



Investigation of the possibilities of using biomicritic limestone in Türkiye as a raw material in the production of natural hydraulic binders

Nazife Özer^{1*}, Seden Acun Özgünler¹, Şenel Özdamar²

¹Department of Architecture, Faculty of Architecture, Istanbul Technical University, 34367, İstanbul, Türkiye

²Department of Geological Engineering, Faculty of Mines, Istanbul Technical University, 34469, İstanbul, Türkiye

Highlights:

- This study aims to produce natural hydraulic binders by calcining clayey limestones.
- Biomicritic limestone was calcinated at 750°C-850°C-950°C-1050°C, and binders produced were compared with natural hydraulic lime.
- Natural hydraulic binder was produced using biomicritic limestone in Mersin, Türkiye.

Keywords:

- Hydraulic Binder
- Natural cement
- Natural hydraulic lime
- Biomicritic limestone
- Calcination

Article Info:

Research Article

Received: 23.09.2022

Accepted: 19.03.2023

DOI:

10.17341/gazimmd.1179147

Correspondence:

Author: Nazife Özer
e-mail: onaln15@itu.edu.tr
phone: +90 507 413 2807

Graphical/Tabular Abstract

Natural hydraulic binders (NHBs) are produced using clayey limestones with appropriate proportions of clayey materials and calcite naturally. Natural hydraulic lime (NHL) and natural cement were widely used as a binder in the historical mortars from the 18th century to the production of Portland cement. NHBs are calcinated at 800-1000 C, below the sintering temperature. Then, a finely ground clinker is sieved and used without slaking. In this study, biomicritic limestone that contains 90% calcite, <5% clay, 5-10% quartz was used as a raw material to produce NHBs. The raw material was ground under 10 mm and calcined in the laboratory furnace at 750°C, 850°C, 950°C, and 1050°C. Eminently hydraulic lime (NHL 5) was compared with them as a commercial product. Two mortar groups were produced with 145 mm consistency (Y14,5) according to BS EN 1015-3 and 1:1 water/binder ratio (SS). The compressive strengths of mortars are given in Figure A.

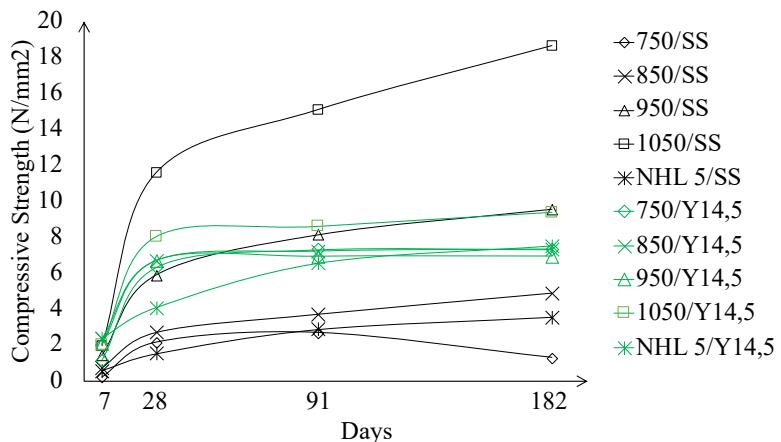


Figure A. Compressive strengths of mortars

Purpose: NHBs are widely used in repairing and conserving historical buildings. Additionally, NHBs are alternative binders to Portland cement in the production of plasters at contemporary buildings since they offer good physical and mechanical properties. In Türkiye, NHBs are imported to be used in construction. This study aims to produce NHBs by calcining clayey limestones.

Theory and Methods: Experimental study consists of two parts which were to determine raw material and to produce binders and mortars. Mortars produced were compared with the physical and mechanical properties of NHL 5 mortars. In addition, X-Ray Diffraction (XRD) and X-ray fluorescence (XRF) analyses were used to determine the chemical and mineralogical-petrographic properties of raw material and NHBs. SEM was used for the imaging of raw material.

Results: The binder calcined at 850°C (M850) has similar chemical, physical and mechanical properties to NLH 5. M950/SS, M950/Y14,5, M1050/SS, and M1050/Y14,5 fresh mortars released heat during the hydration process. After the 91st day, the strength of M750/SS and M750/Y14,5 mortars decreased.

Conclusion: Natural hydraulic binder was produced at 850°C (M850) using biomicritic limestone in Türkiye. This binder can be used in repairing and conserving historical buildings and as a plaster for contemporary buildings.



Türkiye biyomikritik kireçtaşının doğal hidrolik bağlayıcı üretiminde ham madde olarak kullanım olanaklarının araştırılması

Nazife Özer^{1*}, Seden Acun Özgünler¹, Şenel Özdamar²

¹İstanbul Teknik Üniversitesi, Mimarlık Fakültesi, Mimarlık Bölümü, 34367, Şişli, İstanbul, Türkiye

²İstanbul Teknik Üniversitesi, Maden Fakültesi, Jeoloji Mühendisliği Bölümü, 34469, Maslak, İstanbul, Türkiye

Ö N E Ç I K A N L A R

- Killi kireçtaşının 750°C-850°C-950°C-1050°C sıcaklıklarda kalsinasyonu
- Biyomikritik kireçtaşı ile doğal hidrolik bağlayıcı üretimi
- Üretilen bağlayıcıların kuvvetli doğal hidrolik kireç ile karşılaştırılması

Makale Bilgileri

Araştırma Makalesi

Geliş: 23.09.2022

Kabul: 19.03.2023

DOI:

10.17341/gazimmd.1179147

Anahtar Kelimeler:

Hidrolik bağlayıcı,
doğal çimento,
doğal hidrolik kireç,
biyomikritik kireçtaşı,
kalsinasyon

ÖZ

Tarih boyunca çeşitli bağlayıcılar yapırlarda kullanılmıştır. Kireç, antik dönemlerden Portland çimentosunun icadına kadar en sık kullanılan bağlayıcı olmuştur. Ancak kireç hidrolik karakteri değildir ve suya karşı duyarlıdır. Bu nedenle M. Ö. 300'lerden bu yana çeşitli doğal ve yapay puzolanik katkılarla kireç harçlarının özellikleri iyileştirilmiştir. Hidrolik bağlayıcıların üretimi ise 18 yüzyılda başlamıştır. "Doğal" olarak nitelendirilen bağlayıcıların diğer hidrolik bağlayıcılarından farkı üretiminde doğal olarak uygun kimyasal içeriğe sahip tek bir taş kaynağının kullanılmasıdır. Bu çalışmanın amacı Mersin ilinden temin edilen biyomikritik kireçtaşı ile doğal hidrolik bağlayıcılar üretilmesidir. Deneyel çalışmada ham madde Özellikleri analitik olarak belirlendikten sonra biyomikritik kireçtaşı 750°C, 850°C, 950°C ve 1050°C sıcaklıklarda kalsine edilmiştir. Üretilen bağlayıcılar ile birlikte ticari ürün olan kuvvetli doğal hidrolik kireç (NHL 5) kullanılarak dökümler yapılmış ve sonuçlar karşılaştırılmış olarak verilmiştir. 850°C sıcaklıkta kalsine edilen bağlayıcı ve NHL5 ile üretilen harçlar benzer kimyasal, fiziksel ve mekanik özellikler göstermektedir. 91. günden sonra M750/SS ve M750/Y14,5 kodlu harçlarda serbest kireçin zamana bağlı hacim artışından kaynaklı dayanım kaybı tespit edilmiştir. M950/SS, M950/Y14,5, M1050/SS, ve M1050/Y14,5 kodlu harçlarda ise hidratasyon sırasında ısınma (ekzotermik reaksiyon) tespit edilmiştir. Sonuç olarak biyomikritik kireçtaşının 850°C sıcaklıkta kalsine edilmesiyle doğal hidrolik bağlayıcı üretimi sağlanmıştır.

Investigation of the possibilities of using biomicritic limestone in Türkiye as a raw material in the production of natural hydraulic binders

H I G H L I G H T S

- Calcination of clayey limestone at 750°C-850°C-950°C-1050°C
- Production of natural hydraulic binder using biomicritic limestone
- A comparison of binders with eminently natural hydraulic lime

Article Info

Research Article

Received: 23.09.2022

Accepted: 19.03.2023

DOI:

10.17341/gazimmd.1179147

Keywords:

Hydraulic binder,
natural cement,
natural hydraulic lime,
biomicritic limestone,
calcination

ABSTRACT

Throughout history, various natural and artificial binders have been used in our buildings. Lime was the most frequently used binder in buildings until the invention of ordinary Portland Cement. However, lime has no hydraulic character and is not resistant to water. Therefore, lime mortars were improved by adding various artificial and natural pozzolans after 300 B.C. The production of hydraulic binders started in the 18th century. The difference between hydraulic binders described as "natural" is using a clayey limestone, or marl, with naturally appropriate chemical content as a raw material. This study aims to produce natural hydraulic binders by calcining biomicritic limestone extracted in Mersin, Türkiye. After the raw material properties were determined, biomicritic limestone calcined at 750°C, 850°C, 950°C and 1050°C. Eminently hydraulic lime (NHL 5) was compared with them as a commercial product. The binder calcined at 850°C (M850) has similar chemical, physical, and mechanical properties to NHL 5. After the 91st day, the strength of M750/SS and M750/Y14.5 mortars decreased. M950/SS, M950/Y14,5, M1050/SS, and M1050/Y14,5 fresh mortars released heat during the hydration process. Natural hydraulic binder was produced at 850°C (M850) using biomicritic limestone in Türkiye.

*Sorumlu Yazar/Yazarlar / Corresponding Author/Authors : *onaln15@itu.edu.tr, acunsed@itu.edu.tr, ozdamarse@itu.edu.tr / Tel: +90 507 413 2807

1. Giriş (Introduction)

İnsanlık tarihi boyunca çok çeşitli organik ve inorganik bağlayıcı malzemeler yapılarımıza kullanılmıştır. Antik dönemlerden beri kullanılan hava kireci günümüz Portland çimentosunun icadına kadar yapılarda en sık kullanılan bağlayıcı malzeme olmuştur. Ancak hava kireci hidrolik karakterli olmadığından suya karşı dayanıksız bir bağlayıcıdır. Bu nedenle kirece çeşitli yapay ve doğal puzolanlar eklenerek harçların özellikleri iyileştirildiği bilinmektedir [1]. Puzolanlar, ince öğütüldüğünde su ve kalsiyum hidroksit (Ca(OH)_2) varlığında dayanım ve dayanıklılık sağlayan kalsiyum silikat ve kalsiyum alüminat bileşikleri oluştururlar. Bu bileşikler hidrolik bağlayıcıların sertleşme mekanizmalarındaki bileşiklere benzerdir [2]. Hidrolik bağlayıcıların kullanımı 18.YY'da hidrolik kireç üretimi ile başlamıştır. 18.YY sonunda James Parker tarafından Doğal Çimento patentini almıştır. Tüm bu gelişmelere rağmen hidrolik bağlayıcıların su altındaki sertleşme mekanizmalarını ancak 19.YY'in ilk çeyreğinde Louis Vicat tarafından ortaya koyulmuştur. Daha sonra 1824 yılında İngiliz Joseph Aspdin tarafından Portland çimentosunun patentini almıştır [3]. Günümüzde enerji korunumu ve çimentonun karbon ayak izinin azaltılması kapsamında, çimento üretiminde klinker çeşitli doğal ve yapay puzolanlar ile çeşitli oranlarda ikame edilmektedir.

Doğal çimento 20.yy'da yerini Portland çimentosuna bırakmaya başlamıştır. Son kalan doğal çimento üretim fabrikası olan Amerika'daki Rosendale Fabrikası'nın 1970 yılında kapanmasıyla doğal çimento kullanımından tamamen kalkmıştır [4]. Günümüzde doğal çimento uygulamaları bulunan tarihi yapıların onarımı orijinal malzeme bulunamadığı için çimento ya da doğal hidrolik kireç uygulamaları ile yapılmaktadır. Bu hatalı onarımlar yoğunlukla geri dönüşü olmayan hasarlara ve estetik bozulmalara neden olmaktadır (Şekil 1) Avrupa ve Amerika'da 2003 yılından günümüze kadar

yapılan çalışmalar, konferanslar ve projeler ile günümüzde doğal çimentonun yeniden üretimi mümkün olmuştur.

Hidrolik bağlayıcılar hem havada hem suda katılma özelliği olan inorganik esaslı malzemelerdir. Hidrolik bağlayıcılar su ile karıştırıldığında hidratasyon olayı başlar. Hidratasyon sırasında Kalsiyum Silikat Hidrat (C-S-H) ürünleri, Kalsiyum Hidroksit (Ca(OH)_2) vd. hidratasyon ürünleri oluşturur. C-S-H ürünlerini hamur içerisinde girift bir yapı oluşturarak hamurun sertleşmesini (priz) ve zamanla dayanım kazanmasını sağlar [6]. Hidrolik bağlayıcılar örnekk olarak doğal hidrolik kireçler (NHL), hidrolik kireçler, doğal çimento ve Portland çimentosu verilebilir. Tüm bu bağlayıcıların üretiminde benzer ve farklı yanlar olmakla beraber genel olarak uygun kimyasal içerikli taşların belli sıcaklıklarda kalsine edilmesi ile üretildikleri söylenebilir. "Doğal" olarak nitelendirilen bağlayıcıların diğer hidrolik bağlayıcılarından farkı üretiminde doğal olarak uygun kimyasal içeriğe sahip tek bir taş kaynağıının kullanılmasıdır. Doğal çimento yüksek oranında kil içeren kireçtaşlarının kalsine edilmesiyle üretilirken [7,8,9], doğal hidrolik kireç düşük oranda kil içeren kireçtaşlarının kalsine edilmesiyle üretilir. Portland çimentosunda diğerlerinden farklı olarak ham madde karışımının kimyasal içeriği kil ve kalker kaynakları kullanılarak fabrikada uygun oranlarda harmanlanmalarıyla ayarlanır ve kalsine edilir (Tablo 1).

Ham madde, klinker ve hidrolik bağlayıcıda yapılan kimyasal analiz sonuçlarına göre çimentolaşma indeksi (CI) ve kireç doygunluk faktörü (LSF) gibi çeşitli hesaplamalar ile bağlayıcı malzemenin potansiyeli anlaşılmaya çalışılmaktadır. Echel [13] çeşitli hidrolik bağlayıcıların sınıflandırılmasında özellikleri hakkında bilgi verebilecek çimentolaşma indeksini (CI) geliştirmiştir. Hidrolik bağlayıcıların özellikleri sadece bileşimine değil aynı zamanda üretim koşullarına da bağlı olduğundan [14, 15] CI tek başına sınıflandırma için kullanılamaz. CI hem ham maddeye hem de bağlayıcıya



Şekil 1. Doğal çimento bulunan tarihi yapıların uygun olmayan malzemeler ile onarımı [5]
(Repair historical natural cement applications with unsuitable materials)

Tablo 1. Doğal hidrolik kireç, doğal çimento ve Portland çimentosunun karşılaştırma tablosu
(Comparison table of natural hydraulic lime, natural cement, and Portland Cement)

	Doğal Hidrolik Kireç (NHL)	Doğal Çimento	Portland Çimentosu
Ham madde Kaynağı	Ham madde tek kaynaktan	Ham madde tek kaynaktan	Ham madde (Kalker ve kil vs.) ayrı kaynaklardan
Kalsinasyon sıcaklığı	Killi kireçtaşı (%10-20 kil içeren)	Killi kireçtaşı (%15-35 kil içeren)	%30 Kil + %70 kalker karışımı + alçıtaşı (%3)
Üretimde son aşama	Düşük sıcaklıkta (yaklaşık 900°C)	Düşük sıcaklıkta (800°- 1100°C)	Yüksek sıcaklıkta (yaklaşık 1450°C)
Basınç dayanımı	Söndürülür	Öğütülür ve Söndürülmez	Öğütülür ve Söndürülmez
Renk	2-15 N/mm² *	10-25 N/mm² **	32,5-62,5 N/mm² ***
Özgül ağırlık	Beyaz-krem renkte yak. 2,6 gr/cm³	Sarı-kahverengi renkte 2,7-3,1 gr/cm³	Mavi-gri renkte 3,0-3,2 gr/cm³
Priz başlangıcı	>60 min*	1-7 min	45-75 min ***

*[10], ** [11], ***[12]

uygulanabilir. CI 0,3-1,10 arasında olan ham madde yüksek oranda kalsiyum karbonat içerir. Bu sayede klinker söndürme prosesi için yeterli oranda serbest kirece (CaO) oluşturmaktadır. Hidrolik kireçlerin CI değeri 0,3-1,10 aralığındadır. Bu değer kuvvetli hidrolik kireçler için 0,70-1,10 aralığında iken zayıf hidrolik kireçler için 0,3-0,7 aralığındadır. Kuvvetli hidrolik kireçlerin üretiminde kalsinasyon yan ürünü olan "grappiers" oluşmaktadır. Bu yan ürün "grappier çimentosu" olarak ayrıca satılmaktadır. CI değeri 1,10-1,60 aralığında ve üstünde olan ham maddeler daha düşük kalsiyum karbonat içerir. Uygun sıcaklıklarda kalsine edildiklerinde doğal çimento üretilirken daha düşük sıcaklıklarda kalsine edilmeleri durumunda yeterli oranda serbest kireç içereceklerinden aynı ham madde ile hidrolik kireç üretilecektir [13]. Echel'in sınıflandırma cetveli Şekil 2'de verilmiştir.

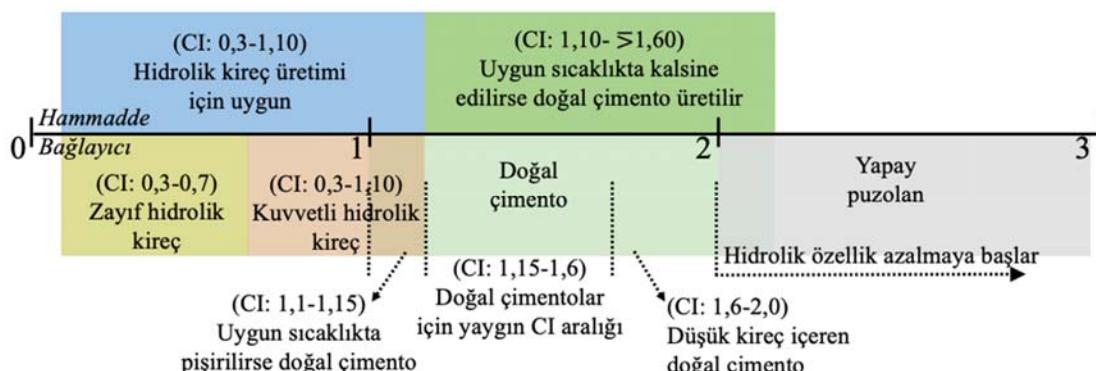
Hidrolik bağlayıcı üretiminde kullanılan ham madde, yüksek CI değerine sahipse düşük sıcaklıklarda kalsine edilmesi gerekmektedir. Örneğin, CI değeri 2 olan bir ham maddenin 900°C ve biraz üstü sıcaklıklarda, CI değeri 1,10 ve altı olan ham maddenin 1200°C ve üstü sıcaklıklarda kalsine edilmesi gereklidir [13]. CI hesabında tüm reaksiyonların tamamlandığı varsayılar. Bu açıdan bakıldığından CI mutlak bir gösterge olarak değil potansiyel bir gösterge olarak kabul edilmelidir [16]. Hughes vd. [16]. Eş. 1'de verilen CI formülünü Eş. 2'de verilen kireç doygunluk faktörünü (LSF) benzetmektedir. Çimento üretiminde klinkerin üretimi sırasında bir miktar reaktif

olmayan serbest kireç oluşmaktadır. LSF değeri %100'den küçükse, çimento klinkeri uygun sürede kalsine edildiğinde serbest kireç oluşturmaz. LSF değeri %100'den büyük olduğunda kalsinasyon süresi ne kadar uzun olursa olsun ya da kalsinasyon sıcaklığı ne kadar yüksek olursa olsun klinkerde bir miktar serbest kireç oluşturmaktadır. LSF'in tipik değeri %92-96 aralığındadır. Ancak iyi kalite klinker içeriğinde %1-1,5 oranında serbest kireç içermektedir [17].

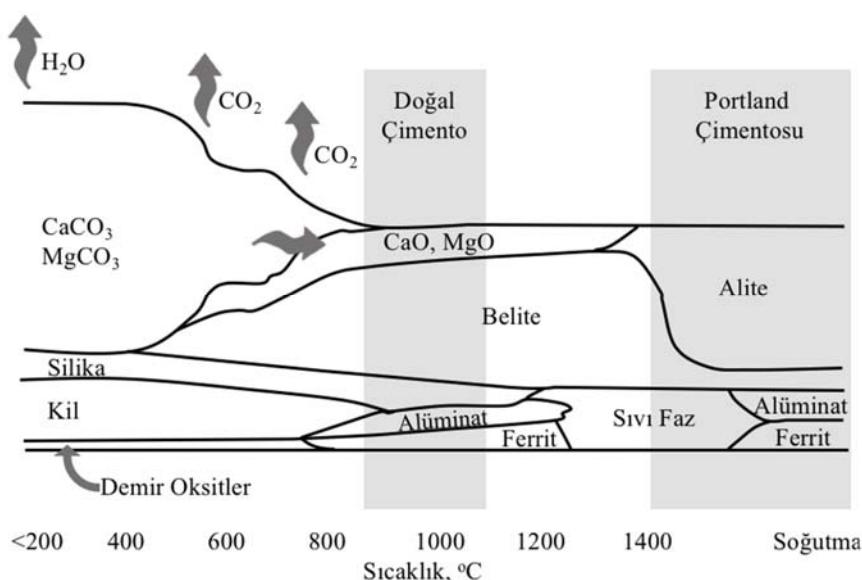
$$\text{Çimentolaşma İndeksi (CI)} = \frac{2,8*\text{SiO}_2+1,1*\text{Al}_2\text{O}_3+0,7*\text{Fe}_2\text{O}_3}{(\text{CaO}+1,4*\text{MgO})} \quad (1)$$

$$\text{Kireç Doygunluk Faktörü (LSF)} = \frac{(100*\text{CaO})}{(2,85*\text{SiO}_2+1,18*\text{Al}_2\text{O}_3+0,65*\text{Fe}_2\text{O}_3)} \quad (2)$$

Hidrolik bağlayıcı üretiminde firna giren ham madde genel olarak kalsiyum karbonat (CaCO_3), silika (SiO_2) ve kil mineralleri (hidrate altıminosilikatlar) ve demir oksit (Fe_2O_3) içerir. Şekil 3'te kalsinasyon sırasında gerçekleşen kimyasal değişim basitleştirilmiş şekilde verilmiştir. Kalsinasyon sırasında 400°C sıcaklıkta magnezyum karbonat (MgCO_3) ayrışmaya başlar. Sıcaklık 600°C 'yi aşınca kalsiyum karbonat (CaCO_3) ayrışmaya başlar. $900-1100^{\circ}\text{C}$ sıcaklıkta kil ve silika reaksiyonu girer ve $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ (C_2S , belite) oluşur. Sıcaklık 1200°C 'yi aşınca $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ (C_3S , alite) ve $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ (C_3A , alüminat fazı) oluşmaya başlar [13]. Doğal çimentoda ana



Şekil 2. Çeşitli ham madde ve hidrolik bağlayıcılar için çimentolaşma indeksi (CI) cetveli
(Cementation Index (CI) scale for various types of raw materials and hydraulic binders)



Şekil 3. Kalsinasyon sırasında gerçekleşen kimyasal değişim [4] (Chemical change during calcination process)

hidrolik faz C₂S (dikalsiyum silikat, belite) iken, Portland Çimentosunda ana hidrolik faz C₃S (trikalsiyum silikat, alite) tir [18].

Doğal Hidrolik kireç ve doğal çimento sinterleşme sıcaklığının altında ve çimentoya göre nispeten düşük sıcaklıklarda (800-1100°C) kalsine edilen bağlayıcılardır. Doğal çimento özelliklerini bakımından doğal hidrolik kireçleri ve Portland çimentosu arasında özelliklere sahiptir. Portland çimentosu doğal çimentoya göre mukavemeti ve aderansı daha yüksek, porozitesi, su emme katsayısi ve buhar geçirgenliği daha düşüktür. Portland çimentosunun rengi doğal çimentoya göre daha koyu gri renktedir. Ayrıca Portland çimentosu daha geç priz yapmaktadır. Doğal hidrolik kireç harçları ise doğal çimento harçlarına göre daha düşük mukavemetlidir. Su emmesi ve su buharı geçirgenlik katsayısi daha yüksektir. Renk uyumu açısından doğal hidrolik kireçler daha açık renklidir. Ayrıca doğal hidrolik kireçlerin erken dayanımları düşüktür ve geç priz alırlar [19]. Portland çimentosu, doğal hidrolik kireç ve doğal çimentoya oranla daha rıjît bir bağlayıcıdır. Doğal çimentonun günümüz çimentosuna oranla daha esnek, nefes alan ve üretiminde daha az enerji gerektiren bir malzeme oluşu ile çağdaş yapıların iç ve dış cephelerinde kullanımı önerilmektedir [19].

Hughes vd. [20] doğal çimentonun Avrupa'da yeniden üretimi için yaptıkları ön çalışmalarında Whitby (İngiltere)'den aldıkları %64 kalsit, %10 kuvars, %25 kil ve az miktarda pirit içeren çimento kayasından doğal çimento üretmişlerdir. Çalışmada çimento kayasının önce mineralojik bileşimi ve porozitesi belirlenmiştir. Daha sonra 10 mm boyutlarında ögüütülüp 825-1100°C aralığında değişen sıcaklıklarda ve sürelerde kalsine edilmiştir. Üretilen klinker bilyeli degirmende ögüütülmüş ve 150 µm elek altı olacak şekilde elemiştir. Üretilen malzemede mineralojik analiz için XRD, morfolojik analiz için Philips Environmental Scanning Electron Microscope (ESEM) ve oksit içeriğinin belirlenmesi için de kimyasal analizler yürüttülmüştür. Daha sonra üretilen malzeme ile su/bağlayıcı oranı 0,65 olacak şekilde harç karışımı hazırlanmış, bu harçlarda basınç dayanımı ve priz süresi tayini yapılmıştır. Yapılan çalışma göstermiştir ki, üretilen çimento özellikleri kalsinasyon koşullarına (kalsinasyon sıcaklığı ve maksimum sıcaklıkta bekleme süresi) ve numunelerin yaşına bağlı olarak değişmektedir. Yapılan çalışmada numune yaşına bağlı olarak kalsinasyon sıcaklığı, maksimum sıcaklıkta bekleme süresi ve dayanım değerlerini gösteren üç değişkenli grafikler oluşturulmuştur. Buna göre numune yaşına bağlı olarak optimum kalsinasyon koşulları değişmektedir. 6 saat, 1 gün, 6 ay ve 1 yıl yaşındaki örneklerde benzer dayanım değerini sağlamak için kalsinasyon sıcaklığı arttıkça maksimum sıcaklıkta bekleme süresi azalmaktadır. Ayrıca numune yaşı arttıkça yüksek dayanım sağlayan kalsinasyon koşulları, yüksek kalsinasyon sıcaklıklarına doğru kaymaktadır. Optimum değerleri sağlayan bağlayıcılar düşük sıcaklıkta üretilmiştir ve hızlı priz yapmaktadır.

Hughes vd. [21] ROCEM (Roman Cements for Architectural Restoration to New High Standards, Project ID: 226898) projesi kapsamında yaptıkları çalışmada, Avusturya ve Polonya'dan seçilen marnlar laboratuvara kalsine edilerek doğal çimento üretme olanaklarını incelemiştir. Kaynaklardan alınan taşların kimyasal bileşimi, mineralojik bileşimi ve porozitesi belirlenmiştir. Daha sonra 7-10 mm boyutlarında ögüütüldükten sonra laboratuvara kalsinasyon sırasında oksijen değeri minimum %12 olacak şekilde kontrol edilen bir firinda, 750-1100°C aralığında değişen sıcaklıklarda klinker üretilmiştir. Daha sonra klinker ögüütülmüş ve elemiştir. Uygun elek analizi değerleri için 19. yy' da kullanılan Avusturya Normundaki referans değerler dikkate alınmıştır. Daha sonra üretilen malzeme su/bağlayıcı oranı 0,65 olacak şekilde harç karışımı hazırlanmış ve basınç dayanımı, priz süresi tayini yapılmıştır. Deney sonuçlarına göre kalsinasyon sıcaklığı arttıkça her iki bağlayıcı için de basınç dayanımının düşüğü belirlenmiştir. Hughes vd. [21] tarafından

yapılan çalışmada, bağlayıcı dayanımının kalsinasyon süresinden çok kalsinasyon sıcaklığına bağlı olduğu belirlenmiştir. Ayrıca erken dönemde dayanım kazandıktan sonra birkaç hafta boyunca dayanım artışının olmadığı, bu uyku döneminden sonra dayanım artışının devam ettiği belirlenmiştir.

Hughes vd. [16] yaptıkları çalışmada Avrupa'nın çeşitli bölgelerinden alınan ham maddeler ile doğal çimento üretiminde optimum kalsinasyon koşullarını belirlemeyi amaçlamışlardır. Çalışmada, eskiden doğal çimentonun üretimi yapılan Avusturya'nın Lilienfeld bölgesindeinden, Polonya'da aktif çalışan taş ocağı bulunan Folwark bölgesindeinden, tarihi "Harwich Cement" e ham madde sağlayan Cobbolds Point'ten ve İngiltere'de ki Whitby, Speeton, Sheppton'den alınan taşlar kullanılmıştır. Deneyde kullanılan fırın (Carbolite GPC12/36 Marka) koşulları 21 l/min hava akışı sağlayacak ve fırın için oksijen seviyesi minimum %12 olacak şekilde ayarlanmıştır. Taş örnekleri 7-10 mm boyutlarında ögüütülmüştür. Fırında bir seferde 5 kg ham madde yüklemesi yapılmış ve 2,5 kg çimento üretilibilmisti. Fırın içerisinde eşit ısıtma sağlanması için fırın hava girişi bulunan arka iç kısmına ve fırın kapağı bulunan ön kısmına tuğla yerleştirilmiştir. Fırın 1 °C/min olacak şekilde ısıtılmıştır. Çalışmada üretilen bağlayıcıların mineralojik tanımlaması için XRD analizi ve oksit içeriklerinin belirlenmesi için kimyasal analizler yürüttülmüştür. Priz süresi ve dayanım belirlenmesi için 0,65 su/bağlayıcı oranında harç karışımı hazırlanmıştır.

Ülkemizde henüz üretimi yapılmayan doğal hidrolik kireç (NHL) ve doğal çimento ithal edilerek özellikle koruma ve onarım işlerinde kullanılmaktadır. Doğal çimentonun teknik özellikleri dikkate alındığında çağdaş yapılarda özellikle bitirme malzemesi olarak iç ve dış duvarlarda kullanımı mümkündür. Düşük sıcaklıklarda kalsine edilmesi nedeniyle üretim enerjisi çimentoya göre düşüktür. Bu çalışmada ülkemiz killi kireçtaşının kaynakları kullanılarak hem tarihi yapıların restorasyonlarında hem de günümüz yapıları için sürdürülebilir, doğal nitelikli bir hidrolik bağlayıcı üretilmesi amaçlanmıştır.

2. Deneysel Yöntemler (Experimental Methods)

Yürüttülen deneysel çalışmada Mersin ilinden alınan biyomikritik kireçtaşının kullanılmıştır. Deneyel çalışma iki aşamalı olarak yapılmıştır. Birinci aşamada ham madde olarak kullanılan biyomikritik kireçtaşının fiziksel ve mekanik özellik deneyleri ile kimyasal ve mineralojik analizleri yapılmıştır. İkinci aşamada ham madde belli sıcaklık aralıklarında (750-850-950-1050°C) kalsine edilip bağlayıcılar üretilmiştir. Daha sonra üretilen bağlayıcıların fiziksel ve mekanik özellik deneyleri ile kimyasal ve mineralojik analizleri yapılmıştır. Üretilen bağlayıcılara ek olarak aynı koşullarda ticari ürün olarak kullanılan kuvvetli doğal hidrolik kireç (NHL 5) ile deneyler yapılmış ve sonuçları karşılaştırmalı olarak verilmiştir. Deneyel çalışma metodolojisi özet olarak Şekil 4'te verilmiştir.

2.1. Ham Madde (Raw Material)

Biyomikritik kireçtaşının alındığı Mersin Gülnar İlçesi'ni de kapsayan bölgede Korkmaz ve Gedik [22] tarafından oluşturulan jeoloji haritasına ve yapılan diğer çalışmalarla göre bu bölgede marnlı kalker, marn veya kalker türü kireçtaşlarının yoğun olarak bulunduğu bilinmektedir (Şekil 5) [22,23]. Çalışmadaki söz konusu alan Köseleli ve Mut formasyonlarının özelliklerini taşırl. Mut formasyonu yer yer kumtaşı, çakıl taşı ve marn bantları içermesinin yanında litoloji tipi kireçtaşıdır. Köseleli formasyonda Mut formasyonuna benzer olarak yer yer kumtaşı ve çakıl taşı içermesinin yanı sıra yer yer killi kireçtaş ve saf kireçtaş içerir. Ancak Köseleli formasyonun asıl litolojisi mardır. Köseleli formasyonunu oluşturan marnlar ve Mut formasyonunu oluşturan kireçtaşları yanal ve düşey



Şekil 4. Deneyel çalışma akışı. (Experimental workflow)



Şekil 5. Mut-Ermenek-Silifke (Konya-Mersin) yöreni jeoloji haritası [22] ve hammaddenin aldığı yer (kırmızı işaretli)
(Geological map of Mut-Ermenek-Silifke (Konya-Mersin) region [22] and raw material source (marked in red)).

geçişlidirler. Bu nedenle iki formasyon arasında sınır çizmek çoğu zaman zordur [23]. Çalışmada kullanılan biyomikritik kireçtaş Mersin'in Gülnar İlçesi Fevzi Arıcı Caddesi üzerinde bulunan beyazimsi, krem renkli kaya kütlesinin sağlam durumda olan iç kısmından alınmıştır (Şekil 6). Kaya kütlesinin yüzeyinde atmosferik koşullara bağlı olarak kabuk şeklinde dökülmeler olduğu görülmüştür.

2.2. Kalsinasyon Koşullarının Belirlenmesi (Determination of Calcination Conditions)

Taşların kalsinasyon koşullarının belirlenmesinde literatür çalışmaları dikkate alınmıştır. Tablo 2'de literatürde yapılmış çalışmalar ve bu

çalışmalardan elde edilen verilerle belirlenen koşullar verilmiştir. Bu çalışmada ham madde 10 mm ve altı olacak şekilde öğütülmüştür. Daha sonra Protherm marka elektrikli kül fırınında (iç hacmi 7,3 lt) her yüklemeye 1800 gr olacak şekilde kalsine edilmiştir. Kalsinasyon sıcaklıkları 750-850-950-1050°C olarak alınmıştır ve her sıcaklık için maksimum sıcaklıkta bekleme süresi 300 min olarak belirlenmiştir. Kalsine edilmiş klinkerin soğuma işlemi fırın içinde ve yavaş şekilde sağlanmıştır. Ham maddenin fırına yüklenmesinden klinkerin soğumasına kadar geçen toplam süre ortalama 24 saatdir. Üretilen klinker öğütülerek elenmiştir. Eleme işleminde ROCARE Standart [11] esas alınarak 300 mikron elek altı kullanılmıştır. Üretilen bağlayıcı malzeme deney gününe kadar ağızı kapalı poşet içerisinde hava almayacak şekilde saklanmıştır.



Şekil 6. Biyomikritik kireçtaşının alındığı alan. (The area where biomicritic limestone was taken).

Tablo 2. Hidrolik bağlayıcı üretimi konusunda yapılmış çalışmalarda ve bu deneysel çalışmada uygulanan üretim koşulları
(The calcination conditions used in the literature and in this study)

Koşullar	Yapılmış çalışmaları			Bu çalışma için belirlenen koşulları
	Hughes vd. [20]	Hughes vd. [21]	Hughes vd. [16]	
Ham maddenin öğütülme boyutu	10 mm	7-10 mm	7-10 mm	< 10 mm
Kalsinasyon sıcaklık aralığı (min-max)	825-1100°C	750-1100°C	810-930°C	750-1050°C
Kullanılan fırın markası	Muffle Furnace (Griffin and George marka)	Elektrikli fırın (Carbolite GPC12/36 marka)	Elektrikli fırın (Carbolyte GPC12/36 marka)	Protherm marka elektrikli fırın (iç hacmi 7,3 lt)
Fırına yüklenen ham madde miktarı	10 kg	5-10 kg	5 kg	1,8 kg
Kalsinasyon sırasında maksimum sıcaklıkta bekleme süresi	90-330 min	120-180 min	500 min	300 min
Soğutma rejimi	Fırın içinde, yavaş	Fırın içinde, yavaş	Fırın içinde, yavaş	Fırın içinde, yavaş
Öğütülen malzemenin elektrot geçirilme koşulları	212-425 µm elek altı %16,6 150 µm elek altı	212-425 µm elek altı %16,6 106-212 µm elek altı %16,6 <106 µm elek altı %66,7	212-425 µm elek altı %16,6 106-212 µm elek altı %16,6 <106 µm elek altı %66,7	300 µm elek altı

2.3. Harç Üretimi Koşullarının Belirlenmesi (Determination of Mortar Production Conditions)

Üretilen bağlayıcılarından yapılan harç dökümleri için BS EN 459-2:2021 [24], ROCARE Standardı [11], BS EN 196-1:2016 [25], BS EN 1015-6:1999 [26] ve BS EN 1015-3:1999 [27] standartlarından yararlanılmıştır. ROCARE Standardı [11] ve BS EN 196-1:2016 [25] standartlarına göre tüm harç karışımlarının bağlayıcı/kum oranı 1/3 olarak alınmıştır. Harç karışımı iki ana gruba ayrılmıştır. Birinci grupta sabit kıvamda (BS EN 1015-3:1999 [27] standartlarındaki yayılma tablosu deneye ile 145 mm olacak şekilde), ikinci grupta sabit su/bağlayıcı oranı ile dökümler yapılp deney sonuçları karşılaştırımlı olarak değerlendirilmiştir. Sabit su/bağlayıcı oranı, hidratasyon için diğer bağlayıcılara göre daha çok su ihtiyacı olan 1050°C sıcaklığı kalsine edilen M1050 kodlu bağlayıcıya göre belirlenmiştir. Buna göre sabit su/bağlayıcı oranı 1/1 olarak belirlenmiştir. M750 ve M850 kodlu bağlayıcılar ve NHL 5'in su ile karıştırılması sırasında harçlarda ısınma gözlenmemiştir. M950 kodlu bağlayıcının su ile karıştırılması sırasında harçın hafif ısındığı ancak M1050 kodlu bağlayıcının su ile karıştırılması sırasında yüksek ısı oluştugu gözlenmiştir.

Kür koşulları için BS EN 459-2:2021 [24] ve BS EN 196-1:2016 [25] standarı esas alınmıştır. BS EN 459-2:2021 [24] standardında doğal hidrolik kireç (NHL 5) için (20 ± 1) °C sıcaklık ve $\geq 90\%$ bağıl nemli kür kabının deney gününe kadar kürleme önerilmektedir. Gür ve Özgünler [28] yaptıkları çalışmada puzolan katkılı doğal hidrolik

kireç harçlarında su içinde kürlemenin laboratuvar ortamında $((20\pm2)$ °C ve (50 ± 2) bağıl nem) kürlemeye oranla fiziko-mekanik özellikleriyi iyileştirdiğini belirtmişlerdir. Yapılan ön çalışmalarla 750°C ve 850°C sıcaklıkta kalsine edilen bağlayıcılar kullanılarak sabit kıvamda harçlar hazırlanmıştır. Hazırlanan örnekler su içinde ve (20 ± 1) °C sıcaklık $\geq 90\%$ bağıl nemli kür kabının 28 gün bekletildikten sonra basınç dayanımları belirlenmiştir. Buna göre su içinde kürlemeye oranla kür kabının tüm örneklerin basınç dayanımı 1,6 kat daha yüksek olduğu belirlenmiştir. Deney numuneleri yaşıları için ROCARE Standardı [11], BS EN 196-1:2016 [25] standarı, yapılan ön çalışmalar ve literatür çalışmaları dikkate alınarak 7 gün, 28 gün, 91 gün ve 182 gün (26 hafta) olarak belirlenmiştir. Üretilen harç grupları, kodlama sistemi ve kür koşullarının özetini Tablo 3'te verilmiştir.

2.4. Yapılan Deneyler (Experiments)

Yapılan tüm deneyler fizikal özellik deneyleri, mekanik özellik deneyleri ile kimyasal ve mineralojik-petrografik analizler olmak üzere üç ana başlık altında verilmiştir.

2.4.1. Fizikal özellik deneyleri (Experiments of physical properties)

Fizikal özellik deneyi olarak taş numunelerde özgül ağırlık (ρ_r), birim hacim ağırlık (ρ_b), görünür porozite (S_h), ağırlıkça su emme (S_k), kılçalıkkatsayı (N), su buhar buharı direnç faktörü (μ) deneyleri

Tablo 3. Harç grupları özet tablosu (Summary table of mortar types)

Harç Grubu	Kodu	Kum/Bağlayıcı Oranı	Kür Koşulları	Numune Yaşı
Sabit Kıravam	Y14,5	1/3	(20±1)°C sıcaklık ve ≥%90 bağlı nemli kür kabininde deney gününe kadar kürleme	7 gün 28 gün 91 gün 182 gün
Sabit Su/Bağlayıcı Oranı	SS	1/3		

yapılmıştır. Bağlayıcılarda özgül ağırlık(ρ_r), incelik tayini; harç numunelerinde ise taze birim hacim ağırlık (ρ_t), birim hacim ağırlık (ρ_b), görünür porozite (S_h), ağırlıkça su emme (S_k) deneyleri yapılmıştır.

Özgül ağırlık $70\pm5^{\circ}\text{C}$ sıcaklıkta kurutulup, desikatörde soğutulan numunelerde BS EN 1936:2006 [29] standardına uygun olarak belirlenmiştir. Özgül ağırlık (ρ_r) için, numune ögüyüldükten sonra 0,063 mm elek göz açıklığındaki elekle elenmiş ve etüvde değişmez ağırlığa gelinceye kadar $70\pm5^{\circ}\text{C}$ sıcaklıkta kurutulmuştur. Pikkometre yarısına kadar sıvı (taş örnekleri için su, bağlayıcı örnekleri için gazyağı kullanılmıştır) ile doldurulmuş ve yaklaşık 10 gr etüv kurusu numune (m_e) üzerine eklenmiştir. Karışım çalkalandıktan sonra üzeri uygın sıvı ile doldurulmuş ve tartılmıştır (m_1). Daha sonra temizlenen pikkometre uygın sıvı ile doldurulup hava kabarcığı kalmayıacak şekilde tartılmıştır (m_2). Özgül ağırlık (ρ_r) Eş. 3 kullanılarak hesaplanmıştır.

Birim hacim ağırlık (ρ_b) için, BS EN 1936:2006 [29] standardına uygun olarak, numuneler 24 ± 2 saat suda bekletildikten sonra su içinde tartılmış (m_h) ve daha sonra nemli bir bezle yüzeyel suyu alındıktan sonra suya doymuş ağırlığı (m_s) tartılmıştır. Son olarak numune etüvde değişmez ağırlığa gelinceye kadar $70\pm5^{\circ}\text{C}$ sıcaklıkta kurutulup, tartılmıştır (m_d). Numunenin birim hacim ağırlığı Eş. 4 kullanılarak bulunmuştur. Harç numunelerin taze birim hacim ağırlığı (ρ_t) harç karışımı yapıldığında henüz plastik kıvamındaki harçın birim hacim ağırlığıdır. Önce boş kalıp ağırlığı (m_k) kaydedilmiştir. Sonra kalıp harçla doldurulmuş ve dolu kalıp tartılmıştır (m_w). Kalıbin harç doldurulan kısmının hacmi hesaplanmıştır (v_k). Harç numunelerin taze birim hacim ağırlığı (ρ_t), tartılan ağırlıkların farkının, kalıp hacmine oranı olacak şekilde Eş. 5 ile hesaplanmıştır.

Görünür porozite (S_h) malzemenin boşluk hacminin görünür hacmine oranıdır. BS EN 1936:2006 [29] standardına uygun olarak Birim hacim ağırlık (ρ_b) deneyi için yapılan ölçüler kullanılarak Eş. 6 ile hesaplanmıştır. Ağırlıkça su emme (S_k) oranı malzemenin suya doymuş ağırlığı (m_s) ve kuru ağırlığı (m_d) farkının yine malzemenin kuru ağırlığına (m_a) bölümyle Eş. 7 ile hesaplanmıştır.

$$\text{Özgül ağırlık } (\rho_r) = \frac{m_e}{m_z + m_e - m_1} \times \rho_{\text{deneyde kullanılan sıvı}} \quad (3)$$

$$\text{Birim hacim ağırlık } (\rho_b) = \frac{m_d}{m_s - m_h} \quad (4)$$

$$\text{Taze birim hacim ağırlık } (\rho_t) = \frac{m_w - m_k}{v_k} \quad (5)$$

$$\text{Görünür porozite } (S_h) = \frac{m_s - m_d}{m_s - m_h} \times 100 \quad (6)$$

$$\text{Ağırlıkça su emme } (S_k) = \left(\frac{m_s - m_d}{m_d} \right) \times 100 \quad (7)$$

Kılcallık katsayı (N), $70\pm5^{\circ}\text{C}$ sıcaklıkta kurutulup, ortam sıcaklığına $23\pm2^{\circ}\text{C}$ kadar soğutulan numunelerde BS EN 772-11:2011 [30] standardına uygun olarak belirlenmiştir. Temas yüzey alanı (A_s) ölçülerini alının prizmatik örneklerin, kuru ağırlığı ($m_{dry,s}$) ve temas saatı kaydedilerek (t_{so}), belirlenen yüzeyinden suya temas edecek şekilde laboratuvar koşullarındaki $23\pm2^{\circ}\text{C}$ sıcaklık ve % 40±10 bağıl

nem) deney düzeneğine yerleştirilmiştir. Daha sonra belli zaman aralıkları ile temas yüzeyinin yüzeysel suyu silinerek ağırlık değişimleri ($m_{mo,s}$) takip edilmiştir. Yapılan ölçüm değerleri kullanılarak Eş. 8 ile hesaplanmıştır.

$$\text{Kılcallık katsayı } (N) = \frac{m_{so,s} - m_{dry,s}}{A_s \sqrt{t_{so}}} \times 10^{-6} \quad (8)$$

Su buhari geçirgenlik deneyi, etüv kurusu numunelerin $23\pm2^{\circ}\text{C}$ sıcaklıkta ve % 50±5 bağıl nem ortamında 24 saat şartlandırmasından sonra BS EN ISO 12572:2016 [31] standardına uygun olarak yapılmıştır. Belli zaman aralıkları ile deney düzeneğinin nem ve sıcaklık değeri ile deney düzeneğine yerleştirilen örneklerin ağırlıkları kaydedilmiştir. Deney numunesinin ağırlık değişimi (G), ardışık beş tartım arası deney numunesinin ağırlık değişimi ($G_{1,2}$), deney numunesinin ardışık ölçümlerde kaydedilen ağırlıkları (m_1, m_2) ve ardışık tartım süreleri (t_1, t_2) kullanılarak Eş. 9 ile hesaplanmıştır. Ardışık beş tartım sonrası hesaplanan ($G_{1,2}$) sonucunun değeri G değerinin % ±5 değerine ulaştığında deney sonlandırılmıştır. Daha sonra su buhari geçiği (W), G değerinin deney numunesinin etkiye maruz alanının (A) ve deney şartlarına bağlı su buhari basınç farkının (Δp) çarpımına bölümyle Eş. 10 ile belirlenmiştir. Malzemenin su buhari geçirgenliği (δ), su buhari geçişinin (W), deney parçasının kalınlığına bölümyle Eş. 11 kullanılarak belirlenmiştir. Su buhari direnç faktörü (μ), havanın su buhari geçirgenliği (δ_{air}) değerinin malzemenin su buhari geçirgenliğine bölümyle hesaplanmıştır (Eş. 12). Havanın su buhari geçirgenliği (δ_{air}) formülünde (Eş. 13) deney sıcaklığı (T), su buhari gaz sabiti (R_D), normal barometrik basınç (p_0), deney sırasında ortalama barometrik basınç (p)'dır.

$$\text{Ağırlık değişimi } (G_{1,2}) = \frac{m_2 - m_1}{t_2 - t_1} \quad (9)$$

$$\text{Su buhari geçiği } (W) = \frac{G}{A \times \Delta p} \quad (10)$$

$$\text{Su buhari geçirgenliği } (\delta) = W \times d \quad (11)$$

$$\text{Su buhari direnç faktörü } (\mu) = \frac{\delta_{air}}{d} \quad (12)$$

$$\text{Havanın su buhari geçirgenliği } (\delta_{air}) = \frac{0,086 \times p_0}{R_D \times T \times P} \times \left(\frac{T}{273} \right)^{1,81} \quad (13)$$

İncelik tayini, TS EN 196-6 [32] standardına uygun olarak özgül yüzey alanı Blaine yöntemi ve elek analizi Air-jet sieving yöntemiyle yapılmıştır.

2.4.2. Mekanik özellik deneyleri (Experiments of mechanical properties)

Taş ve harç örneklerinde eğilmede çekme dayanımı (R_f) ve basınç dayanımı (R_c) deneyleri yapılmıştır. Eğilmede çekme dayanımı (R_f) tayini için standarda uygun hazırlanan numuneler BS EN 196-1:2016 [25] standardına uygun olarak MFL Prüf-und Meßsysteme marka 100 KN kapasiteli universal test cihazı ile kırılmıştır. Prizmatik numunelerin kare kesitinin ölçüsü (b) alınmıştır ve mesnetler arası mesafe (l) kaydedilmiştir. Numune mesnetlere yerleştirilip numunenin orta noktasından yükleme ile kırılmıştır. Yük değeri (F_f) Newton cinsinden kaydedilmiştir. Eğilmede çekme dayanımı Eş. 14 ile hesaplanmıştır. Eğilmede kırılan parçalar aynı test cihazında basınç dayanımı tayini (R_c) için kırılmıştır. Kırılma yükü (F_c) Newton cinsinden kaydedilmiştir ve Eş. 15 ile hesaplanmıştır.

$$\text{Eğilmede çekme dayanımı } (R_f) = \frac{1,5 \times F_f \times l}{b^3} \quad (14)$$

$$\text{Basınç dayanımı } (R_c) = \frac{F_c}{1600} \quad (15)$$

Ultrases geçiş hızı (V), prizmatik örnekler $70\pm 5^\circ\text{C}$ sıcaklıkta kurutulup, ortam sıcaklığına $23\pm 2^\circ\text{C}$ kadar soğutulduktan sonra BS EN 14579:2004 [33] standardına uygun olarak taşınabilir olan Proceq Tico Marka 54 kHz sinyal frekansında çift transdüsür içeren ultrasonik test cihazıyla tahrıbsız şekilde belirlenmiştir.

2.4.3. Kimyasal ve mineralojik-petrografik analizler (Chemical and mineralogical-petrographic analyses)

Asit kaybı, taş ve toz örneklerin $\%10$ HCl asit içinde bekletilmiştir. Daha sonra ağırlıklarının Radwag marka maksimum 3500 gr kapasiteli 0,01 gr hassasiyetli terazi ile tartılması ve ağırlık farklarının hesaplanması ile bulunmuştur. Kızdırma kaybı (LOI) için öğütülmüş toz örnekler 105°C , 550°C ve 1050°C sıcaklıklarda kızdırılıp ağırlık farkı Mettler Marka maksimum 160 gr kapasiteli 0,01 mg hassasiyetli terazide tartılmıştır. Bu tartımlar kullanılarak ağırlık kayipları yüzde (%) cinsinden hesaplanmıştır. X-işınıları difraksiyon (XRD) analizi Bruker D8 Advance Model X-işınıları Difraktometresinde, CuK_α radyasyon ve Ni filtre kullanılarak ve sayım 40 Kv , 40 mA şartlarında ve çekim hızı $2-72^\circ\text{2}\theta$ arasında olacak şekilde gerçekleştirilmiştir. Numunenin modal-mineralojik bileşimini ortaya koymak için; XRD-modal analiz yöntemi olarak “Referans Şiddetler Oranı” metodu kullanılmış ve bileşenlerin kalibrasyon katsayıları özel olarak uygulanmıştır.

X-işını floresans (XRF) analizi $0,01-12 \text{ nm}$ dalga boyuna sahip Bruker S8 Tiger model cihaz ile yapılmıştır. Eser element içeriği ELAN DRC-e Perkin Elmer model endüktif eşleşmiş plazma-kütle spektrometresi kullanılarak analiz edilmiştir. Yaklaşık 50 mg toz numune teflon behere koynulduktan sonra $6 \text{ mL } \%37$ 'lik HCl , $2 \text{ mL } \%65$ 'lik HNO_3 ve 1 mL 'lik $\%38-40$ 'lık HF eklenmiştir. Hazırlanan çözelti basınç ve sıcaklık kontrollü Berghoff Mikrodalga içerisinde 135°C de muamele edildikten sonra çözeltiyi $6 \text{ mL } \%5$ 'lik borik asit eklenmiştir. Numunenin elemental içeriği eser elementler için $0,01$ ila $0,5 \text{ ppm}$ arasında değişen tespit limitleri ile harici standartlar olarak BCR-2 ve BIR-2 USGS referans numuneleri kullanılarak elde edilmiştir.

3. Sonuçlar ve Tartışmalar (Results and Discussions)

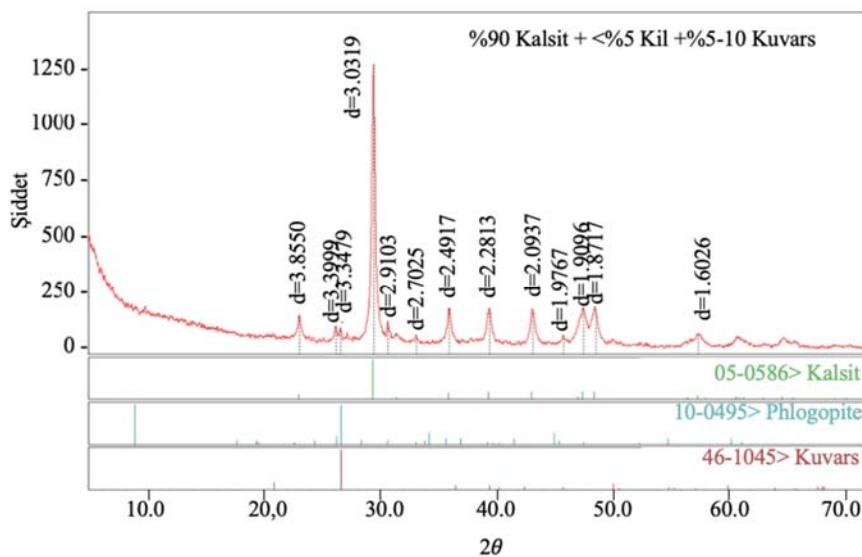
Deney sonuçları ham maddenin, bağlayıcıların ve harçların sonuçları olmak üzere üç ana başlık altında verilmiştir.

3.1. Ham Maddenin Deney Sonuçları (Experimental Results of Raw Material)

Kaynaktan temin edilen taş numunelerin deney sonuçları Tablo 4'te verilmiştir. Mersin ili Gülnar ilçesinden temin edilen taş, mikrokristalin dokulu bir sedimanter (tortul) kayaçtır. Kayacın bileşimi birincil mikrokalsitlerden ve ayrıca fosil kavaklı oolitik yapılardan meydana gelmektedir. Yapılan analizler ile taşın $\%90$ Kalsit, $<\%5$ Kil ve $\%5-10$ Kuvars içeren az silikatlı biyomikritik kireçtaşı olduğu belirlenmiştir. XRD sonucu Şekil 7'te ve SEM görüntülerini Şekil 8'da verilmiştir.

Tablo 4. Taşın fiziksel, mekanik ve kimyasal özellikleri (Physical, mechanical and chemical properties of raw material)

Malzeme Özellikleri		Birim	Sonuç
Fiziksel Özellikler	Özgül ağırlık	(pr) (gr/cm^3)	2,69
	Birim hacim ağırlık	(pb) (gr/cm^3)	1,39
	Ağırlıkça su emme	(Sk) (%)	32,39
	Görünür Porozite	(Sh) (%)	45,15
	Kılcal su emme	(N) ($\text{gr}/\text{m}^2 \cdot \sqrt{\text{min}}$)	423,41
	Su buharı direnç faktörü	(μ)	11,94
Mekanik Özellikler	Eğilme Dayanımı	(R_f) (N/mm^2)	9,11
	Basınç Dayanımı	(R_c) (N/mm^2)	18,12
	Ort. ultrases geçiş hızı	(v) (m/s)	2783
Kimyasal Özellikler	Asit Kaybı	(%)	71,80
	Kızdırma Kaybı	(LOI) (%)	38,57

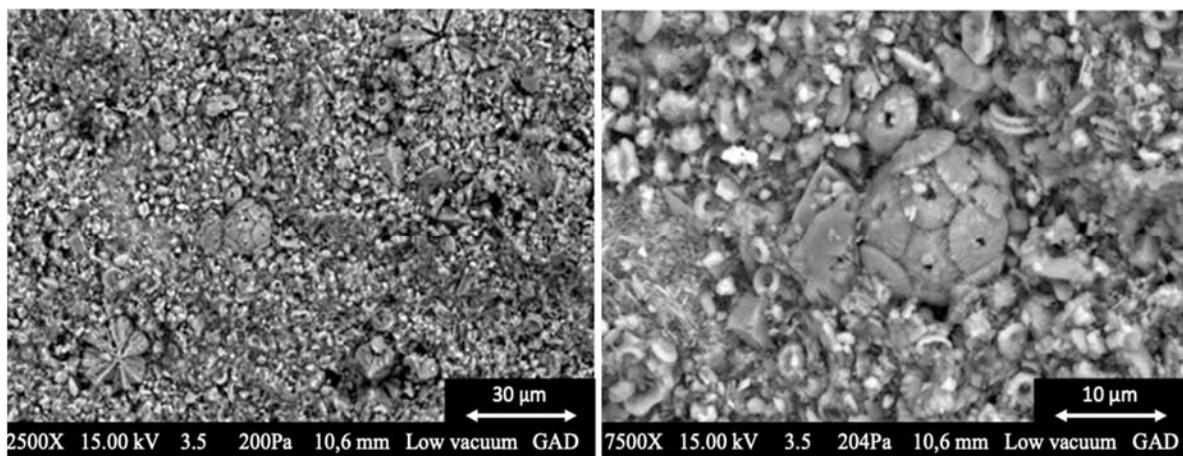


Şekil 7. Ham maddenin X-işınıları difraksiyon (XRD) sonucu (X-rays diffraction (XRD) analysis of raw material)

3.2. Bağlayıcı Malzemelerin Deney Sonuçları (Experimental Results of Binders)

Ham madde 750-850-950-1050°C sıcaklıklarda ve aynı koşullarda kalsine edildikten sonra öğütülmüştür. Üretilen bağlayıcılar 300 µm elek altı olacak şekilde elenmiş ve kullanıma hazır hale getirilmiştir. Üretilen bağlayıcılara ek olarak ticari ürün olan kuvvetli doğal hidrolik kireç (NHL 5) karşılaştırma için kullanılmıştır. Bağlayıcılarda yapılan deney sonuçları Tablo 5'te verilmiştir. Bağlayıcılarda yapılan XRD sonucuna göre oluşturulan grafiğe göre kalsinasyon sıcaklığı arttıkça bağlayıcı içerisindeki kalsit (CaCO_3) oranı azalmaktadır (Şekil 9). Buna oranla larnite ($\text{C}_2\text{S} + \text{C}_3\text{S}$) oranı ise artmaktadır. Kuvars (Qz) 750°C ve 850°C sıcaklıklarda <5% oranında bulunurken, sıcaklık arttıkça görülmemektedir. 850°C ve 950°C sıcaklıkta kalsine edilen bağlayıcıların XRD sonucuna göre hidrolik fazlarının (larnite) benzer olduğu ancak portlandit ve kalsit içeriklerinin farklılığı görülmektedir. NHL 5 örneğinin XRD analiz sonucu ise 850°C ve 950°C sıcaklıkta üretilen bağlayıcıların arasında

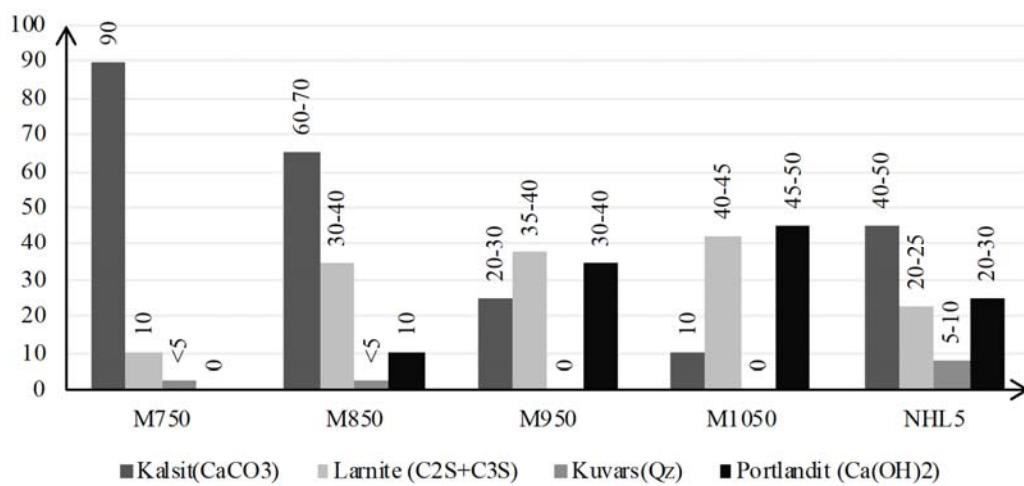
değerler alırken, Qz oranı bunlara göre daha yüksektir. XRD sonuçlarında izlenen portlandit ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) yapısı hidratasyon ürünüdür. Hughes vd. [16] İngiltere'nin kıyı bölgelerinden alınan Whitby çimento kayası ile doğal çimento üretim imkanlarını araştırmıştır. Yaptıkları XRD sonucunda üretilen bağlayıcılarda portlandit ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) yapısı görülmektedir. Hughes vd. [16] bunun sebebinin pişmiş taş kırıklarından kaynaklı öğütülürken ve depolama sırasında sönən çok reaktif bir CaO olduğunu belirtmektedir. Şekil 9'a göre bağlayıcılar içerisinde değişen oranlarda kalsit (CaCO_3) görülmektedir. Gurtner vd. [19] marnların kalsine edilmesiyle üretilen doğal çimentolarda yer alan kalsit ve kuvars varlığının yanmamış taş kalıntıları olduğundan bahsetmektedir. Ayrıca bu verinin tarihi verilerle örtüşmektedir [19]. Bu bilgi ışığında biyomikritik kireçtaşının kalsine edilmesiyle üretilen bağlayıcılarda ve ticari ürün olan NHL 5 örneğinin XRD sonucunda izlenen kalsit ve kuvarsın kalsine olmamış taş kalıntıları olduğu anlaşılmaktadır. Kalsinasyon sıcaklığı arttıkça kalsine olmamış taş kalıntılarının azaldığı Şekil 9'den anlaşılmaktadır.



Şekil 8. Ham maddenin SEM görüntülerleri. (SEM images of raw material)

Tablo 5. Bağlayıcılarda yapılan deney sonuçları (Experimental results of binders)

Özellikler	Birim	M750	M850	M950	M1050	NHL 5
Özgül ağırlık (ρ_r)	gr/cm ³	3,07	3,16	3,27	3,29	2,94
Asit kaybı	%	55,65	38,63	51,27	41,62	38,14
Kızdırma Kaybı (LOI)	%	32,56	26,79	14,48	5,76	17,84



Şekil 9. Bağlayıcıların X-ışınları diffraksiyon (XRD) sonuçlarının karşılaştırması
(Comparison of X-rays diffraction (XRD) analysis of of binders)

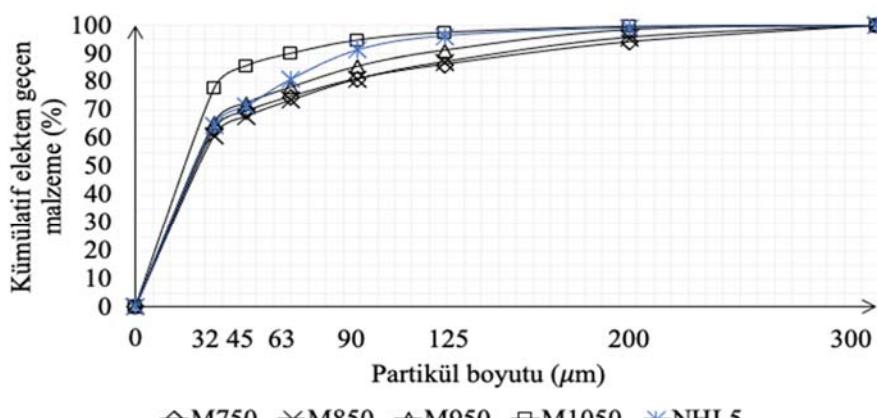
Üretilen bağlayıcıların ve NHL 5'in kümülatif elek kalıntıları Tablo 6'da verilmiştir. Tablo 6'ya göre oluşturulan kümülatif elektten geçen malzeme (%) - partikül boyutu (μm) grafiği Şekil 10'de verilmiştir. Bağlayıcılarda kalsinasyon sıcaklığı arttıkça 0,032 mm elek altında kalan ince malzeme oranı artmaktadır. Ancak ters bir oranda özgül yüzey alanı azalmaktadır. Normal şartlarda çimento klinkeri öğütüldüğünde ince malzeme oranı arttıkça özgül yüzey alanının artması beklenir. Üretilen bağlayıcıların XRD sonucuna göre (Şekil 9) kalsinasyon sıcaklığı azaldıkça kalsine olmamış taş kalıntılarının (kalsit, CaCO_3) oranı artmaktadır. Sezer [34] kalker katkısının kalkerli çimento üzerindeki etkisini araştırmıştır. Buna göre kalkerin klinkere göre daha yumuşak olduğu için daha kolay öğütüldüğünü belirlemiştir. Ayrıca kalker ve klinker birlikte öğütüldüğünde çimentonun blaine değerinde artış olurken elek üstü kalıntısında artışı olduğu ve basınç dayanım değerlerinin düşüğünü belirlemiştir. Bu nedenle kalker katkılı çimentoların inceliği tespit edilirken blaine değerinin yanı sıra elek üstü değerlerinde belirlenmesi gerekmektedir [34,35]. Üretilen bağlayıcılarda bulunan kalsine olmamış taş kalıntılarının, kalker katkılı çimentoda kalkerin incelik üzerine yaptığı etkiye benzer bir etki gösterdiği düşünülmektedir. Düşük sıcaklıkta üretilen bağlayıcılarda yüksek özgül yüzey alanı değerine rağmen,

ince öğütülmüş kalsit kalıntıları hidrolik taneciklerin (C_2S ve C_3S) arasındaki boşlukları doldurarak bağlayıcının su ihtiyacını azaltmaktadır.

Bağlayıcıların ve hammadde olarak kullanılan biyomikritik kireçtaşının XRF sonuçları Tablo 7'de verilmiştir. Hammadde için hesaplanan CI değeri Şekil 2'de verilen CI cetveline göre değerlendirildiğinde hammaddenin hidrolik karakterli bağlayıcı üretimi için uygun olduğu anlaşılmaktadır. XRF sonuçlarına göre biyomikritik kireçtaşıyla üretilen bağlayıcıların CI değerleri doğal çimentoya göre daha düşükken, LSF değerleri oldukça yüksektir. Üretilen bağlayıcıların ve NHL 5'in LSF değeri %100 değerini aşmaktadır. Hughes vd. [16] İngiltere'nin kıyı bölgelerinden alınan Whitby çimento kayası ile doğal çimento üretim imkanlarını araştırmıştır. Ürettikleri bağlayıcıların (WLB ve PL-F kodlu) XRF sonuçları karşılaştırılmış olarak Tablo 7'de verilmiştir. Biyomikritik kireçtaşından üretilen bağlayıcılar ve kuvvetli doğal hidrolik kireçten farklı olarak doğal çimentoların daha yüksek CI değerine ve daha düşük kireç doygunluk faktörü (LSF) değerine sahip olduğu görülmektedir.

Tablo 6. Bağlayıcıların kümülatif elek kalıntıları ve özgül yüzey alanları
(Cumulative sieve residue and specific surface area of binders)

Örnek Kodu	Elek üzeri kümülatif kalıntı (%)						Elek Altı Kalan %	Özgül yüzey alanı (cm^2/gr)
	0,200 mm	0,125 mm	0,090 mm	0,063 mm	0,045 mm	0,032 mm		
M750	5,8	13,8	18,8	25,2	30,4	36,7	63,3	9290
M850	4,2	12,9	19,0	26,5	32,3	38,9	61,1	6110
M950	1,5	8,8	14,5	21,9	27,5	34,3	65,7	6490
M1050	0,4	2,5	5,2	9,9	14,3	22,1	77,9	5830
NHL5	0,8	3,7	8,7	19,1	28,8	35,3	64,7	8110



Şekil 10. Kümülatif elekten geçen malzeme (%) - partikül boyutu (μm) grafiği
(Cumulative percentage (%) - particle size distribution (μm) graph)

Tablo 7. X-ışını floresans (XRF) sonuçları (X-ray fluorescence (XRF) analysis)

	Na_2O (%)	MgO (%)	Al_2O_3 (%)	SiO_2 (%)	K_2O (%)	CaO (%)	TiO_2 (%)	Fe_2O_3 (%)	SO_3 (%)	Cl (%)	LOI (%)	Cimentolaşma İndeksi (CI)	Kireç doygunluk faktörü (LSF)
Hammadde	0,13	1,48	1,18	6,88	0,23	47,84	0,05	0,61	0,10	0,02	41,19	0,42	223,58
M750	0,12	2,78	1,89	10,39	0,39	48,43	0,1	0,91	0,4	0,02	34,15	0,61	146,38
M850	0,1	2,53	1,59	12,57	0,31	52,7	0,07	0,81	0,12	0,01	28,83	0,67	136,58
M950	0,08	3,04	1,58	12,58	0,29	59,57	0,09	0,94	0,13	0,01	21,29	0,59	154,01
M1050	0,07	3,41	1,62	12,51	0,27	64,89	0,08	1,02	0,14	0,01	15,56	0,54	168,08
NHL-5	0,12	2,68	3,1	9,51	0,98	57,1	0,22	1,76	1,62	0,04	22,72	0,51	171,20
WLB*	0,36	1,5	8,23	24,4	1,05	54,1	0,48	4,33	3,94	1,43		1,43	62,94
PL-F*	0,24	1,43	6,36	28,07	1,46	47,95	0,56	2,33	0,57	1,77	10,27	1,75	52,37

* Değerler [16] kaynağından alınmıştır.

3.3. Harçlarda Yapılan Deney Sonuçları (Experimental Results of Mortars)

Harçlar sabit kıvam (Y14,5) ve sabit su/bağlayıcı oranı (SS) olacak şekilde iki grup olarak üretilmiştir (Tablo 3). M750, M850 ve NHL 5'in su ile hidratasyonu sırasında ısimma gözlenmemiştir. M950 ve M1050 kodlu bağlayıcıların su ile hidratasyonu sırasında ısimma (ekzotermik reaksiyon) gözlenmiştir. Deney sonuçları aşağıda verilmiştir.

3.3.1. Harçların mekanik özellikleri (Mechanical properties of mortars)

Sabit kıvamda hazırlanan harçlarda karışım suyu oranı belirlenirken BS EN 1015-3:1999 [27] standartlarındaki yayılma tablosu deneyinde 145 mm değerini sağlayan su oranı kabul edilmiştir. Üretilen tüm harçlar plastik kıvamda olacak şekilde hazırlanmıştır ve Y14,5 olarak kodlanmıştır. Üretilen harçların basınç dayanımları Tablo 8'de verilmiştir. M850/Y14,5 ve M950/Y14,5 harçlarının basınç dayanımları NHL 5/Y14,5 ile yakın değerlerdedir. Ancak basınç dayanımı gelişimine bakıldığında NHL 5/Y14,5 harcından farklı olarak diğer sabit kıvamda hazırlanan harçlarda ilk 28 günde hızlı bir artış görülmektedir.

M750/Y14,5 ve M750/SS kodlu harçlarda 91. günden sonra basınç dayanımı kaybı olduğu görülmektedir. Hughes vd. [20] Avrupa çimento kayaları ile doğal çimento üretimi imkanlarını araştırdıkları pilot çalışmada da benzer dayanım kaybı yaşanmıştır. Bunun sebebinin serbest kireçin (kalsiyum hidroksit) zaman içinde uğradığı hacim artışı olabileceğiğini belirtilemiştir.

Sabit su/bağlayıcı oranı ile hazırlanan harçlarda su/bağlayıcı oranı 1/1 olarak kabul edilmiştir. TS EN 196-3 [36] standardına göre yapılan ön çalışmada M1050 kodlu bağlayıcının hidratasyon için daha çok suya ihtiyaç duyduğu anlaşılmıştır. Daha sonra yapılacak harçlarda 1050°C sıcaklıkta kalsine edilen bağlayıcıya göre belirlenen minimum su oranı dikkate alınarak su/bağlayıcı oranı 1/1 olarak belirlenmiştir. Üretilen harçların basınç dayanımları Tablo 9'de verilmiştir. NHL 5/SS kodlu örneklerde basınç dayanımı değerleri M750/SS ve M850/SS örnekleri arasındadır. M1050/SS kodlu örnekte 26. hafta basınç dayanımı değeri 18,68 N/mm² değerine ulaşmıştır.

Üretilen tüm harçların eğilme ve basınç dayanımı gelişim grafikleri Şekil 11'de verilmiştir. Buna göre, basınç dayanımı bağlayıcının kalsinasyon sıcaklığı arttıkça artmaktadır. NHL 5 ile hazırlanan sabit kıvamlı harçlarda özellikle 28. günden sonra dayanım artışının olduğu görülmektedir. Diğer bağlayıcılar ile hazırlanan harçlarda 28. günden

sonra dayanım gelişiminin yavaşladığı görülmektedir. M750 ve M850 kodlu bağlayıcılarla üretilen harçların basınç dayanımı gelişim grafikleri NHL 5 ile üretilen harçlara benzemektedir. M750/SS, M850/SS ve NHL5/SS kodlu harçların dayanım değerleri M750/Y14,5, M850/Y14,5 ve NHL5/Y14,5 kodlu harçlara oranla düşük çıkmıştır. Bunun nedeni sabit su/bağlayıcı oranı (SS) ile hazırlanan harçların, aynı bağlayıcılar ile sabit kıvamda hazırlanan (Y14,5) harçlara göre daha akışkan kıvamlı olmasıdır. Su/bağlayıcı oranı Y14,5 kodlu harçlarda sırasıyla 0,68, 0,77 ve 0,63 iken; SS kodlu harçlarda bu oran 1/1 olmuştur. M950/SS ve M1050/SS kodlu harçların dayanım değerleri M950/Y14,5 ve M1050/Y14,5 kodlu harçlara oranla yüksek çıkmıştır. Su/bağlayıcı oranı Y14,5 kodlu harçlarda sırasıyla 1,07 ve 1,12 iken; SS kodlu harçlarda bu oran 1/1 olmuştur. Azalan su oranı nedeniyle dayanım değerleri SS kodlu harçlarda Y14,5 kodlu harçlara oranla artmıştır.

3.3.2. Harçların fiziksel özellikleri (Physical properties of mortars)

Tüm harçlarda bağlayıcıların kalsinasyon sıcaklığı arttıkça hidratasyon için gereken su miktarı artmaktadır. Dolayısıyla M750/SS, M850/SS ve NHL 5/SS kodlu harçlar M950/SS ve M1050/SS kodlu harçlara göre daha akışkan kıvamlı olmuştur. Buna bağlı olarak harçlardaki bağlayıcıların kalsinasyon sıcaklığı arttıkça boşluk oranı azalırken taze birim hacim değeri artmıştır. M750/SS kodlu harçlarda 7 günlük örnekler suda parçalanmıştır (Şekil 12). Tüm fiziksel özellik deney sonuçlarına göre NHL 5 ile üretilen harçlar M850 bağlayıcısı ile hazırlanan harçlara benzerlik göstermektedir. Birim hacim ağırlık, görünür porozite ve ağırlıkça su emme özellikleri karşılaştırma grafikleri Şekil 13'te verilmiştir.

4. Simgeler (Symbols)

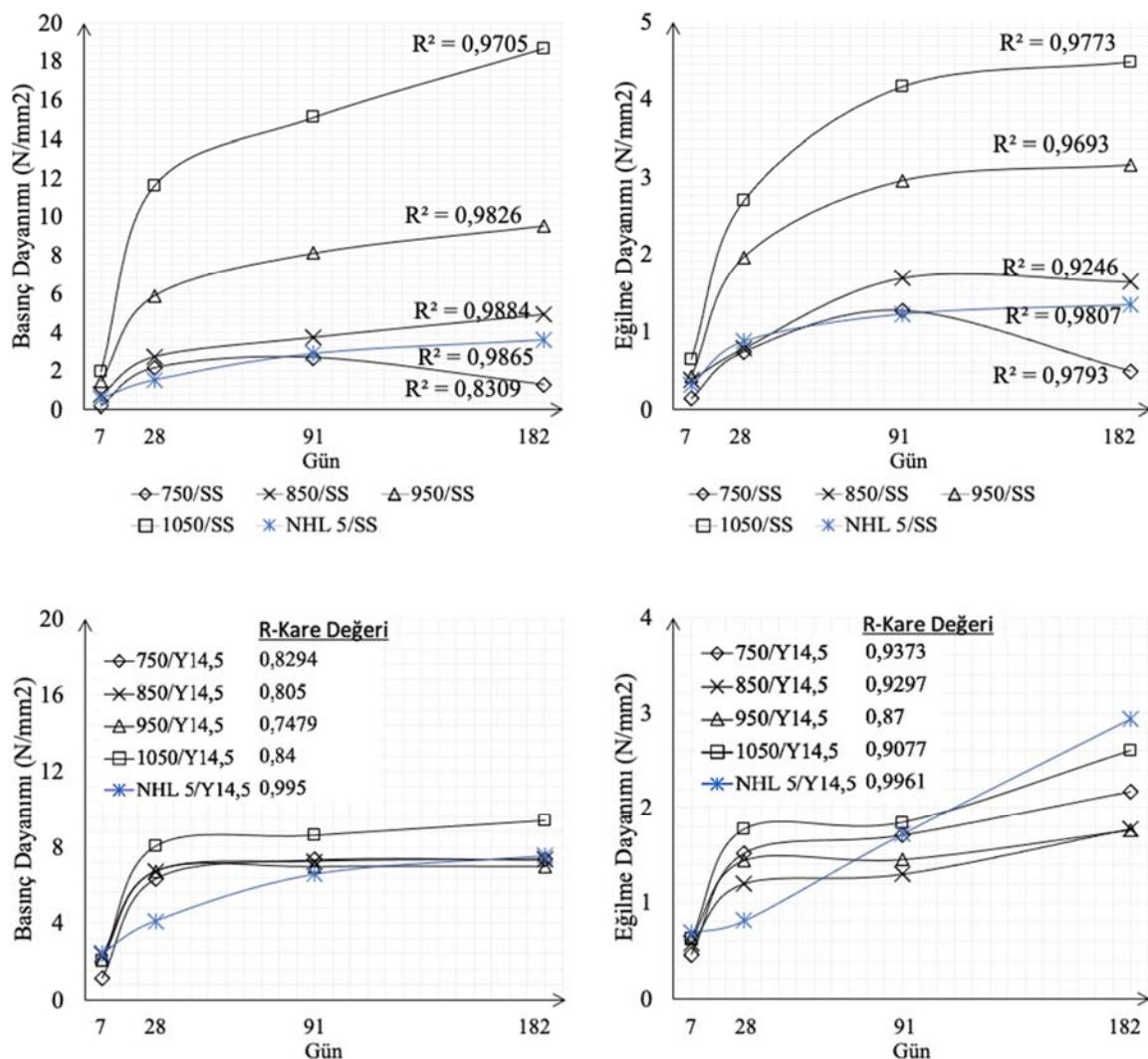
CI	: Çimentolaşma indeksi
gr	: Gram
kg	: Kilogram
LOI	: Kızdırma kaybı
LSF	: Kireç doygunluk faktörü
lt	: Litre
min	: Dakika
mm	: Milimetre
N	: Kılcallık katsayısı
°C	: Santigrat derece
R _c	: Basınç dayanımı
R _f	: Eğilme dayanımı
S _h	: Görünür Porozite
S _k	: Ağırlıkça su emme

Tablo 8. Sabit kıvamda hazırlanan harçlarda basınç dayanım değerleri.
(The results of compressive strength of mortars with constant consistency)

Numune yaşı	Basınç dayanımı (N/mm ²)				
	M750/Y14,5	M850/Y14,5	M950/Y14,5	M1050/Y14,5	NHL 5/Y14,5
7 gün	1,17	2,36	2,1	2,03	2,4
28 gün	6,33	6,71	6,7	8,03	4,1
91 gün	7,32	7,24	6,94	8,61	6,57
26 hafta	7,18	7,35	7,76	9,39	7,54

Tablo 9. Sabit su/bağlayıcı oranı ile hazırlanan harçlarda basınç dayanım değerleri
(The results of compressive strength of mortars with constant water/binder ratio)

Numune yaşı	Basınç dayanımı (N/mm ²)				
	750/SS	850/SS	950/SS	1050/SS	NHL 5/SS
7 gün	0,21	0,78	1,47	1,96	0,60
28 gün	2,15	2,73	5,90	11,59	1,54
91 gün	2,69	3,74	8,13	15,11	2,89
26 hafta	1,30	4,92	9,55	18,68	3,58



Şekil 11. Harçların dayanım gelişimi grafikleri. (Strength development graphs of mortars)

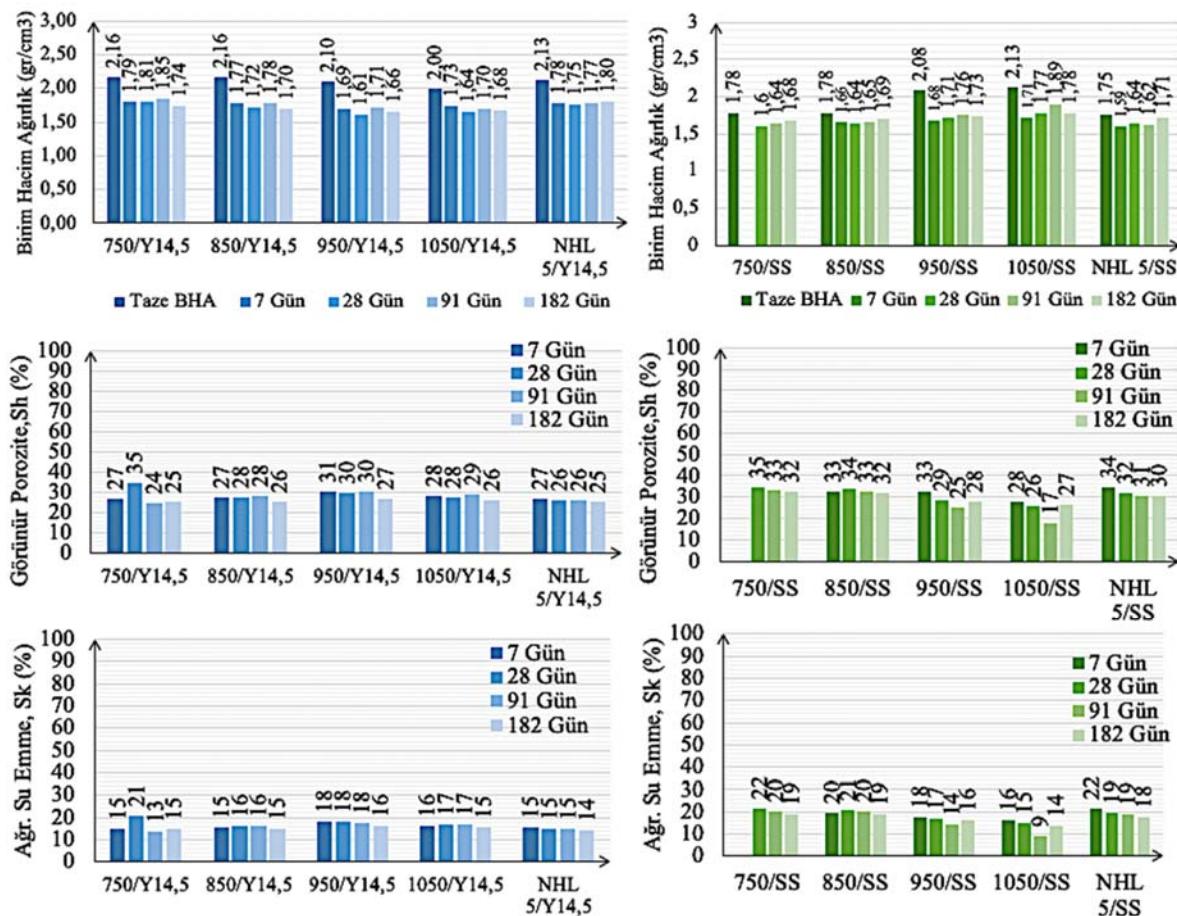


Şekil 12. 7 günlük 750/SS harçının suda dağılması. (The disintegration of 750/SS mortar at the age of 7 days in water)

V	: Ultrases geçiş hızı
μ	: Su buharı geçirgenlik direnç faktörü
μ_m	: Mikrometre
ρ_b	: Birim hacim ağırlık
ρ_r	: Özgül ağırlık
ρ_t	: Taze birim hacim ağırlık

5. Sonuçlar (Conclusions)

Ülkemizde henüz üretimi yapılmayan doğal hidrolik bağlayıcılar ithal edilerek özellikle restorasyon ve koruma işlerinde kullanılmaktadır. Bu çalışmada ülkemiz ham madde kaynakları ile doğal hidrolik bağlayıcı üretimi imkanları araştırılmıştır. Bu bağlamda Mersin



Şekil 13. Harçların birim hacim ağırlık, görünür porozite ve ağırlıkça su emme değerleri
(Apperant density, open porosity and water absorption by weight of mortars).

yöresinden alınan %90 kalsit, <%5 kil ve %5-10 kuvars içeren az silikatlı biyomikritik kireçtaşısı ile laboratuvar ölçünginde doğal hidrolik bağlayıcı üretimi yapılmıştır. Hammadde özellikleri ortaya koymulduktan sonra 750°C, 850°C, 950°C ve 1050°C sıcaklıklarda kalsine edilmiştir. Üretilen bağlayıcılar ile birlikte ticari ürün olan kuvvetli doğal hidrolik kireç (NHL 5) kullanılarak sabit kıvamlı ve sabit su oranlı dökümler yapılmış ve sonuçlar karşılaştırmalı olarak verilmiştir. M850 kodlu bağlayıcı ve ticari ürün olan NHL 5 kodlu kuvvetli hidrolik kireç ile hazırlanan harçların benzer fiziksel ve mekanik özellikler taşıdığı belirlenmiştir. M950 ve M1050 kodlu bağlayıcıların eğilme ve basınç dayanımı M850 kodlu bağlayıcıya oranla daha yüksekken, su emmesi ve görünür porozitesi daha düşüktür. M950 kodlu bağlayıcının su ile karıştırılması sırasında harçın hafif ısladığı ancak M1050 kodlu bağlayıcının su ile karıştırılması sırasında yüksek ısı oluştuğu (ekzotermik reaksiyon) gözlenmiştir. Bu durumun bu bağlayıcıların şantiye uygulamalarında zorluk yaratacağı düşünülmektedir. M750 kodlu bağlayıcı ile üretilen harçlarda 91. günden sonra basınç ve eğilme dayanımında azalma tespit edilmiştir. Bu durumun harç içerisindeki serbest kireçin (kalsiyum hidroksit) zamanla uğradığı hacim artmasına bağlı olduğu düşünülmektedir.

Sonuç olarak; ülkemizde yaygın bulunan biyomikritik kireçtaşısı ile doğal hidrolik bağlayıcı üretilmiştir. Yüksek maliyetler ile ithal edilmiş özellikle koruma ve onarım işlerinde kullanılan doğal hidrolik kirece alternatif, yerli ve daha sürdürülebilir bir bağlayıcı üretimi sağlanabilir. M850 kodlu bağlayıcının hem tarihi yapılarda onarım ve

koruması içinde hem de çağdaş yapılarda iç ve dış sıvalarda bağlayıcı olarak kullanılabileceği düşünülmektedir. Tarihi yapılarda ve çağdaş yapılarda kullanımı ön görülen doğal hidrolik bağlayıcı ve ticari alternatifinin durabilite özelliklerinin belirlenmesi önerilmektedir.

Teşekkür (Acknowledgement)

Bu çalışma İstanbul Teknik Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimince Genel Araştırma Projesi kapsamında MGA-2021-43094 numaralı projeye desteklenmiştir.

Bu çalışmada İTÜ Mimarlık Fakültesi Yapı Malzemesi Laboratuvarında yapılan tüm deneylerde özveriyle yardımcı olan Teknisyen İbrahim ÖZTÜRK'e teşekkür ederiz.

Kaynaklar (References)

1. Özgünler M., Özgünler Acun S., A Research on Karamursel Region Volcanic Tuff as a Pozzolanic Additive in Repair Mortars Used for Historical Buildings, Scientific Research and Essays, Vol.6(3), 641-647, 2011.
2. TS 25, Doğal puzolan (tras)-Çimento ve betonda kullanılan-Tarifler, gerekler ve uygunluk kriterleri, 2008.
3. Erdogan S. T., Erdogan T.Y., Bağlayıcı malzemelerin ve betonun onbin yıllık tarihi, Ankara, 2007.
4. Edison L. L., Perspectives: The Reintroduction of Natural Cement, Journal of ASTM International, 4, 8, 2007.
5. Weber J., Gadermayr N., Bayer K., Hughes D., Kozlowski R., Stillhammerova M., Ullrich D., Vyskocilova R., Roman Cement

- Mortars in Europe's Architectural Heritage of the 19th Century, Journal of ASTM International, 4, 8, 2007.
6. Strother P D., Manufacture of Portland Cement, Lea's Chemistry of Cement and Concrete (Fifth Edition), Butterworth-Heinemann, Editor(s): Peter C. Hewlett, Martin Liska, 31-56, 2019.
 7. Hughes D., Swann S., Gardner A., Roman Cement Part One: Its Origins and Properties, Journal of Architectural Conservation, 13 (1), 21-36, 2007.
 8. Livesey P., The Rise, Fall And Revival of Natural Cements in The Developing Pattern Of Binders, Institute of Concrete Technology Year Book 2013-14, The Concrete Society, UK, 2015.
 9. Baturayoglu Yoney N., 'Roma Çimentosu' Tarihçesi, Özellikleri ve Onarımı, Restorasyon ve Konservasyon Çalışmaları Dergisi, (10), 53-66, 2013.
 10. TS EN 459-1, Yapı kireci - Bölüm 1: Tanımlar, özellikler ve uygunluk kriterleri, 2015.
 11. ROCARE Standart For The Classification of Roman Cement, 2008.
 12. BS EN 197-1:2011, Cement - Composition, specifications and conformity criteria for common cements, 2019.
 13. Echel E.C., Cements, limes, and plasters: their materials, manufacture, and properties, Great Britain, 2005.
 14. Kozlovcev P., Prikryl R., Compositional characteristics and experimental burning of selected lower palaeozoic limestones from the prague basin (barrandian area, czech republic) suitable for the production of natural hydraulic lime. Bulletin of Engineering Geology and the Environment, 76 (1), 21-37, 2017.
 15. Válek J., Halem E., Viani A., Pérez-Estébanez M., Ševčík R., Šašek P., Determination of optimal burning temperature ranges for production of natural hydraulic limes, Construction and Building Materials, Volume 66, 771-780, 2014.
 16. Hughes D. C., Jaglin D., Kozlowski R., Mucha D., Roman cements - Belite cements calcined at low temperature, Cement and Concrete Research 39, 77-89, 2009.
 17. Roy D. M., Instructional Modules in Cement Science, Journal of Materials Education, 1985.
 18. Kozlowski R., Hughes D., Weber J., Roman Cements: Key Materials of the Built Heritage of the 19th Century, Materials, Technologies and Practice in Historic Heritage Structures Chapter 14, 259-277, 2010.
 19. Gurtner C., Hilbert G., Hughes D., Kozlowski R., Weber J., Manual on best practice in the application of Roman cements: Roman cement, past and present Conservation theory and practice VERSION 1, EU-PROJECT No. 226898, ROCARE FP7-ENV-2008-1, 2008.
 20. Hughes D.C., Sugden D.B., Jaglin D., Mucha D., Calcination of Roman cement: A pilot study using cement-stones from Whitby, Construction and Building Materials, Volume 22, Issue 7, 1446-1455, 2008.
 21. Hughes D. C., Jaglin D., Kozlowski R., Mayr N., Mucha D., and Weber J., Calcination of Marls to Produce Roman Cement, Journal of ASTM International, Vol. 4, No. 1, 2007.
 22. Korkmaz S., Gedik A., Mut - Ermenek - Silifke (Konya - Mersin) havzasında ana kaya fasyesi ve petrol oluşumunun organik jeokimyasal yönlerinde incelemesi, 1990.
 23. Gedik A., Birgili Ş., Yilmaz I., Yoldaş R., Mut-Ermenek-Silifke yöresinin jeolojisi ve petrol olanakları, Ankara, 1979.
 24. BS EN 459-2:2021, Building lime. Test methods, 2021.
 25. BS EN 196-1:2016, Methods of testing cement Part 1: Determination of strength, 2016.
 26. BS EN 1015-6:1999, Methods of test for mortar for masonry-Part 6: Determination of bulk density of fresh mortar, 1999.
 27. BS EN 1015-3:1999 Methods of test for mortar for masonry-Part 3: Determination of consistence of fresh mortar (by flow table), 1999.
 28. Gür D., Özgüler Acun S., A Comparative Study on the Influence of Mineral Additives to the Physicomechanical Properties of NHL Mortars Cured in Water, Gazi Science Journal, 34 (3), 611-628, 2021.
 29. BS EN 1936:2006, Natural stone test methods. Determination of real density and apparent density, and of total and open porosity, 2007.
 30. BS EN 772-11:2011, Methods of test for masonry units. Determination of water absorption of aggregate concrete, autoclaved aerated concrete, manufactured stone and natural stone masonry units due to capillary action and the initial rate of water absorption of clay masonry units, 2011.
 31. BS EN ISO 12572:2016, Hygrothermal performance of building materials and products. Determination of water vapour transmission properties. Cup method, 2016.
 32. TS EN 196-6, Çimento deney yöntemleri - Bölüm 6: İncelik tayini, 2020.
 33. BS EN 14579:2004, Natural stone test methods. Determination of sound speed propagation, 2005.
 34. Sezer G. İ., Kalker ve Klinker Özelliklerinin Kalkerli Çimento Özelliklerine Etkisi, Doktora Tezi, Ege Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İzmir, 2007.
 35. Tosun K., Felekoğlu B., Baradan B., Altun İ.A., Portland Kalkerli Çimento Bölüm I - Çimentoların Hazırlanması, İMO Teknik Dergi, 4717-4736, 2009.
 36. TS EN 196-3, Çimento deney yöntemleri - Bölüm 3: Priz süreleri ve genleşme tayini, 2017.

