



## GRAFEN OKSİT KATKILI HARÇLARIN MEKANİK, FİZİKSEL VE ELEKTRİKSEL ÖZELİKLERİNİN ARAŞTIRILMASI

Tayfun UYGUNOĞLU<sup>1\*</sup>, Barış ŞİMŞEK<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Afyon Kocatepe Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, İnşaat Mühendisliği Bölümü, ANS Kampüsü, Afyon, Türkiye,  
<sup>2</sup>Çankırı Karatekin Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, Uluyazı, Çankırı, Türkiye,

Anahtar Kelimeler	Öz
<i>Grafen oksit, Nano-katkı, Çimento esaslı harç.</i>	Bu çalışmada, nano ölçekte grafen oksit içeren harçların mekanik ve fiziksel özellikleri ile elektriksel özellikleri araştırılmıştır. Sabit su/çimento oranında ve çimento içeriğinde hazırlanan kırma-kumlu harçlara %0.0, %0.5 %1.0, %1.5 ve %2.0 oranlarında grafen oksit ilave edilmiştir. Harçlar dayanımlarını kazandıktan sonra, mekanik özellik olarak basınç dayanımları, yarmada çekme dayanımları ve noktasal yükleme dayanımları belirlenmiştir. Fiziksel özellikleri olarak, ağırlıkça su emme, kapiler su emme, görünen porozite ve hacim yoğunlukları bulunmuştur. Ayrıca harçların elektriksel özdirenç değerleri de farklı frekans değerlerinde (0.1, 1, 10 ve 100 kHz) belirlenmiştir. Elde edilen sonuçlara göre, özellikle %0.5 oranında grafen oksidin harç içerisine ilave edilmesi durumunda mekanik özellikleri önemli derecede (basınçta %44) arttırdığı gözlenmiştir. Fiziksel özelliklerdeki değişimler oldukça düşük düzeydeyken sadece kapileritenin artmasında etkili olmuştur. Grafen oksidin yapısal özeliğine bağlı olarak harçların elektriksel iletkenlik değerlerinde de önemli artışlar elde edilmiştir.

## INVESTIGATION OF MECHANICAL, PHYSICAL AND ELECTRICAL PROPERTIES OF GRAPHENE OXIDE BLENDED MORTARS

Keywords	Abstract
<i>Graphene oxide, Nano-admixture, Cement based mortar.</i>	In this study, mechanical, physical and electrical properties of graphene oxide-containing mortars at nano scale were investigated. Graphene oxide was added to the crushed-sandy mortars prepared at constant water / cement ratio and cement content at 0.0, 0.5, 1.0, 1.5 and 2.0%. After gaining the strengths of the mortars, mechanical properties such as compressive strength, splitting-tensile strength and point loading strength were determined. As physical properties, water absorption by weight, capillary water absorption, apparent porosity and bulk density were obtained. In addition, the electrical resistivity values of the mortars were determined at different frequency values (0.1, 1, 10 and 100 kHz). According to the results obtained, it was observed that mechanical properties were increased considerably (44% in the compressive strength) especially when 0.5% of graphene oxide was added into the mortar. The changes in the physical properties were only at a low level, but only in the increase of the capillary water absorption. Significant increases were also obtained in the electrical conductivity values of the mortars due to the structural nature of the graphene oxide.

### Alıntı / Cite

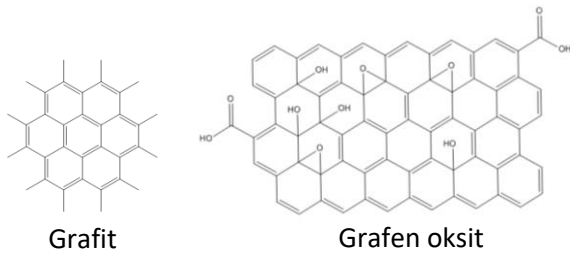
Uygunoğlu, T., Şimşek, B., (2019). Grafen Oksit Katkılı Harçların Mekanik, Fiziksel ve Elektriksel Özelliklerinin Araştırılması, Mühendislik Bilimleri ve Tasarım Dergisi, 7(1), 196-204.

Yazar Kimliği / Author ID (ORCID Number)	Makale Süreci / Article Process
T. Uygunoğlu, 0000-0003-4382-8257	<b>Başvuru Tarihi / Submission Date</b> 07.08.2018
B. Şimşek, 0000-0002-0655-4368	<b>Revizyon Tarihi / Revision Date</b> 21.11.2018
	<b>Kabul Tarihi / Accepted Date</b> 21.11.2018
	<b>Yayın Tarihi / Published Date</b> 25.03.2019

\* İlgili yazar / Corresponding author: uygunoglu@aku.edu.tr, +90-272-218-2373

## 1. Giriş

Çok yönlü bir karbon bileşiği olan grafen, elmadan sert ancak esnek yapıda, hafif ve dayanıklıdır. Ayrıca transparan, inert, yoğun, yüksek iletkenlik ve termal iletkenlik gibi özelliklerinden dolayı önemli bir molekül olarak görülmektedir. Grafen oksit, karbon atomunun bal peteği örgülü yapılarından bir tanesine verilen isimdir (Geim ve Novoselov 2007). Grafitin sodyum nitrat, sülfürik asit ve potasyum permanganat gibi oksidanlar ile oksidasyonu ve distile su içerisinde sonikasyonu ile elde edilir (Şekil 1) (Hummers ve Offeman 1985). İndirgenmiş grafen oksit ise daha sonra sodyum bor hidrür veya hidrazin gibi kimyasallar ile yahut yüksek sıcaklıklara maruz bırakılarak grafen oksidin termal olarak indirgenmesi ile elde edilir (Zhao vd. 2015). Novoselov ve arkadaşları grafeni tek tabaka halinde sentezlemeyi başarmış ve beklenenden çok daha değişik fiziksel ve elektronik özelliklere sahip olduğu ispatlanmıştır (Geim ve Novoselov 2007). Bu altı yıllık çalışmalarından ötürü 2011 yılında Andre Geim ve Konstantin Novoselov grafen üzerine yaptıkları grafenin tanınması, üretimi, izolasyonu, ve karakterizasyonu konulu çalışmalarını Nobel fizik ödülünü almışlardır. Grafen oksit çok düşük kullanım oranlarında bile yüksek termal ve elektrik iletkenliğine sahip olmasının yanı sıra yüksek mekanik dayanıma sahip olması bakımından elektrik iletken polimerlerin geliştirilmesinde ve boyaların üretiminde ile süper kapasitör üretiminde kendine uygulama alanları bulmaktadır (Mohan vd. 2016; Dzukarnain vd. 2016; Murugan vd. 2016)



Şekil 1. Grafit ve grafen oksidin moleküler yapısı

Grafen, bir tabakalı birleşmiş karbon atomlarının iki boyutlu ince karbon yapıları oluşturması şeklinde teşekkül eder. Moleküler yapısına ve mekanik özelliklerine bağlı olarak grafen nano- yapraklar şeklinde bulunur ve çimento esaslı kompozitlerde nano donatı olarak kullanımı amaçlanmaktadır (Bedeloğlu ve Taş 2016). Grafen tabanlı malzemelerin nano boyutta katkı malzemesi olarak betonda kullanılması üzerinde çalışmalar devam etmektedir. Sedaghat et al. (2014) grafen katkılı çimentolu kompozitlerin termal ve elektriksel özelliklerini araştırmışlardır. Çimento içerisinde %1'den %10 oranına kadar grafen oksit ilave etmişlerdir. Grafen miktarının artışıyla birlikte kompozitin elektriksel iletkenlikleri  $10^{-8}$  S/m'den  $10^{-2}$  S/m'ye artmıştır. Termal özelliklerden ortam sıcaklığındaki yayılım katsayısı da %10 grafen kullanımıyla %75 oranında

arttırılmıştır. Antonio vd (2016) çimento yerine %0, %2, %4 ve %6 oranında grafen oksit kullanarak ürettikleri betonların eğilme ve basınç dayanımlarını incelemişlerdir. Elde ettikleri sonuçlara göre eğilme dayanımında %4 grafen oksit içeriğinde en fazla eğilme dayanımı (kontrole göre %65.2 artış) elde edilip daha fazla grafen oksit kullanımında azalmaya başlamıştır. Basınç dayanımı açısından ise %2 kullanım oranında %54 oranında artış görülmüş olup yine daha fazla grafen oksit kullanımında dayanımlar azalma eğiliminde olmuştur. Mohammed vd. (2016) yapmış oldukları çalışmada grafen oksit katkılı yüksek mukavemetli kendiliğinden yerleşen çimento yapıştırıcısı ile betona fiberler monte ederek fiberli beton oluşturup fiberli betonun yüksek sıcaklığa maruz bırakarak sıcaklık altındaki davranışını incelemişlerdir. Uygulanan testler sonucunda grafen oksit katkılı çimentodan üretilen bu fiberli betonun sıcaklıktan daha az etkilendiği ve önemli ölçüde bağ kuvvetini koruduğunu saptamışlardır. Du vd. (2016) yapmış oldukları çalışmada beton içerisine farklı oranlarda grafen nanoplatelet eklemişlerdir ve betonun su ve klor geçirgenliğini incelemişlerdir. Sonuç olarak %1.5 grafen nanoplateletinin en fazla %80 oranında su ve klor geçişine karşı koyduğunu saptamışlardır. Sharma ve Kothiyal (2016) yapmış oldukları çalışmada grafen oksit nanoplateletler ve bilyalı öğütme kullanarak elde ettikleri grafen oksit katkılı çimento nanokompozitlerinin fiziko-kimyasal özelliklerini incelemişlerdir. 7, 14, 28 ve 90 günlük çimento nanokompozitlerinin basınç dayanım ve doğru akım (DC) elektrik dirençlerini ölçüp grafenin etkisini araştırmışlardır. Sonuç olarak elektrik direncinin azaldığını, basınç dayanımının arttığını saptamışlardır. Pan vd. (2015) grafen oksidin elde edilmesini ve grafen oksit ile kompoze edilmiş Portland çimentosunun basınç ve çekme dayanımını incelemişlerdir. Grafenin çimento miktarının %0.05 oranında eklenmesi ile basınç dayanımlarında %15-%33, çekme dayanımlarının %41-%49 oranında arttığını saptamışlardır. Wang vd. (2016) yapmış oldukları çalışmada grafen oksit modifiyeli çimentoyu üç boyutlu analiz etmişlerdir. Yapılan çeşitli analizler sonucunda grafen oksitteki COOH'nin çimentonun hidrasyon ürünü  $Ca(OH)_2$  ile reaksiyona girdiğini belirtmişlerdir. Zhu vd. (2017) grafen oksidin alkali özellikteki cürufu çimentoların mekanik özellikleri üzerine etkisini araştırmışlardır. Grafen oksidin etkisinin daha iyi anlaşılması için alkali ile aktive olan cürufu çimento kullanmışlardır. Grafen oksidin ağırlıkça %0.01 dozajında katılması ile 7 günlük dayanımlarda %20 artış sağlamışlardır. Mohammed vd. (2015) yapmış oldukları çalışmada çimento kompozitlerine grafen oksit ilave ederek geçirimsizlik özelliklerini incelemişlerdir. Geçirimsizlik özelliklerini belirlemek için su emme, klorür penetrasyonu ve civa tutma porozimetre gibi deneyler yapmışlardır. Sonuç olarak grafen oksidin çok düşük oranlarda katılmasıyla bile klor iyonlarının girişini engellediğini ayrıca geçirimsizlik özelliklerini iyileştirdiğini ve dayanıklılığını arttırdığını saptamışlardır.

Yapılan çalışmalardan da görüldüğü gibi grafen oksidin betonda kullanımıyla özellikle mekanik dayanımlarda önemli artışlar elde edilmiştir. Grafen oksit ile betonun iletkenliği arttırılmış ve buna bağlı birçok beton özellikleriyle ilişkiler kurulmuştur. Bu çalışmanın amacı doğrultusunda betonun elektriksel iletkenliğinin grafen oksit gibi yüksek elektrik iletkenliğine sahip özeliğinden faydalanarak betonu daha iletken hale getirip mevcut literatürdeki gerilim değerlerine göre çok daha düşük gerilim ve buna bağlı olarak da enerji harcayarak iç sıcaklık değerlerinin kontrol edilmesi sağlanmış olacaktır. Ayrıca grafen oksidin sağlayacağı yüksek dayanım özellikleri ile meydana gelebilecek mekanik dayanım kayıplarını da giderecektir.

## 2. Materyal ve Metot

### 2.1. Harç bileşenleri

Harçların üretiminde bağlayıcı malzeme olarak kullanılan çimento CEM I 42.5/R tipinde Afyon Çimsa fabrikası ürünüdür. Çimentonun Blaine incelik değeri 3320 cm<sup>2</sup>/g ve özgül ağırlığı da 3.07 olup, kimyasal bileşenleri Tablo 1'de verilmiştir. Agregaya ise 0/4 mm boyutunda kırma-kum olup, Afyonkarahisar'da bulunan Kolsan Hazır Beton Tesislerinden alınmıştır. Agregaya ait karakteristik özellikler Tablo 2'de sunulmuştur.

**Tablo 1.** Çimentonun kimyasal bileşenleri

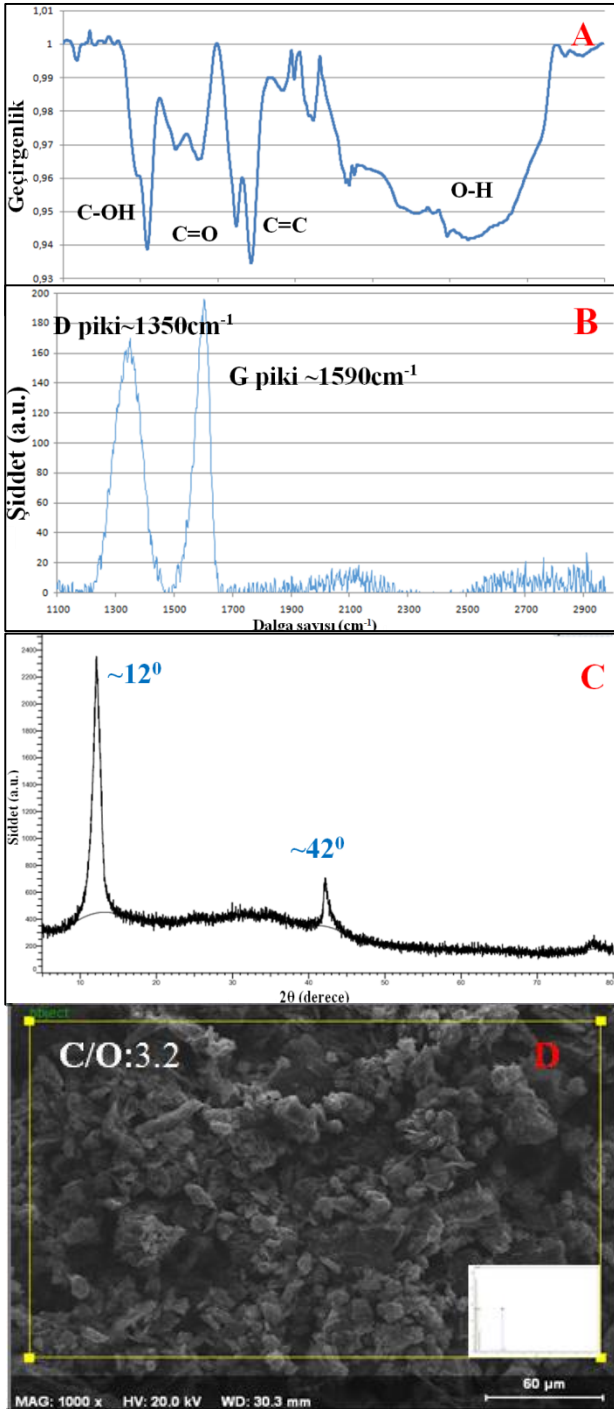
Bileşen (%)	CEM I 42.5R
SiO <sub>2</sub>	19.3
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5.57
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3.46
MgO	0.86
CaO	63.56
Na <sub>2</sub> O	0.13
SO <sub>3</sub>	2.91
K <sub>2</sub> O	0.8
Kızdırma kaybı	1.15

**Tablo 2.** Kırma kumun karakteristik özellikleri

Özelik	Kırma	İlgili
Özgül ağırlık	2.67	TS EN 1097-6
Gevşek birim ağırlık, kg/m <sup>3</sup>	1360	TS EN 1097-3 (1999)
Organik madde	Yok	TS EN 1744-1
Ağırlıkça su emme, %	1.52	TS EN 1097-6
İnce madde içeriği, %	5.34	TS 3527

### 2.2. Grafen oksit sentezi ve karakterizasyonu

Grafen oksit sentetik toz halindeki grafit (50 µm, ekstra saf, 99.50 wt%, Merck) kullanılarak Modifiye Hummers metoduyla sentezlenmiştir (Zaaba vd. 2017). Grafen oksit sentezi için 0.5 g grafit, 0.5 g sodyum nitrat ve sülfürik asit 1000ml'lik reaktöre eklenerek soğutma suyu yardımıyla 5°C'de tutularak sürekli karıştırma altında 2 saat bekletilmiştir. Daha sonra, 3 g potasyum permanganat, kuvvetli oksidasyonu sürdürmek için reaktöre yavaşça eklenmiştir. Karışım 5°C'de 2 saat manyetik karıştırıcıyla karıştırıldıktan sonra reaksiyon sıcaklığı giderek arttırılarak 35°C'ye (ilk sıcaklık seviyesi) getirilmiştir ve bu sıcaklıkta 30 dakika karıştırılmıştır. 46 ml iyonize su süspansiyona eklenmiş ve reaksiyon sıcaklığı 98°C'ye hidrasyon ısısı nedeniyle yükselmiştir (Korucu vd. 2018). Reaksiyon sıcaklığı 30 dk manyetik karıştırma altında tutulmuştur. Oksidasyon prosesi 150 ml iyonize su ve hidrojen peroksit (30% v/v, 10ml) eklenerek sonlandırılmıştır. Sarımsı kahverengi renkli ürün, süspansiyondan vakum filtrasyon yardımıyla ayrılmıştır. Grafen oksit tozu, metal iyonlarını uzaklaştırmak için 5 kez seyreltik hidroklorik asit çözeltisi (5%, 100ml) ile yıkanmıştır. Son olarak, elde edilen grafen oksit numunesi 50°C'deki etüvde 12 saat boyunca kurutulmuştur. Sentezlenen grafen oksidin yoğunluğu 2.02 g/cm<sup>3</sup> olarak Helyum piknometresi ile ortalama parçacık boyutu ise 850 nm olarak Malvern zetasiser cihazı ile belirlenmiştir. Sentezlenen grafen oksidin FTIR (Fourier transform infrared spectroscopy) spektroskopisiyle karakterizasyonu çıktısı Şekil 2a'de gösterilmiştir. 3350 cm<sup>-1</sup> 'deki absorpsiyon bandı (O-H gerilme titreşimleri) oksijen varlığına işaret etmekte, 1710 cm<sup>-1</sup>'deki pik ise C=O karboksilik gerilmesi olarak tanımlanabilir 1220 ve 1050 cm<sup>-1</sup>'deki iki absorpsiyon piki sırasıyla C-O hidroksil ve epoksi gruplarının gerilme titreşimi olarak tanımlanabilir (Guerrero-Contreras and Caballero-Briones 2015, Gupta vd. 2017). Sentezlenen grafen oksit örneklerinin Raman Spektrumu, beklendiği gibi sırasıyla 1350 cm<sup>-1</sup>'de D bandı ve 1590 cm<sup>-1</sup>'de G bandı göstermektedir (Şekil 2b). Grafen oksit örneklerinin X-Işını kırınım desenleri (XRD), grafen oksidin (002) düzlemini 12° arasındaki oldukça şiddetli bir pik ve grafen oksidin (100) düzleminde ise zayıf bir 42° piki göstermektedir (Şekil 2c). FTIR, Raman ve XRD sonuçları Modifiye Hummers metoduyla indirgenmiş grafen oksit sentezinin başarıyla gerçekleştirildiğini kanıtlamaktadır (Şimşek vd. 2018). Sentezlenen grafen oksidin karbon oksijen atomik oranı 60 µm için elementer analiz yapılarak belirlenmiştir (Şekil 2d).



**Şekil 2.** Grafen oksit karakterizasyonu a. FTIR spektrumu, b. Raman spektrumu, c. XRD analizi ve d. SEM-EDX analizi

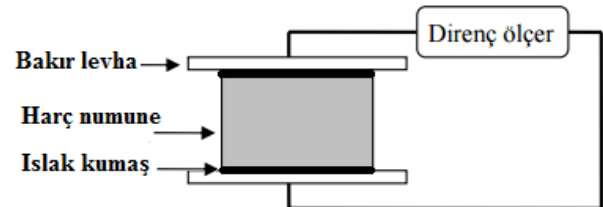
### 2.3. Harç üretimleri

Agregadan kaynaklanan betonun heterojenliğini azaltmak için deneyler harçlar üzerinde gerçekleştirilmiştir. Harç üretimleri 0.50 su/bağlayıcı oranında ve %1 süper akışkanlaştırıcı kimyasal katkı içeriğinde üretilmiştir. Mineral katkı tipi olarak da grafen oksit %0, %0.5, %1.0, %1.5 ve %2 oranlarında toz halde çimentoyla yer değiştirilerek kullanılmıştır. Harçların üretimlerinde çimento ve mineral katkıların

toplamı olan bağlayıcı miktarı tüm serilerde 300 kg/m<sup>3</sup> olarak sabit tutulmuştur.

Harç üretimleri, kapasitesi yaklaşık 5 lt olan harç mikseri ile gerçekleştirilmiştir. Harçların karışımında, agrega ve ince malzemeler (çimento ve grafen oksit) ile 1 dakika boyunca kuru karışım yapıldıktan sonra karışım suyunun yaklaşık üçte ikisi karışıma ilave edilmiştir. Kalan su içerisinde kimyasal katkı çözülerek karışıma katılmış ve 3 dakika daha karışıma devam edilmiştir. Hazırlanan karışımlar 40x40x160 mm boyutlu prizmatik kalıplara konulmuştur. Numuneler 24 saat sonra kalıplardan alınarak 20±2 °C kirece doymuş su içerisinde 7 gün ve 28 gün kür edilmiştir. Daha sonra kür havuzundan çıkarılan harçlar üzerinde nem koşullarının etkisinden bağımsız halde ölçüm yapabilmek için 24 saat laboratuvar koşulunda bekletilerek suya doymuş yüzeyi kuru duruma getirilmiştir. Harçlara mekanik, elektriksel ve fiziksel olmak üzere üç farklı özellik testleri uygulanmıştır. Mekanik özellikler olarak 7 ve 28 günlük numunelerde TS EN 196-1 (2016)'e göre tek eksenli basınç deneyi ve 28 günlük numunelerde yarma deneyi uygulanmıştır. Ayrıca TS ISO 9883 (1983) standardına göre noktasal dayanımları belirlenmiştir.

Elektriksel özellik olarak 7 ve 28 günlük harç numuneler üzerinde ASTM C 1760 (2012) standardına uygun olarak direnç ölçer (ohm-metre) ile iki plaka yöntemine göre elektriksel direnç değeri (R) ölçülmüştür (Şekil 3).



**Şekil 3.** Elektriksel direnç ölçüm düzeneği (Setup of electrical resistant measurement)

Direnç değerleri (R) ölçülen harçların elektriksel öz direnç değerleri de aşağıda verilen denklem (1) ile belirlenmiştir.

$$\delta = R \frac{A}{L} \quad (1)$$

Denklemde,  $\delta$ , elektriksel öz direnç (kohm.m); R, direnç (kohm); A, numune yüzey alanı (m<sup>2</sup>) ve L, plakalar arası mesafeyi (m) simgelemektedir.

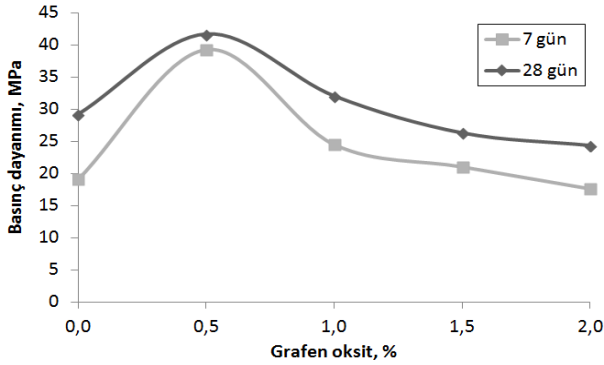
Harçların fiziksel özellikleri kapsamında, Arşimet prensibine göre numunelerin etüv kuru su halindeki suya doymuş havada ve su içerisinde ağırlıkları alındıktan sonra yoğunluk (BHA), görünen porozite ve ağırlıkça su emme, değerleri belirlenmiştir. Ayrıca numuneler üzerinde birim alandan birim zamanda (t)

emilen su miktarına ( $q$ ) göre  $q^2=k\sqrt{t}$  bağıntısı kullanılarak kılcallık katsayısı ( $k$ ) da belirlenmiştir (Taşdemir 1980). Her deney için üç numune üzerinde elde edilen sonuçların aritmetik ortalaması alınmıştır.

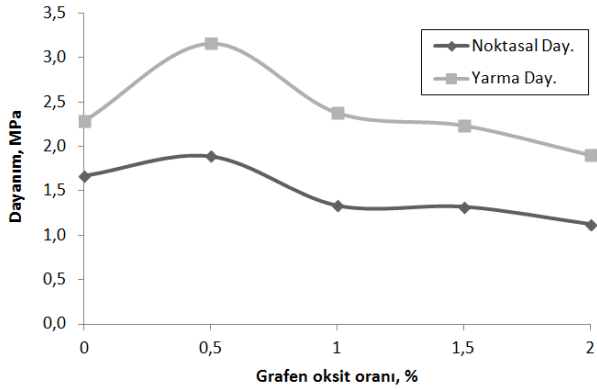
### 3. Bulgular ve Tartışma

#### 3.1. Mekanik özellikler

Harçların 7 ve 28 günlük basınç dayanımları Şekil 4'te verilmiştir. Şahit harçların 19 MPa olan 7 günlük basınç dayanımları, grafen oksidin çimento yerine %1.5 oranına kadar kullanılması durumunda bile 21 MPa değerine kadar artmıştır. Ancak %2 oranında kullanıldığında dayanım değeri 17.6 MPa değerine düşmüştür. Benzer şekilde 28 günlük harçlarda da görülmektedir. Katkısız harçların 29 MPa olan basınç dayanımı değerleri %0.5 grafen oksit ikamesiyle %45 oranında artarak yaklaşık 42 MPa değerine ulaşırken %1 grafen oksit kullanımı durumunda %10 oranında artarak 32 MPa değerine sahip olduğu görülmektedir. Ancak %1.5 ve %2 oranlarında grafen oksit içeren harçların dayanımları sırasıyla 26 ve 24 MPa değerlerine ulaşarak şahit harç değerine göre sırasıyla %10 ve %17 oranında azalmıştır. En büyük dayanım artışı %0.5 grafen oksit içeriğinde elde edilmiştir.



Şekil 4. Grafen oksit katkılı harçların basınç dayanımlarındaki değişim



Şekil 5. Harçların grafen oksit içeriğine göre noktasal ve yarma dayanımlarının değişimi

Çok düşük oranda grafen oksit kullanılması durumunda bile basınç dayanımı değerinde oldukça yüksek dayanım artışı sağlanabilmektedir. Basınç dayanımına benzer gelişmeler yarmada çekme ve nokta yükü dayanım indeks değerlerinde de gözlenmiştir (Şekil 5). Şahit harca göre en yüksek yarmada çekme ve nokta yükü dayanım indeksi %0.5 grafen oksit içeriğinde elde edilmiş olup, grafen oksit içeriğinin arttırılması sonucunda çekme dayanımlarında da azalmalar başlamıştır.

Grafen oksit iki boyutlu tabakalar şeklinde çimento hidrate ürünleri arasında yer alarak yüksek yüzey alanı sayesinde serbest suyu bünyesinde tutmakta ve böylece hem hidrasyonun hızlanmasına hem de CH üretiminin normal çimentolu kompozitlere göre %6 oranında daha fazla oluşmasına katkıda bulunmaktadır (Chuah vd. 2014). Bu özeliği ile harçların dayanım gelişimini katkısız harçlara göre arttırmaktadır. Ancak, belirli bir oran üzerinde kullanıldıklarında bu özellikleri ortadan kalkarak harç matrisi içerisinde dayanım düşürücü özeliğe bulunarak dezavantaj sağlamaktadırlar. Harçların üretiminde grafen oksit toz halde kullanıldıklarından etkili oldukları oran %0.5 olmuştur. Grafen oksidin %1.0'den fazla kullanılması durumunda bünyesinde tuttuğu fazla serbest sudan dolayı dayanım değerlerinin azalmasına neden olmuştur (Lv vd. 2013). Harçların dayanımlarındaki azalmanın diğer bir nedeni de, toz halinde kullanılan grafen oksidin karışım suyuyla teması sonucunda topaklaşarak harç içerisinde nano boyutta homojen dağılmamış olabilesidir.

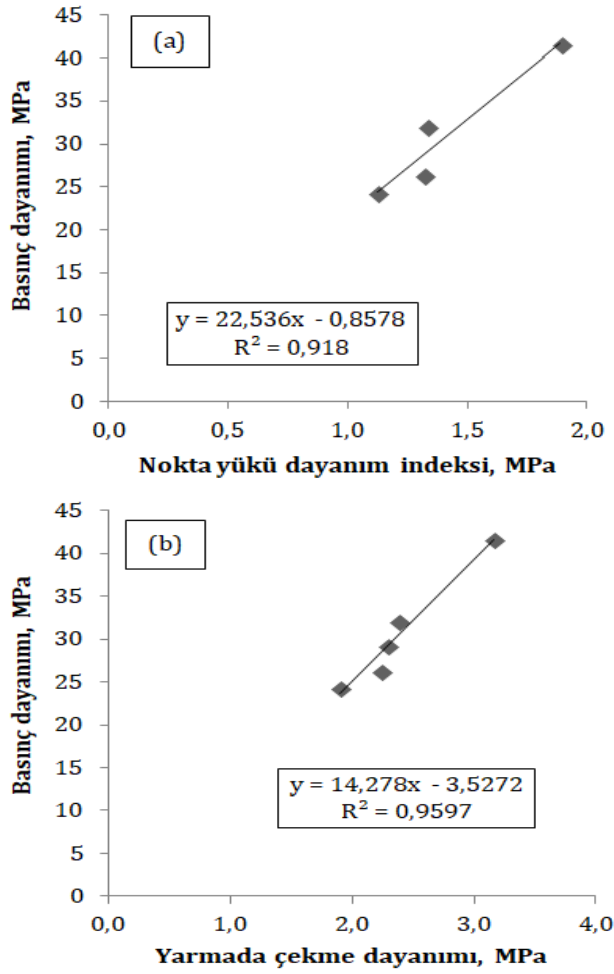
Basınç dayanımıyla nokta yükü dayanım indeksi ve yarmada çekme dayanımları arasındaki ilişkiler araştırılmış ve sırasıyla Şekil 6.a ve b' de verilmiştir. Hem nokta yükü dayanım indeksi hem de yarmada çekme dayanımının artmasıyla birlikte basınç dayanımı değerlerinin de arttığı görülmektedir. Basınç dayanımıyla diğer iki özellik arasında oldukça yüksek korelasyon katsayısına sahip denklemler elde edilmiştir. Örneğin nokta yükü dayanım indeksi ( $f_p$ ) belirlendiğinde basınç dayanımı değeri ( $f_c$ ) Denklem (2) ile ( $R= 0.958$ ); diğer yandan, yarmada çekme dayanımı ( $f_s$ ) belirlenmişse de basınç dayanımı değeri ( $f_c$ ) Denklem (3) ile ( $R= 0.979$ ) belirlenebilecektir.

$$f_c = 22.536f_p - 0.8578 \quad (2)$$

$$f_c = 14.278f_s - 3.5272 \quad (3)$$

Yukarıdaki denklemlerin elde edilmesinde beş farklı seri değerleri kullanılmıştır. İstatistiki açıdan denklemlerin güvenilirliğinin arttırılması için ileriki çalışmalarda daha fazla seri sayısı ile denklemlerin oluşturulması önerilmektedir. Harçların nokta yükü dayanım indeksi değerleri basınç dayanımlarına göre karşılaştırıldığında, yaklaşık 1/20'ye karşılık gelirken, yarmada çekme dayanımı değerleri de basınç

dayanımının yaklaşık olarak 1/13'üne karşılık geldiği görülmektedir.

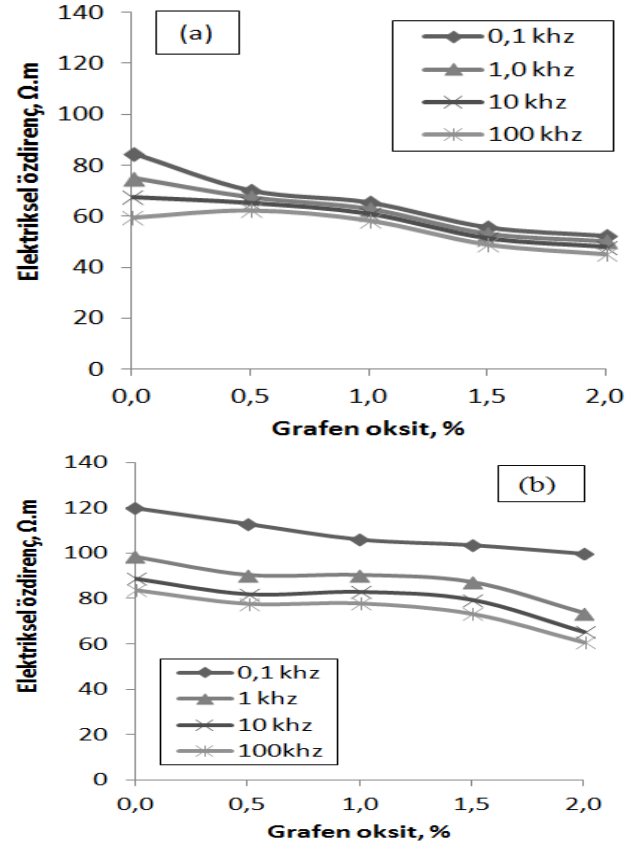


Şekil 6. Basınç dayanımıyla (a) nokta yükü dayanım indeksi ve (b) yarmada çekme dayanımları arasındaki ilişki

### 3.2. Elektriksel özellik

Grafen oksidin yüksek elektriksel iletkenliği çimento esaslı harçların da iletkenlik değerinin önemli derecede artışına katkı yaparak öz direnç değerlerinin azalmasını sağlamıştır (Şekil 7). Kontrol harçlarının 7. gündeki elektriksel öz direnç değerleri 0,1 kHz frekans değerinde 85  $\Omega.m$  değerinde iken %2 indirgenmiş grafen oksit kullanımıyla öz direnç değerleri 55  $\Omega.m$  değerine ulaşarak yaklaşık %35 oranında azaltılabilmektedir. Dolayısıyla harçların elektrik iletkenliği %2 grafen oksit kullanımıyla %35 oranında daha iletken hale getirilmişlerdir. Harçların ilk günlerde (7 günlük) hidrasyon ürünlerinin tam olarak oluşmamasından dolayı farklı frekanslardaki ölçümler birbirlerine yakın değerler almıştır. Harçların 28 gün sonundaki iç yapısındaki hidrate ürün yoğunluğunun ilk yaşlara göre artarak daha yoğun hale gelmesiyle öz dirençlerin belirlenmesindeki frekans değerlerinin etkisi ortaya çıkmaya başlamıştır. Diğer yandan 28 günlük

harçlarda da grafen oksit kullanımının etkisi açıkça görülmekte olup, %2 grafen oksit kullanımıyla 0,1 kHz frekans değerindeki öz dirençteki azalma oranı %17 iken 100 kHz frekans değerindeki azalma oranı yaklaşık %28 oranında olmuştur. Bu sonuçlardan da görüldüğü gibi mevcut araştırmalarda betonu elektrik iletken hale getirmek için karbon siyahına alternatif olarak çok düşük oranlarda grafen oksit kullanımı bile oldukça büyük etki sağlamaktadır.



Şekil 7. Grafen oksit katkılı harçların (a) 7 günlük ve (b) 28 günlük elektriksel öz dirençleri

### 3.3. Fiziksel özellikler

Grafen oksit içeren harçların ağırlıkça su emme, görünen porozite, birim hacim ağırlık (BHA) ve kılcallık katsayısı (kapilerite) gibi fiziksel özellikleri Tablo 3'de sunulmuştur. Harçların grafen oksit ilavesiyle birlikte görünen porozite değerlerinin arttığı gözlenmektedir. Buna bağlı olarak da su emme oranlarında artış olurken BHA değerlerinde ise azalmalar görülmüştür. Kapilerite değerleri de grafen oksit içeriğine bağlı olarak belirgin derecede artmıştır. Ancak katkısız harçlara göre kapileritedeki artış miktarı (yaklaşık 2.5 kat) görünen porozitedeki artış miktarından (%15) çok daha fazladır. Dolayısıyla birbiriyle bağlantılı mikro boşlukların oluşturduğu kapileritenin görünen poroziteden farklı olduğu görülmektedir. Gong vd. (2014) grafen oksidin çimentolu matrislerde kullanılmasıyla porozite miktarının %13.5 oranında azalırken, hidrasyon



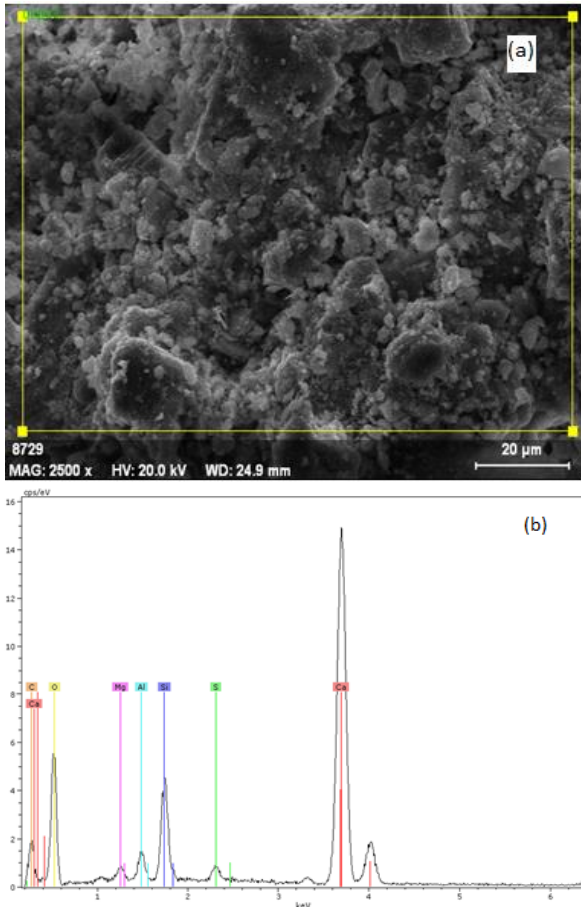
ürünleri arasındaki boşluk oranının %109 oranında artış görüldüğünü belirtilmişlerdir. Grafen oksidin çimentolu sistemlerde kullanım oranının arttırılmasıyla hidrasyon ürünlerinin arasındaki boşluk yapısının da artmasına neden olduğu belirtilmiştir (Chuah vd. 2014).

**Tablo 3.** Grafen oksit katkılı harçların bazı fiziksel özellikleri

Grafen oksit oranı, %	Su emme, %	Porozite, %	BHA, %	Kapilerite (x10 <sup>-4</sup> )
0.0	4.96	11.18	2251	3.48
0.5	5.33	11.62	2182	4.35
1.0	5.47	11.92	2181	5.47
1.5	5.85	12.53	2145	9.12
2.0	6.02	12.85	2137	12.28

### 3.4. SEM/EDS analizi

Grafen oksit içeriği en fazla olan (%2) 28 günlük harçlardan alınan kırık yüzeyli numuneler üzerinde SEM/EDS analizi gerçekleştirilmiştir. Nano boyuttaki grafen oksit çimento hidrate ürünleri arasında dağılmıştır. Harçlarda yoğun hidrate ürünlerinin de olduğu gözlenmektedir. Hidrate ürünlerinin varlığı EDS analizindeki C, Ca, O, Si ve Al içeriği ile desteklenmektedir.



**Şekil 8.** Grafen oksitli (%2) harçların (a) SEM (b) EDS analizi

### 4. Sonuçlar

Bu çalışmada, çimento bağlayıcılı harç içerisinde nano boyuttaki grafen oksit belirli oranlarda kullanılarak üretilen harçların fiziksel, mekanik ve elektriksel özellikleri araştırılmıştır. Elde edilen bulgular aşağıda özetlenmiştir.

- Katkısız harçların 29 MPa olan basınç dayanımı değerleri %0.5 grafen oksit ikamesiyle %45 oranında artarak yaklaşık 42 MPa değerine ulaşırken %1 grafen oksit kullanımı durumunda %10 oranında artarak 32 MPa değerine sahip olduğu görülmüştür.
- Grafen oksidin harç içerisine çimento yerine ikame edilmesi karıştırma sırasında topaklaşma neden olduğu gözlemlenmiştir. Grafen oksidin beton harcı içerisine su ile sonikasyonu sonunda karıştırılmasının daha yüksek homojenite sağlayacağı ön görülmüştür.
- Grafen oksit sentezinde kullanılan kimyasalların miktarları, deneylerde kullanılan karıştırma süreleri ve hızları sentezlenen grafen oksidin ortalama yüzey pürüzlülüğü, kristal boyutunu, D piki G piki yoğunluğu oranını ve karbon oksijen atomik oranı gibi ürün özelliklerini değiştirmektedir. Bu nedenle farklı özelliklere sahip grafen oksit numuneleri ile farklı özelliklere sahip harçlar üretilebilir.
- Çok düşük miktarlarda grafen oksit kullanımı ile (kütlece çimento yerine %2) 7 günlük elektrik direncinde 10 kHz için %29, 28 günlük elektrik direncinde 10 kHz için %16.5 oranında bir iyileşme elde edilmiştir.

### Conflict of Interest / Çıkar Çatışması

Yazarlar tarafından herhangi bir çıkar çatışması beyan edilmemiştir.

No conflict of interest was declared by the authors.

### Kaynaklar

- Antonio, V.R.J., German, C.S. and Raymundo, M.M.E., 2016. Optimizing content graphene oxide in high strength concrete, *International Journal of Scientific Research and Management*, 4(6): 4324-4332
- ASTM C 1760, 2012. Standard test method for bulk electrical conductivity of hardened concrete. West Conshohocken (PA): ASTM.
- Bedeloğlu, A., Taş, M., 2016. Grafen ve Grafen Üretim Yöntemleri. *Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen ve Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 16(031203), 544-554.
- Chen, J., Li, Y., Huang, L., Li, C. and Shi, G. 2015, High-yield preparation of graphene oxide from small

- graphite flakes via an improved Hummers method with a simple purification process. *Carbon* 81, 826-834
- Chuah S., Pan Z., Sanjayan J.G., Wang C.M. and Duan W.H., 2014. Nano reinforced cement and concrete composites and new perspective from graphene oxide. *Construction and Building Materials* 73, 113-124.
- Du H., Gao H.J. and Pang S.D., 2016. Improvement in concrete resistance against water and chloride ingress by adding graphene nanoplatelet. *Cement and Concrete Research* 83, 114-123
- Dzukarnain, MZB, Takami, T., Imai, H. and Ogino, T., 2016. Highly conductive, monolayer and large-area reduced graphene oxide films fabricated by electrical connection at the two-dimensional boundaries between the tiled graphene oxide flakes. *Thin Solid Films*, 615, 247-255.
- Geim, A.K. and Novoselov K.S., 2007. The rise of graphene. *Nature Materials*, 6(3): 183-191.
- Gong K, Pan, Z, Korayem, A.H. and Qiu, L., 2015. Reinforcing effects of graphene oxide on portland cement paste. *Journal of Materials in Civil Engineering*, 27(2): A4014010.
- Guerrero-Contreras, J. and Caballero-Briones, F., 2015. Graphene oxide powders with different oxidation degree, prepared by synthesis variations of the Hummers method. *Materials Chemistry and Physics*, 153, 209-220.
- Gupta, V., Sharma, N., Singh, U., Arif, M., and Singh, A., 2017. Higher oxidation level in graphene oxide. *Optik - International Journal for Light and Electron Optics*, 143, 115-124.
- Hu, X., Yu, Y., Wang, Y., Zhou, J. and Song, L., 2015. Separating nano graphene oxide from the residual strong-acid filtrate of the modified Hummers method with alkaline solution. *Applied Surface Science*, 329, 2015, 83-86.
- Hummers, W.S., Offeman, R.E. 1958. Preparation of Graphite Oxide. *Journal of American Chemical Society*, 80 (6): 1339.
- Korucu, H., Şimşek, B., Yartaşı, A., 2018. A TOPSIS-Based Taguchi Design to Investigate Optimum Mixture Proportions of Graphene Oxide Powder Synthesized by Hummers Method. *Arabian Journal for Science and Engineering*, 43 (11): 6033-6055.
- Lv, S., Ma, Y., Qiu, C., Sun, T., Liu, J., Zhou, Q., 2013. Effect of graphene oxide nanosheets of microstructure and mechanical properties of cement composites. *Construction and Building Materials*, 49:121-7.
- Mohammed, A., Al-Saadi, N.T.K., Al-Mahaidi, R., 2016. Bond behaviour between NSM CFRP strips and concrete at high temperature using innovative high-strength self-compacting cementitious adhesive (IHSSC-CA) made with graphene oxide. *Construction and Building Materials* 127, 872-883.
- Mohan, V.B., Jayaraman, K. Stamm, M., Bhattacharyya, D., 2016. Physical and chemical mechanisms affecting electrical conductivity in reduced graphene oxide films. *Thin Solid Films*, 616, 172-182.
- Murugan, M., Santhanam, M., Gupta, S.S., Pradeep, T., Shah, S.P., 2016. Influence of 2D rGO nanosheets on the properties of OPC paste. *Cement and Concrete Composites* 70, 48-59.
- Pan, Z., He, L., Qiu, L., Korayem, A.H., Li, G., Zhu, J.W., Collins, F., Li, D., Duan, W.H. and Wang, M.C., 2015. Mechanical properties and microstructure of a graphene oxide-cement composite. *Cement & Concrete Composites*, 58, 140-147.
- Pekmezci, B.Y. ve Atahan, H.N., 2014. Kimyasal ve Nano Katkılar: Betonda Kullanımı ve Beton Performansına Etkileri, *Hazır Beton*, Mayıs-Haziran, 69-82.
- Sedaghat, A, Ram, M.K., Zayed, A., Kamal, R. and Shanahan, N., 2014. Investigation of Physical Properties of Graphene-Cement Composite for Structural Applications, *Open Journal of Composite Materials*, 4, 12-21.
- Sharma S. and Kothiyal N.C., 2016. Comparative effects of pristine and ball-milled graphene oxide on physico-chemical characteristics of cement mortar nanocomposites. *Construction and Building Materials*, 115, 256-268.
- Şimşek, B., Ultav, G., Korucu, H., Yartaşı, A., 2018. Improvement of the Graphene Oxide Dispersion Properties with the Use of TOPSIS Based Taguchi Application. *Periodica Polytechnica Chemical Engineering*, 62 (3): 323-335.
- Taşdemir, C., 2003. Combined effects of mineral admixtures and curing conditionson the sorptivity coefficient of concrete. *Cement Concrete Research*, 33(10):1637-42.
- TS 3527, 1980. Beton Agregalarında İnce Madde Oranı Tayini. *Türk Standartları Enstitüsü*, Ankara, 7 sayfa.
- TS EN 1097-3, 1999. Agregaların Fiziksel ve Mekanik Özellikleri İçin Deneyler Bölüm 3: Gevşek Yığın Yoğunluğunun ve Boşluk Hacminin Tayini. *Türk Standartları Enstitüsü*, Ankara, 20 sayfa.
- TS EN 1097-6/A1, 2007. Agregaların Mekanik ve Fiziksel Özellikleri İçin Deneyler Bölüm 6: Tane



Yoğunluğu ve Su Emme Oranının Tayini. Türk Standartları Enstitüsü, Ankara, 3 sayfa.

TS EN 1744-1, 2000. Agregaların Kimyasal Özellikleri İçin Deneyler- Bölüm 1: Kimyasal Analiz. Türk Standartları Enstitüsü, Ankara, 15 sayfa.

TS EN 196-1, 2016. Çimento deney metotları - Bölüm 1: Dayanım tayini, Türk Standartları Enstitüsü, Ankara.

TS ISO 9883, 1998. Yapıda performans standartları - Ön yapımlı beton döşemeler - Performans deneyleri -Noktasal yükleme altında davranış, Türk Standartları Enstitüsü, Ankara.

Wang, M., Wang, R., Yao, H., Farhan, S., Zheng, S. and Du, C., 2016. Study on the three dimensional mechanism of graphene oxide nanosheets modified cement. Construction and Building Materials, 126, 730-739.

Zaaba, N.I., Foo, K.L., Hashim, U., Tan, S.J., Liu, W.W. and Voon C.H., 2017. Synthesis of Graphene Oxide using Modified Hummers Method: Solvent Influence. Procedia Engineering, 184, 469-477.

Zhao, J., Liu, L. and Li, F., 2015. Graphene Oxide: Physics and Applications. Springer Heidelberg New York Dordrecht, London. doi: 10.1007/978-3-662-44829-8

Zhu X.H., Kang X.J., Yang K. and Yang C.H., 2017. Effect of graphene oxide on the mechanical properties and the formation of layered double hydroxides (LDHs) in alkali-activated slag cement. Construction and Building Materials, 132, 290-295