 85–95, Jan. 2014, doi: 10.1002/mame.201200460.

[183] A. Low, “Decoloured Bloodmeal Based Bioplastic,” Doktora Tezi, Waikato Universitesi, Hamilton, Yeni Zelanda, 2012.

[184] C. J. R. Verbeek, A. Low, M. C. Lay, and T. M. Hicks, “Processability and mechanical properties of bioplastics produced from decoloured bloodmeal,” *Advances in Polymer Technology*, vol. 37, no. 6, pp. 2102–2113, Oct. 2018, doi: 10.1002/adv.21868.

[185] A. Low, C. J. R. Verbeek, and M. C. Lay, “Treating bloodmeal with peracetic acid to produce a bioplastic feedstock,” *Macromol Mater Eng*, vol. 299, no. 1, pp. 75–84, Jan. 2014, doi: 10.1002/mame.201200447.

[186] *AOAC, Official Methods of Analysis.* . Arlington, 2000.

[187] S. A. Lynch, A. M. Mullen, E. E. O’Neill, and C. Á. García, “Harnessing the potential of blood proteins as functional ingredients: A review of the state of the art in blood processing,” *Compr Rev Food Sci Food Saf*, vol. 16, no. 2, pp. 330–344, Mar. 2017, doi: 10.1111/1541-4337.12254.

[188] R. Gundogan and A. Can Karaca, “Physicochemical and functional properties of proteins isolated from local beans of Turkey,” *LWT*, vol. 130, p. 109609, Aug. 2020, doi: 10.1016/j.lwt.2020.109609.

[189] A. K. Sidhu, N. Verma, and P. Kaushal, “Role of biogenic capping agents in the synthesis of metallic nanoparticles and evaluation of their therapeutic potential,” *Frontiers in Nanotechnology*, vol. 3, Jan. 2022, doi: 10.3389/fnano.2021.801620.

[190] C. Nilsson *et al.*, “Characterization of oil-free and oil-loaded liquid-crystalline particles stabilized by negatively charged stabilizer citrem,” *Langmuir*, vol. 28, no. 32, pp. 11755–11766, Aug. 2012, doi: 10.1021/la3021244.

[191] J. -Q. Hu *et al.*, “A Simple and effective route for the synthesis of crystalline silver nanorods and nanowires,” *Adv Funct Mater*, vol. 14, no. 2, pp. 183–189, Feb. 2004, doi: 10.1002/adfm.200304421.

[192] J. C. Lees *et al.*, “Nanoparticle impacts show high-ionic-strength citrate avoids aggregation of silver nanoparticles,” *ChemPhysChem*, vol. 14, no. 17, pp. 3895–3897, Dec. 2013, doi: 10.1002/cphc.201300796.

[193] C. Nadejde, M. Neamtu, and D. Creanga, “Environment-friendly magnetic fluids for wastewater remediation - Synthesis and characterization,” *Acta Phys Pol A*, vol. 127, no. 2, pp. 647–649, Feb. 2015, doi: 10.12693/APhysPolA.127.647.

[194] N. Y. L. Lam, T. H. Rainer, R. W. K. Chiu, and Y. M. D. Lo, “EDTA is a better anticoagulant than heparin or citrate for delayed blood processing for

plasma DNA analysis," *Clin Chem*, vol. 50, no. 1, pp. 256–257, Jan. 2004, doi: 10.1373/clinchem.2003.026013.

[195] G. Banfi, G. L. Salvagno, and G. Lippi, "The role of ethylenediamine tetraacetic acid (EDTA) as in vitro anticoagulant for diagnostic purposes," *Clinical Chemical Laboratory Medicine*, vol. 45, no. 5, Jan. 2007, doi: 10.1515/CCLM.2007.110.

[196] *ASTM D6910/D6910M-19, Standard Test Method for Marsh Funnel Viscosity of Construction Slurries*. Pennsylvania, 2019.

[197] *TS EN 1771, eton yapılar - Koruma ve tamir için mamul ve sistemler - Deney metotları - Enjekte edilebilirlik tayini ve yarma deneyi*. Ankara, 2004.

[198] *ASTM C940-16, Standard Test Method for Expansion and Bleeding of Freshly Mixed Grouts for Preplaced-Aggregate Concrete in the Laboratory*. Pennsylvania, 2022.

[199] *TS EN 445, Şerbet - Öngerilmeli tendonlar için - Deney yöntemleri*. Ankara, 2012.

[200] *TS EN 447, Şerbet - Öngerilmeli tendonlar için - Temel gerekler*. Ankara, 2012.

[201] *TS EN 1015-6, Kâgir harcı - Deney metotları - Bölüm 6: Taze harcın boşluklu birim hacim kütlesinin tayini*. Ankara, 2013.

[202] *ASTM C941-02, Standard Test Method for Water Retentivity of Grout Mixtures for Preplaced-Aggregate Concrete in the Laboratory*. Pennsylvania, 2010.

[203] M. Bayram, "Kapadokya bölgesi atık volkanik tüfünden üretilmiş enjeksiyon malzemesinin reolojik özellikleri," Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi, İstanbul, 2021.

[204] L. S. Perse, T. Bajcar, B. Sirok, and M. Zumer, "LDA velocity measurements of high-viscosity fluids in mixing vessel with vane geometry impeller," *Can J Chem Eng*, vol. 85, no. 6, pp. 817–824, Dec. 2007, doi: 10.1002/cjce.5450850603.

[205] L. Leong-Poi and D. G. Allen, “Direct measurement of the yield stress of filamentous fermentation broths with the rotating vane technique,” *Biotechnol Bioeng*, vol. 40, no. 3, pp. 403–412, Jul. 1992, doi: 10.1002/bit.260400310.

[206] T. Ömür, “Alkali aktivatör ve kum oranının alkalilerle aktifleştirilmiş cürufun özelliklerine etkisi,” Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi, İstanbul, 2022.

[207] *TS EN 1015-11, Kagir harcı - Deney yöntemleri - Bölüm 11: Sertleşmiş harcın eğilmede çekme ve basınç dayanımının tayini*. Ankara, 2020.

[208] *TS EN 15801, Kültürel varlıkların korunması - Deney metotları - Suyun kılcal emiliminin tayini*. Ankara, 2010.

[209] *ASTM D560/D560M-16, Standard Test Methods for Freezing and Thawing Compacted Soil-Cement Mixtures*. Pennsylvania, 2016.

[210] D. J. Tobler *et al.*, “The effect of aspartic acid and glycine on amorphous calcium carbonate (ACC) structure, stability and crystallization,” *Procedia Earth and Planetary Science*, vol. 10, pp. 143–148, 2014, doi: 10.1016/j.proeps.2014.08.047.

[211] C. A. Orme *et al.*, “Formation of chiral morphologies through selective binding of amino acids to calcite surface steps,” *Nature*, vol. 411, no. 6839, pp. 775–779, Jun. 2001, doi: 10.1038/35081034.

[212] J. Liu and Y. Wang, “Performance degradation mechanism of adobe materials under freeze-thaw cycles based on moisture transportation characteristics and microstructural analysis,” *Constr Build Mater*, vol. 411, 2024.

[213] P. Maravelaki-Kalaitzaki, A. Bakolas, I. Karatasios, and V. Kilikoglou, “Hydraulic lime mortars for the restoration of historic masonry in Crete,” *Cem Concr Res*, vol. 35, no. 8, pp. 1577–1586, 2005, doi: 10.1016/j.cemconres.2004.09.001.

[214] Y. Ji *et al.*, “DFT-Calculated IR spectrum amide I, II, and III band contributions of N-methylacetamide fine components,” *ACS Omega*, vol. 5, no. 15, pp. 8572–8578, 2020, doi: 10.1021/acsomega.9b04421.

[215] M. Ebailila, J. Kinuthia, and J. Oti, “Role of gypsum content on the long-term performance of lime-stabilised soil,” *Materials*, vol. 15, no. 15, p. 5099, Jul. 2022, doi: 10.3390/ma15155099.

[216] J. Pourchez, F. Valdivieso, P. Grosseau, R. Guyonnet, and B. Guilhot, “Kinetic modelling of the thermal decomposition of ettringite into metaettringite,” *Cem Concr Res*, vol. 36, no. 11, pp. 2054–2060, Nov. 2006, doi: 10.1016/j.cemconres.2006.06.007.

[217] F. P. Glasser, “The stability of ettringite,” in *International RILEM Workshop on Internal Sulfate Attack and Delayed Ettringite Formation*, RILEM Publications SARL, 2004, pp. 43–64. doi: 10.1617/2912143802.004.

[218] R. Ciriminna, G. Pantaleo, R. La Mattina, and M. Pagliaro, “Thermogravimetric investigation of sol–gel microspheres doped with aqueous glycerol,” *Sustainable Chemical Processes*, vol. 2, no. 1, p. 26, Dec. 2014, doi: 10.1186/s40508-014-0026-x.

[219] M. Azenha, A. Konti, G. Vasconcelos, C. Brice, and N. Sokolovi, “Influence of air entrainers on the properties of hydrated lime mortars,” *Constr Build Mater*, vol. 403, no. August, 2023, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2023.132968.

[220] R. Risoluti, S. Materazzi, F. Sorrentino, L. Maffei, and P. Caprari, “Thermogravimetric analysis coupled with chemometrics as a powerful predictive tool for ß-thalassemia screening,” *Talanta*, vol. 159, pp. 425–432, Oct. 2016, doi: 10.1016/j.talanta.2016.06.037.

[221] C. G. Mothé, T. Carestiato, and M. B. Águila, “Thermoanalytical investigation of blood,” *J Therm Anal Calorim*, vol. 85, no. 2, pp. 247–251, Aug. 2006, doi: 10.1007/s10973-005-7269-4.

[222] Ö. C. Özen, “Nano-silika katkısının sodyum karbonatla aktive edilmiş cüruf-reaktif MgO esaslı sistemlerin mekanik ve içyapı özellikleri üzerindeki etkileri,” Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi, 2024.

[223] V. Pavlík and M. Užáková, “Effect of curing conditions on the properties of lime, lime-metakaolin and lime-zeolite mortars,” *Constr Build Mater*, vol. 102, pp. 14–25, 2016, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2015.10.128.

[224] J. Yoslim, P. Linga, and P. Englezos, “Enhanced growth of methane–propane clathrate hydrate crystals with sodium dodecyl sulfate, sodium tetradecyl sulfate, and sodium hexadecyl sulfate surfactants,” *J Cryst Growth*, vol. 313, no. 1, pp. 68–80, Dec. 2010, doi: 10.1016/j.jcrysgro.2010.10.009.

[225] O. Cizer, “Carbonation and hydration of calcium hydroxide and calcium silicate binders with rice husk ash,” no. September, 2006, doi: 10.1617/2351580028.054.

[226] Ö. Cizer, C. Rodriguez-Navarro, E. Ruiz-Agudo, J. Elsen, D. Van Gemert, and K. Van Balen, “Phase and morphology evolution of calcium carbonate precipitated by carbonation of hydrated lime,” *J Mater Sci*, vol. 47, no. 16, pp. 6151–6165, 2012, doi: 10.1007/s10853-012-6535-7.

TEZDEN ÜRETİLMİŞ YAYINLAR

Konferans Bildirileri

1. Özdoğru, E., Yüzer, N., & Hazar- Yoruc, A. B. (2024). Effect of Various Treatment and Drying Methods of Blood Meal Additive on Fresh State Properties of Grouting Materials. The Eurasia Proceedings of Science Technology Engineering and Mathematics, 28, 134-140.

Projeler

1. 221M279 numaralı "Kireç Esaslı Enjeksiyon Malzemesi ve Harç İçin Atık Kandan Kimyasal Katkı Üretimi" başlıklı TÜBİTAK 1001 projesi.