



Characterization of the grout produced from argillaceous limestone for the consolidation of historic buildings

Didem Oktay¹, Mehmet Uğuryol², M. Buğra Güner³, A. Binnaz Hazar Yoruç³, Nabi Yüzer¹

¹Department of Civil Engineering, Yildiz Technical University, Istanbul, 34220, Turkey

²Department of Conservation and Restoration of Cultural Property, Yildiz Technical University, Istanbul, 34349, Turkey

³Department of Metallurgical and Materials Engineering, Yildiz Technical University, Istanbul, 34220, Turkey

Highlights:

- Determination of calcination conditions to achieve required hydraulic properties and mineral composition.
- Grinding before and after calcination.
- Determination of proper grout mixing procedure to achieve desired fluidity, volume stability and penetration characteristics.

Keywords:

- Natural hydraulic lime
- Injection grout
- Calcination
- Argillaceous limestone
- Nano lime

Article Info:

Research Article
Received: 08.10.2018
Accepted: 01.02.2020

DOI:

10.17341/gazimmfd.468457

Acknowledgement:

We would like to thank TÜBİTAK for supporting our research project (No. 114M256), Bartın Çimento A.Ş. and Özcan Akarsu (Business Group Manager) for providing argillaceous limestone.

Correspondence:

Author: Mehmet Uğuryol
e-mail: uguryol@yahoo.com
phone: +90 212 383 2680

Graphical/Tabular Abstract

In this study, a nano-sized hydraulic injection material produced by calcination of an argillaceous limestone containing 70% calcium carbonate was characterized. The experiments showed that the obtained injection material can be used in the injection process for the consolidation of historic buildings.

Table A. Phase analyzes obtained using XRD spectra of the samples produced with different calcination temperatures and cooling rates.

| Mineral Name | Chemical Composition | Weight Percent | | | |
|------------------------------|--|----------------|---------------|--------------|---------------|
| | | 950°C | 950°C | 1100°C | 1100°C |
| | | Slow Cooling | Rapid Cooling | Slow Cooling | Rapid Cooling |
| Lime | CaO | 15 | 38 | 10 | 16 |
| Portlandite | Ca(OH) ₂ | 6 | - | 7 | 8 |
| Gehlenite | 2CaO.Al ₂ O ₃ .SiO ₂ | 9 | - | 6 | 4 |
| Grossular | 3CaO.Al ₂ O ₃ .3SiO ₂ | 23 | - | 7 | - |
| Andradite | 3CaO.Fe ₂ O ₃ .3SiO ₂ | 4 | - | - | - |
| Dicalcium Silicate Dihydrate | 2CaO.SiO ₂ .2H ₂ O | 31 | - | - | - |
| Larnite | 2CaO.SiO ₂ | - | - | 70 | 49 |
| Vesuvianite | Ca ₁₀ (Mg, Fe) ₂ Al ₄ (SiO ₄) ₅ (Si ₂ O ₇) ₂ (OH) ₄ - | - | 58 | - | - |
| Amorphous Content (%) | | 14 | 22 | 23 | 18 |

Purpose: The aim of this study is to produce a nano-sized hydraulic injection material for the consolidation of historic buildings from natural hydraulic lime obtained by calcination of an argillaceous limestone.

Theory and Methods:

Natural hydraulic lime samples were produced by calcining the raw material at 950°C and 1100°C. The mineral and chemical composition, cementation and hydraulic index values of the calcined samples were determined by XRD and XRF analyses. The sample calcined at 1100°C was found suitable for injection material production and subjected to mechanical grinding. For comparison, the cementation and hydraulic index values of the sample and of a commercial injection material commonly used were calculated by means of XRF analysis, and their grain sizes were determined by DLS analysis. Various grouts were produced using different water/binder and chemical admixture ratios in order to investigate the availability of the sample in the injection process. Fluidity, volume stability and penetration properties of the produced grouts were evaluated by Marsh Funnel, Flow Cone, bleeding, and sand column tests. In addition, bending and compression tests were performed on the 28th and 90th days to compare the mechanical properties of the hardened grouts.

Results:

The comparison between the ground sample and the commercial product revealed that the grain size of the ground sample is smaller than that of the commercial product and is in the nanometer range, and cementation and hydraulic index values of the sample are higher than that of the commercial product. The obtained injection material provides the limit requirements of Marsh Funnel, Flow Cone, bleeding, and sand column tests when water/binder ratio, super plasticizer amount and mixing procedure determined by preliminary tests are used. Moreover, flexural and compressive strength of the new injection material at 90 days were higher than that of the commercial product.

Conclusion:

Argillaceous limestone sample calcined at 1100°C and cooled slowly showed appropriate hydraulic properties for injection material production. After grinding the sample, the measurements revealed that it has a more homogeneous and smaller grain size (416 nm mean) distribution, and higher hydraulic properties than the commercial injection material commonly used in restoration works. Grouts produced with the ground sample provides the limit values required for fluidity, volume stability and penetration. In conclusion, a hydraulic injection material with nanoscale grains has been produced which can be an alternative to existing commercial materials for the consolidation of historic buildings.



Tarihi binaların sağlamlaştırılması için killi kireçtaşından üretilen enjeksiyon malzemesinin karakterizasyonu

Didem Oktay¹, Mehmet Uğuryol², M. Buğra Güner³, A. Binnaz Hazar Yoruç³, Nabi Yüzer¹

¹Yıldız Teknik Üniversitesi, İnşaat Fakültesi, İnşaat Mühendisliği Bölümü, 34220, Esenler, İstanbul, Türkiye

²Yıldız Teknik Üniversitesi, Mimarlık Fakültesi, Kültür Varlıklarını Koruma ve Onarım Bölümü, 34349, Beşiktaş, İstanbul, Türkiye

³Yıldız Teknik Üniversitesi, Kimya-Metalurji Fakültesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü, 34220, Esenler, İstanbul, Türkiye

Ö N E Ç İ K A N L A R

- Gereken hidrolik özelliklerin ve mineral içeriğinin elde edilmesi için kalsinasyon koşullarının belirlenmesi
- Kalsinasyon öncesinde ve sonrasında öğütme
- İstenen akışkanlık, hacim sabitliği ve penetrasyon özelliklerini elde etmek için uygun karıştırma prosedürünün belirlenmesi

Makale Bilgileri

Araştırma Makalesi

Geliş: 08.10.2018

Kabul: 01.02.2020

DOI:

10.17341/gazimmfd.468457

Anahtar Kelimeler:

Doğal hidrolik kireç,
enjeksiyon malzemesi,
kalsinasyon,
killi kireçtaşı,
nano kireç

ÖZET

Bu çalışma kapsamında öncelikle %70 oranında kalsiyum karbonat içeren killi kireçtaşının 950°C ve 1100°C sıcaklıklarda kalsinasyonu ile doğal hidrolik kireç üretilmiştir. Üretilen numunelerin mineralojik ve kimyasal bileşimleri ile bağlayıcılık ve hidrolik indeks değerlerinin XRD ve XRF analizleriyle belirlenmesi neticesinde 1100°C sıcaklıkta kalsine edilen numunenin enjeksiyon malzemesi üretimi için uygun olduğu kanısına varılmıştır. Mekanik öğütmeye tabi tutulan bu numune ve yaygın olarak kullanılan bir ticari enjeksiyon malzemesinin DLS analizi vasıtası ile belirlenen tane boyutları ile bağlayıcılık ve hidrolik indeks değerleri karşılaştırılmıştır. Böylece öğütülen numunenin tane boyutunun ticari üründen daha küçük ve nanometre mertebesinde olduğu, bağlayıcılık ve hidrolik indeks değerlerinin ise ticari ürüne göre daha yüksek olduğu belirlenmiştir. Öğütülen numuneye farklı oranlarda su ve kimyasal katkı ilave edilerek şerbetler üretilmiş; şerbetlerin akışkanlık, hacim sabitliği ve penetrasyon özellikleri Marsh Hunisi, Akış Konisi, terleme ve kum kolonu testleriyle değerlendirilmiştir. Ayrıca, sertleşmiş haldeki şerbetlerin 28. ve 90. günlerdeki eğilme ve basınç dayanımı belirlenmiştir. Böylelikle elde edilen enjeksiyon malzemesinin; belirlenen su/bağlayıcı oranı, kimyasal katkı miktarı ve karıştırma prosedürü kullanıldığında Marsh Hunisi, Akış Konisi, terleme ve kum kolonu testlerindeki sınır şartları sağladığı, 90. günde ölçülen eğilme ve basınç dayanımının ticari ürüne kıyasla daha yüksek olduğu, dolayısıyla tarihi binaların sağlamlaştırılması için kullanılan mevcut ticari ürünlere alternatif olabileceği anlaşılmıştır.

Characterization of the grout produced from argillaceous limestone for the consolidation of historic buildings

H I G H L I G H T S

- Determination of calcination conditions to achieve required hydraulic properties and mineral composition
- Grinding before and after calcination
- Determination of proper grout mixing procedure to achieve desired fluidity, volume stability and penetration characteristics

Article Info

Research Article

Received: 08.10.2018

Accepted: 01.02.2020

DOI:

10.17341/gazimmfd.468457

Keywords:

Natural hydraulic lime,
injection grout,
calcination,
argillaceous limestone,
nano lime

ABSTRACT

In this study, firstly, natural hydraulic lime was produced by calcining an argillaceous limestone containing 70% calcium carbonate at 950°C and 1100°C. The sample calcined at 1100°C was subjected to mechanical grinding since it was found suitable for injection grout production according to its mineralogical and chemical composition and its cementation and hydraulic index values obtained by XRD and XRF analyses. Grain sizes of the ground sample and a common commercial grout material were determined by DLS analysis. The comparison following XRF and DLS analyses revealed that the ground sample has smaller grains in the nanometer range and higher cementation and hydraulic index values than the commercial product. Various grouts were prepared with the addition of water and chemical admixture to the ground sample in different ratios. Fluidity, volume stability and penetration properties of the grouts were evaluated according to Marsh Funnel, Flow Cone, bleeding, and sand column tests, respectively. The limit requirements of these tests were achieved with the selected water to binder ratio, chemical admixture amount and mixing procedure. Moreover, bending and compression tests were performed on the hardened grouts on the 28th and 90th days. The grout prepared with selected proportions and mixing procedure showed higher flexural and compressive strength on the 90th day than the commercial one. Based on these results, it has been concluded that the new grout can be an alternative to existing commercial products used for the consolidation of historic buildings.

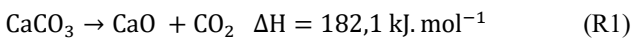
*Sorumlu Yazar/Corresponding Author: dyasar@yildiz.edu.tr, uguryol@yahoo.com, mbugraguner@gmail.com, binnaz0276@gmail.com, nabiyyuzer@gmail.com / Tel: +90 212 383 2680

1. GİRİŞ (INTRODUCTION)

Hasarlı tarihi yapılarda gerçekleştirilen restorasyon çalışmalarında onarım ve sağlamlaştırma amaçlı kullanılan enjeksiyon malzemelerinin fiziksel, kimyasal, mekanik ve mineralojik özellikleri bakımından özgül malzemeye uyum göstermesi, yan etkiler oluşturmaması ve makul bir büzülme oranı ile kısa sürede sertleşmesi gerekir. Bu gereksinimleri sağlamak için hidrolik özelliği olan kireç esaslı malzemeler tercih edilmektedir. Enjekte edilebilirlik, bu tür enjeksiyon malzemelerinin tasarımında dikkat edilmesi gereken çok önemli bir özelliktir. Enjeksiyon işleminin başarısında önemli etkisi olan bu özellik, malzemenin üretiminde kullanılan bağlayıcı ve agregaların inceliğine, su/bağlayıcı oranına ve katılara bağlı olarak değişmektedir [1, 2]. Enjeksiyon malzemesinin tasarımı yapılırken dikkat edilmesi gereken hususlardan bir diğeri ise onarılabilecek olan çatlağın genişliğidir. Tasarımı yapılacak olan enjeksiyon malzemesinin bileşenlerinin tane boyutları çatlak genişliğine göre seçilmelidir. Çatlak genişliğinin 0,1-0,2 mm altında olduğu durumlarda çok ince malzemelerin kullanılması gerekir [2, 3].

Kireç esaslı enjeksiyon malzemesinin tasarımında hidrolik özellik kazandıran bileşenler olarak hidrolik kireç, hava kireci (kalsiyum hidroksit ve kalsiyum oksit) ile puzolan ya da bunların belli oranda karışımları kullanılmaktadır. İçinde bir miktar hava kireci de içeren doğal hidrolik kireç ise tarihi binaların restorasyonunda geniş kullanım yeri bulan bir bağlayıcı olup, özgül malzemeye uyumlu ve yan etki teşkil etmeyen hidrolik özellikte enjeksiyon malzemesi üretimi için de elverişlidir.

20. yüzyılın başlarına kadar tarihi yapı harçlarında yaygın olarak kullanılan bağlayıcılardan biri olan doğal hidrolik kireç tek bir kayacın kalsinasyonu ile elde edilmektedir. Bu amaçla killi kireçtaşı, marn gibi kalsiyum karbonat (CaCO_3) ve kili bir arada barındıran ham maddelerin kalsinasyonu tercih edilmektedir. Bu kireçlere hidrolik özelliği, kilden gelen silisyum dioksit (SiO_2) başta olmak üzere alüminyum oksit (Al_2O_3) ve demir oksidin (Fe_2O_3) ham madde içerisindeki kalsiyum ile oluşturduğu kalsiyum silikat ve kalsiyum alüminat fazları kazandırmaktadır. Doğal hidrolik kireçte olması beklenen hidrolik özellikteki ana bileşen ise dikalsiyum silikat (C_2S) olup bunun yanında daha az miktarda trikalsiyum silikat (C_3S) da üretim safhasında ortaya çıkabilmektedir [4]. Ham maddenin ısı etkisi ile bozunmasıyla hidrolik özellikteki bu yeni fazların oluşturulması amacıyla uygulanan kalsinasyon işlemi endotermik bir reaksiyondur [5]. Killi kireçtaşının kalsinasyonu, temel olarak denklem (R1)'de verilen kalsiyum karbonatın kalsinasyonu ekseninde gerçekleşir.



Killi kireçtaşı içerisindeki silisyum dioksit ve kil minerallerinin varlığı kalsiyum karbonatın bozunma reaksiyonu üzerinde etkilidir ve koşullar uygun olduğunda

800°C'nin altında dikalsiyum silikat, 850°C'den itibaren trikalsiyum alüminat (C_3A) oluşabilir [6]. Keza yüksek oranda amorf silis içeren başka kireçtaşlarında da bu fazlar oluşabilmektedir. Örneğin Böke ve arkadaşları [7], diyatome içeren kireçtaşının 850°C'de 12 saat kalsinasyonu ile bağlayıcılık indeksi (cementation index) 1,2, hidrolik indeksi (hydraulic index) 0,5 olan hidrolik kireç üretmeyi başarmışlardır.

Bağlayıcılık ve hidrolik indeksleri, kirecin içerisindeki bileşiklerin tayin edilmesi yolu ile hidrolik özelliğinin değerlendirilmesi amacıyla Boynton [8] tarafından geliştirilen bağıntılardır. Bağlayıcılık indeksi, kalsine edilecek ham maddeden üretilecek kirecin hidrolik özelliğinin tahmin edilmesi için de kullanılmaktadır. Ham maddeye ait oksit değerlerinin Eş. 1'de yerine koyulması ile bağlayıcılık indeksi hesaplanabildiği gibi, kalsinasyon sonucu elde edilen kirecin oksit değerleri kullanılarak bağlayıcılık indeksi ve Eş. 2'ye göre hidrolik indeksi hesaplanabilir. Kirecin bağlayıcılık indeksine ve hidrolik indekse göre sınıfları Tablo 1'de verilmiştir.

$$\text{Bağlayıcılık İndeksi} = \frac{[(2,8 \times \% \text{SiO}_2) + (1,1 \times \% \text{Al}_2\text{O}_3) + (0,7 \times \% \text{Fe}_2\text{O}_3)]}{(\% \text{CaO} + 1,4 \times \% \text{MgO})} \quad (1)$$

$$\text{Hidrolik İndeks} = \frac{(\% \text{SiO}_2 + \% \text{Al}_2\text{O}_3 + \% \text{Fe}_2\text{O}_3)}{(\% \text{CaO} + \% \text{MgO})} \quad (2)$$

Tablo 1. Kirecin bağlayıcılık indeksine ve hidrolik indekse göre sınıflandırılması [8] (Classification of lime according to cementation index and hydraulic index [8])

| Kireç Tanımı | Bağlayıcılık İndeksi | Hidrolik İndeks |
|------------------------|----------------------|-----------------|
| Zayıf hidrolik | 0,3-0,5 | 0,1-0,2 |
| Orta derecede hidrolik | 0,5-0,7 | 0,2-0,4 |
| Kuvvetli hidrolik | 0,7-1,1 | > 0,4 |

Türkiye'nin 10 farklı bölgesinden temin edilen kireçtaşlarının kalsinasyon kinetiğinin incelendiği Ar ve Doğu'nun çalışmasında [9], farklı oranlarda kalsiyum oksit (CaO) ve silisyum dioksit (SiO_2) içeriğine sahip olan kireçtaşı numunelerinin neredeyse tümünde kalsinasyon reaksiyonunun 620°C civarında başlayıp yaklaşık 820°C'de tamamlandığı, ancak numune miktarı fazlaştıkça reaksiyonun tamamlanması için gereken sıcaklığın daha da arttığı (870°C) sonucuna ulaşılmıştır. Çalışmanın uç örneklerini Dikmen (%52,8 CaO + %1,7 SiO_2 , kızdırma kaybı: %43,3, bağlayıcılık indeksi: 0,09) ve Köserelik (%44 CaO + %19,3 SiO_2 , kızdırma kaybı: %34,2, bağlayıcılık indeksi: 1,21) yöresinden temin edilen kireçtaşları oluşturmaktadır [9].

Valek ve arkadaşları ise gerçekleştirdikleri çalışmada [4], ağırlıkça %40 oranında dikalsiyum silikat içeren doğal hidrolik kireç üretimi için, kalker oranı %85 ve bağlayıcılık indeksi 0,5 olan marnın optimum kalsinasyon sıcaklığını

1000-1100°C olarak belirlemişlerdir. Yine aynı çalışmada, düşük kalsinasyon sıcaklıklarında amorf faz oluşumunun arttığı, yüksek sıcaklıklarda ise azaldığı ve kuvvetli hidrolik özellikte kireç üretiminin mümkün olduğu ortaya koyulmuştur. Öte yandan, kalsinasyon sıcaklığının tane boyutuna etkisinin incelendiği Zhu ve arkadaşlarının çalışmasında [10], nano kalsiyum karbonat 4 saat süre ile 750°C'de kalsine edildiğinde üretilen kirecin tane boyutunun kalsiyum karbonata göre %64 arttığı, yine 4 saat süre ile 900°C'de kalsinasyon yapıldığında bu oranın %105 olduğu gözlemlenmiştir.

Bu çalışma kapsamında, %70 oranında kalsiyum karbonat içeren killi kireçtaşının kalsinasyonu ile elde edilen doğal hidrolik kireçten nano boyutta enjeksiyon malzemesi üretimi amaçlanmıştır. Daha önce gerçekleştirilen çalışmalar dikkate alındığında, kuvvetli hidrolik özellik gösteren bir enjeksiyon malzemesi üretimi için 900°C'nin üzerinde sıcaklıklarda kalsinasyonun gerektiği öngörülmüştür. Bununla birlikte, yüksek sıcaklıklarda kalsinasyonun nihai ürün olan enjeksiyon malzemesinin enjekte edilebilirliğini olumsuz etkileyebilecek şekilde tane boyutunda artışa neden olacağı düşünülmüştür. Bu nedenle deneysel çalışmalar sırasında tane boyutunu küçültmek adına mekanik öğütme yapılmıştır. Elde edilen malzemenin enjekte edilebilirliğini araştırmak için akışkanlık, hacim sabitliği ve penetrasyon özellikleri incelenmiş, ayrıca malzemenin sertleşmesi sonrasında eğilme ve basınç dayanımı belirlenmiştir.

2. DENEYSEL METOT (EXPERIMENTAL METHOD)

2.1. Ham Madde (Raw Material)

Doğal hidrolik kireç üretiminde kullanılan ve Bartın bölgesinden temin edilen killi kireçtaşı numunesi (Şekil 1) yaklaşık %70 kalsiyum karbonat içermektedir. Mekanik

olarak 400 µm altına bilyalı değirmende öğütülen malzemenin kimyasal bileşimi XRF (X-Işını Floresans Spektrometresi) analizi ile belirlenmiştir. Ayrıca, killi kireçtaşı numunesinin ısıl davranışı, TA Instruments marka SDT Q600 model DSC/TGA (Diferansiyel Taramalı Kalorimetre/Termogravimetric Analiz) cihazında, 6 mg numune ile 25-1000°C sıcaklık aralığında, 10°C/dakika ısıtma hızı ile gerçekleştirilen termogravimetric analiz ile incelenmiştir.

2.2. Hidrolik Kireç Üretimi İçin Kalsinasyon Koşullarının Belirlenmesi ve Ticari Ürün ile Karşılaştırma (Determination of Calcination Conditions for Hydraulic Lime Production and Comparison with Commercial Product)

Ham maddenin kalsinasyon sıcaklığı, süresi ve kalsinasyon sonrası soğutma hızı üretilen hidrolik kirecin bağlayıcılık özelliği üzerinde belirleyicidir. Bu çalışmada, kalsinasyon sıcaklığının ve soğutma koşullarının değişken parametreler olarak ele alındığı 4 farklı koşulda kalsinasyon işlemi gerçekleştirilmiştir (Tablo 2). Deneylerde kullanılacak kalsinasyon sıcaklıkları, literatürdeki çalışmalardan hareketle [4, 7, 9], fırın içerisinde karbonatlı bileşiklerin bozunmasına ve hidrolik özellik sağlayan bileşiklerin oluşmasına olanak sağlamak üzere 950°C ve 1100°C olarak belirlenmiştir. Kalsinasyon süresini belirlemek için ise ön deneyler yapılarak numuneler farklı sıcaklıklarda fırınlanmıştır. Ön deneyler kapsamında 750°C'nin üzerindeki sıcaklıklarda 2, 3 ve 4 saat süreyle yapılan kalsinasyon sonucunda meydana gelen ağırlık kayıpları birbirine yakın olduğundan, enerji maliyetini düşük tutmak için 2 saat kalsinasyon süresine karar verilmiştir. 950°C ve 1100°C'de 2 saat kalsine edilen numuneler iki gruba ayrılmıştır. İlk gruptaki numuneler kalsinasyon süresi sonunda fırın içerisinde dengeli soğumaya bırakılmış ve bu soğuma rejimi "yavaş soğutma" olarak adlandırılmıştır.



Şekil 1. Ham maddenin (a) temin edildiği ocak (b) öğütülmeden önceki hali (c) öğütülmüş hali
(a) The stone quarry from which the raw material is supplied (b) unground raw material (c) ground raw material)

Tablo 2. Kalsinasyon koşullarının belirlenmesine yönelik deneysel veriler
(Experimental data to determine calcination conditions)

| Koşul Numarası | Kalsinasyon Sıcaklığı (°C) | Kalsinasyon Süresi (saat) | Soğutma Hızı* |
|----------------|----------------------------|---------------------------|---------------|
| 1 | 950 | 2 | Yavaş |
| 2 | 950 | 2 | Hızlı |
| 3 | 1100 | 2 | Yavaş |
| 4 | 1100 | 2 | Hızlı |

*Yavaş soğutma, fırın içerisinde dengeli soğumayı, hızlı soğutma ise kalsinasyon süresi sonunda numunenin fırın dışına alınarak oda koşullarında soğutulmasını ifade etmektedir.

İkinci gruptaki numuneler ise kalsinasyon süresi sonunda fırından çıkarılarak oda sıcaklığında soğutulmuş ve bu rejim “hızlı soğutma” olarak adlandırılmıştır. Bu deneylere ait numaralandırma sistemi Tablo 2’de verilmiştir.

Kalsinasyon işlemi endüstriyel tip elektrikli fırında gerçekleştirilmiş olup, ısıtma hızı her deney için 10°C/dakika olacak şekilde sabit tutulmuştur. Kalsinasyon işlemi, bilyalı değirmen ile 400 µm altına öğütülmüş numunenin 40x58 cm ebatlarındaki tepsiye, birim alana 0,43 g/cm² öğütülmüş killi kireçtaşı gelecek şekilde, mümkün olduğunca üniform biçimde serilmesi ile gerçekleştirilmiştir.

Çalışmada karşılaştırma amaçlı kullanılan ticari ürün, ulusal ve küresel ölçekte restorasyon şantiyelerinde tercih edilen ürünler arasından, üreticileri tarafından beyan edilen tane boyutları dikkate alınarak seçilmiştir. Doğal hidrolik kireç esaslı ya da puzolanik kireç esaslı enjeksiyon harcı olarak adlandırılan bu ürünlerin beyan edilen tane boyutu 0,1 ila 30 µm aralığındadır. Seçilen ürün bunlar arasında en ince taneli olanıdır.

Kalsine edilen numunelerin ve seçilen ticari ürünün kimyasal bileşimi ThermoFisher Scientific markasının ARL 9900 modeli XRF cihazı ile, kalsine edilen numunelerin kristal yapısı ise PANalytical markasının X’Pert Pro modeli XRD (X-Işını Difraktometresi) cihazı ile tayin edilmiştir.

2.3. Hidrolik Kirecin Tane Boyutunun Küçültülmesi ve Ticari Ürün ile Karşılaştırma (Grain Size Reduction of Hydraulic Lime and Comparison with Commercial Product)

Kalsinasyon işlemi sonucunda elde edilen numuneler bilyalı değirmende nihai öğütmeye tabi tutulmuşlardır. Numunelerin ve ticari ürünün kuru haldeki boyut analizi TS EN 459-1’e [11] uygun biçimde elek analizi ile, nanometre mertebesindeki boyut analizi ise Microtrac markasının NANO-flex modeli DLS (Dinamik Işık Saçılımı) cihazı ile tayin edilmiştir.

2.4. Enjeksiyon Malzemesinin Hazırlanması (Preparation of the Grout)

Literatürde enjeksiyon şerbetlerinin üretim aşaması için standart bir yöntem bulunmamaktadır. Nano boyutlu hidrolik kireci su ile karıştırma yöntemini belirleyebilmek için öncelikle enjektörde edilebilirliği etkileyen parametreler olan karıştırma hızı ve süresi belirlenmiştir. Bunun için ilk olarak 800 rpm’de mekanik karıştırma yapılmıştır. Fakat bu yöntem ile hazırlanan enjeksiyon malzemesinde tanelerin topaklanma eğilimi gösterdiği ve homojen bir karışım elde edilemediği görülmüştür. Bu durumu engellemek için, literatürde yapılan çalışmalar esas alınarak [2, 12], ultrasonik homojenizatör ve mekanik karıştırıcı ile farklı oranlarda süper akışkanlaştırıcı kimyasal katkı ve farklı su/bağlayıcı oranları ile üretimler gerçekleştirilmiştir.

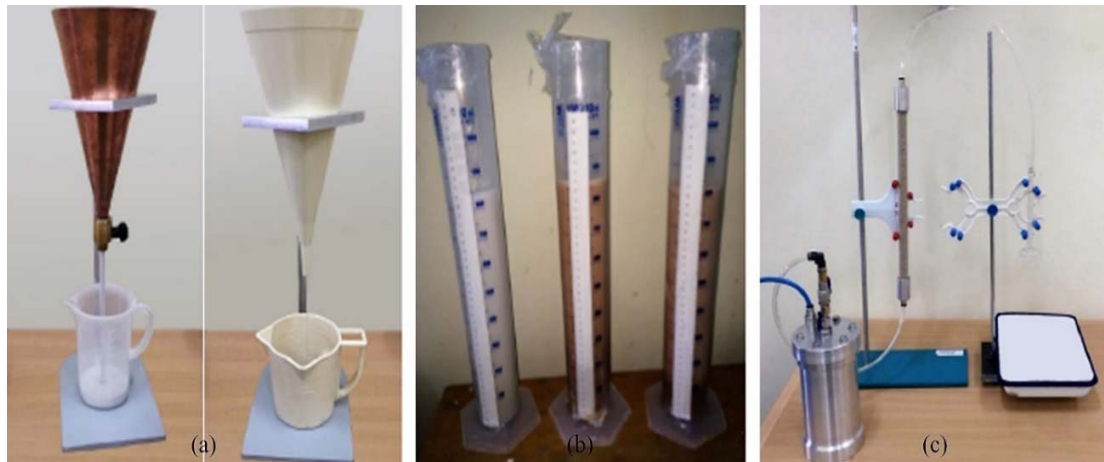
2.5. Enjeksiyon Malzemesine Uygulanan Testler (The Tests Applied to the Grout)

2.5.1. Akışkanlık (Fluidity)

Enjeksiyon malzemelerinin en önemli özelliklerinden biri olan akışkanlık TS EN 445’te [13] belirtilen Akış Konisi ve ASTM D6910’a [14] göre uygulanan Marsh Hunisi testleri ile belirlenmiştir (Şekil 2a). Akış Konisi ile yapılan testte 1000 mL, Marsh Hunisi ile yapılan testte ise 500 mL enjeksiyon malzemesinin üretimden hemen sonra kaplardan akış süreleri ölçülmüştür.

2.5.2. Hacim sabitliği (Volume stability)

Taze haldeki enjeksiyon malzemelerinin temel özelliklerinden bir diğeri olan hacim sabitliği, TS EN 445 [13] ile ASTM C940’a [15] göre yapılan terleme testi ile incelenmiştir (Şekil 2b). Üretim tamamlandıktan hemen sonra 1000 mL’lik kap içerisine doldurulan yaklaşık 800 mL şerbetin ilk yüksekliği (h_0) kaydedilmiştir ve buharlaşmayı engellemek için kap yüzeyi streç film ile kapatılmıştır. 24. saatin sonunda terleme suyunun yüksekliği (h_w) ölçülmüştür.



Şekil 2. Akışkanlık, hacim sabitliği ve penetrasyon özelliklerini belirlemeye yönelik testler (a) Akış Konisi testi (solda) ve Marsh Hunisi testi (sağda) (b) terleme testi (c) kum kolonu testi (Tests for determining fluidity, volume stability and penetration properties) (a) Flow Cone test (left) and Marsh Funnel test (right) (b) bleeding test (c) sand column test)

Enjeksiyon malzemesinin 24. saat sonundaki terleme değerleri (3) numaralı eşitliğin yardımıyla hesaplanmıştır.

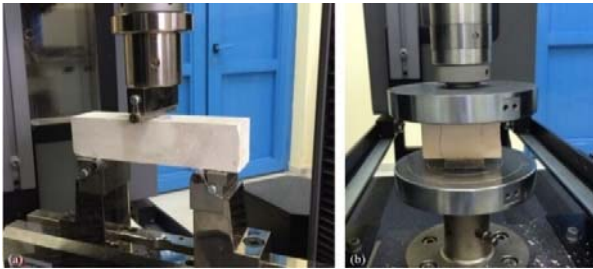
$$\text{Terleme (\%)} = \frac{h_w}{h_0} \times 100 \quad (3)$$

2.5.3. Penetrasyon (Penetration)

Enjeksiyon malzemesinin penetrasyon özelliği BS EN 1771'e [16] göre yapılan kum kolonu testi ile belirlenmiştir. (Şekil 2c). Deney setinde yer alan plastik şeffaf tüp içerisinde 1,25-2,5 mm boyutlarında silis esaslı dere kumu kullanılmıştır. Bu boyutlardaki kum ile 0,2-0,4 mm çapındaki boşluklar modellenmiştir [2]. Penetrasyon özelliği, enjeksiyon malzemesinin sabit basınç altında tüpün altından üst yüzüne çıkma süresinin ölçülmesi ile değerlendirilmiştir.

2.5.4. Sertleşmiş haldeki enjeksiyon malzemesinin mekanik özellikleri (Mechanical properties of the hardened grout)

Enjeksiyon malzemelerinin mekanik özelliklerinin incelenmesi için TS EN 1015-11'e [17] göre 28. ve 90. günlerdeki basınç ve eğilme dayanımları belirlenmiştir. Enjeksiyon malzemelerinin kür koşulları için özel bir standart olmadığından, kireç esaslı harçlar için TS EN 1015-11'de belirtilen kür koşulları esas alınmıştır. Numuneler üretimden sonraki ilk 7 gün %95 ± 5 bağıl nemde tutulmuştur. Bu sürenin ilk 5 günü kalıp içerisinde, son iki günü kalıptan çıkarılmış şekilde kür edilen numuneler 7. günün sonundan deney gününe kadar %65 ± 5 bağıl nemde muhafaza edilmiştir. Kür süresi boyunca sıcaklık 20 ± 2°C'de tutulmuştur. Eğilme testi 40x40x160 mm boyutlarındaki prizmatik numunelerde 100 kN kapasiteli Instron marka deformasyon kontrollü yükleme cihazında gerçekleştirilmiştir (Şekil 3a). Yapılan ön testler sonucunda yükleme hızı, standartta belirtilen yükleme hızı aralığına uygun bir şekilde 0,3 mm/dakika olarak seçilmiştir. Eğilme testi sonucunda ikiye ayrılan parçaların alt ve üzerine yerleştirilen 40x40 mm ölçülerindeki çelik plakalar kullanılarak aynı cihazda basınç testi gerçekleştirilmiştir (Şekil 3b). Standartta uygun olarak, 0,7 mm/dakika yükleme hızı ile yükleme neticesinde numune kırıldıktan sonra belirlenen maksimum yükün, yük uygulanan alana bölünmesiyle her bir numunenin basınç dayanımı belirlenmiştir.



Şekil 3. Mekanik özelliklerin belirlenmesine yönelik testler (a) eğilme testi (b) basınç testi (Tests for determining mechanical properties (a) bending test (b) compression test)

3. SONUÇLAR VE TARTIŞMALAR (RESULTS AND DISCUSSIONS)

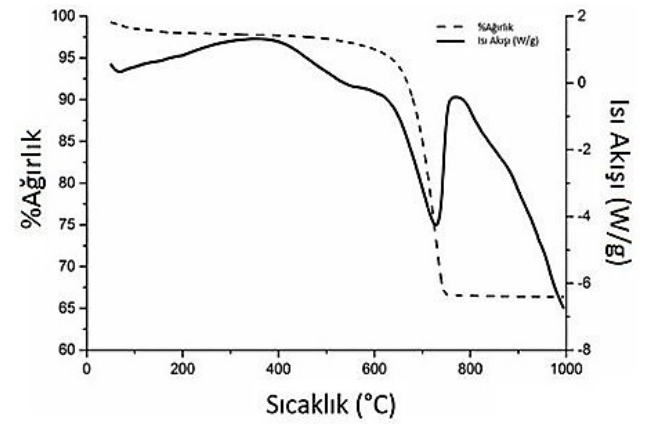
3.1. Ham Madde (Raw Material)

DeneySEL çalışmaların nihai amacını hidrolik özellik gösteren kireç esaslı bir enjeksiyon malzemesinin üretimi oluşturmaktadır. Bu amaç doğrultusunda ilk olarak deneySEL çalışmalarda kullanılan killi kireçtaşı ham maddesinin kimyasal bileşimi XRF analizi ile belirlenmiştir (Tablo 3). Ağırlıkça yaklaşık %70 CaCO₃ içeriğindeki killi kireçtaşı numunesinin bağlayıcılık indeksi ise Eş. 1'e göre 1,28 olarak bulunmuştur. Tablo 1'de yer alan karşılaştırmadan da görülebileceği üzere, deneySEL çalışmalar sırasında kullanılan killi kireçtaşı numunesi bağlayıcılık indeksi bakımından kuvvetli hidrolik özellik gösteren kireç üretimine uygun görülmektedir [4, 8]. Numunenin ısı davranışını gösteren termogravimetrik analiz grafiği ise Şekil 4'te yer almaktadır.

Tablo 3. Killi kireçtaşı numunesinin XRF analizi sonuçlarına göre oksit cinsinden kimyasal bileşimi ve kızdırma kaybı

(Chemical composition of argillaceous limestone in terms of oxides according to XRF analysis, and its loss on ignition)

| Bileşen | Ağırlıkça Oran (%) |
|--------------------------------|--------------------|
| CaO | 40,66 |
| SiO ₂ | 16,97 |
| MgO | 0,85 |
| Al ₂ O ₃ | 4,24 |
| Fe ₂ O ₃ | 1,76 |
| Diğer Oksitler | 2,14 |
| Kızdırma Kaybı | 33,38 |



Şekil 4. Killi kireçtaşı numunesinin DSC/TGA grafiği (DSC/TGA graph of argillaceous limestone sample)

3.2. Kalsinasyon Sıcaklığının ve Soğutma Koşulunun Belirlenmesi

(Determination of Calcination Temperature and Cooling Condition)

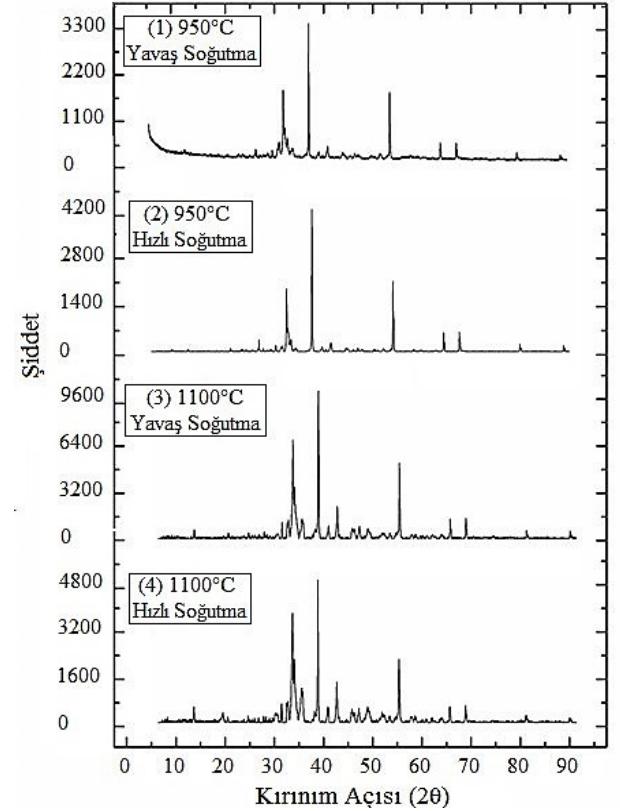
Kalsinasyon sıcaklığı kuvvetli hidrolik özellik gösteren bir kireç elde edebilmek için önemli bir parametredir. Bu nedenle, deneyler iki farklı kalsinasyon sıcaklığı ve iki farklı soğutma koşulunda yapılmış olup, bu sıcaklıklarda elde

edilen numunelerin özellikleri analizler ile değerlendirilmiştir. Kalsinasyon sıcaklığının belirlenmesi öncesinde ilk olarak killi kireçtaşı numunesinin DSC/TGA analizi değerlendirilmiştir. Yapılan termogravimetrik analiz sonucu (Şekil 4) kalsiyum karbonat-kalsiyum oksit dönüşümünün 578,59°C'de başladığı görülürken, dönüşümün tamamlandığı sıcaklık ise 746,92°C olarak ölçülmüştür. Bu sonuçlar, silisyum dioksit içeren kireçtaşlarının kalsine edildiği Ar ve Doğu'nun çalışmasının [9] sonuçlarına yakın olarak değerlendirilebilir. Hidrolik özellikteki fazların oluşumu için ise daha yüksek sıcaklıklar gerekmektedir. Bu fazlar 850°C sıcaklıkta sağlanabilse de [7] kuvvetli hidrolik özellik göstermesi beklenen enjeksiyon malzemesinin üretimi için daha yüksek sıcaklıkların tesis edilmesi uygun görülmüştür. Válek ve arkadaşlarının çalışması [4], doğal hidrolik kirecin 850-1200°C sıcaklık aralığında üretilebildiğini ancak 950°C ve üzerinde hidrolik fazların oluşumunda ciddi artış gerçekleştiğini göstermiştir. Bu doğrultuda, numuneler 950°C ve 1100°C'de 2 saat boyunca kalsine edilip, yavaş ve hızlı soğutularak enjeksiyon malzemesi üretimine uygun koşullar belirlenmeye çalışılmıştır. Farklı koşullarda üretilen dört adet numunenin XRD spektrumları Şekil 5'te verilmiştir. Bu analiz sonucunda yapı içerisindeki fazlar belirlenerek, hidrolik bileşenlerin oluşumu ve yapının amorflik derecesi gözlenmiştir. Ayrıca 2 saat kalsinasyon sonunda kalsiyum karbonat-kalsiyum oksit dönüşümünün büyük ölçüde tamamlandığı nedeniyle 2 saat kalsinasyon süresi uygun görülüp, uzun süreli kalsinasyon ile artan enerji maliyetinin önüne geçilmeye çalışılmıştır. 950°C ve 1100°C'de gerçekleştirilen kalsinasyon sonrasında elde edilen numunelerin XRD spektrumları Rietveld analizine tabi tutularak içerdikleri fazların ağırlıkça oranı tayin edilmiştir (Tablo 4). 950°C'de kalsine edilen ve yavaş soğutulan numunenin %14 oranında amorf faz içerdiği belirlenirken, geri kalanının ağırlıkça %21'inin serbest kireçten (kalsiyum oksit ve kalsiyum hidroksit), %67'sinin kil minerallerinden gelen atomlar ile kalsiyum atomlarının oluşturduğu bileşiklerden, ağırlıkça %13'ünün ise serbest kil minerallerinden oluştuğu görülmüştür. 1100°C'de kalsine edilen ve yavaş soğutulan numunenin ise %23 oranında amorf faz içerdiği, geri kalanının ağırlıkça %17'sinin serbest kireçten, ağırlıkça %83'ünün kalsiyum ve kilden gelen atomların oluşturduğu bileşiklerden meydana geldiği belirlenmiş ve herhangi bir serbest kil bileşenine rastlanmamıştır. Bu durum, 1100°C sıcaklık ve yavaş soğutma koşullarında kalsiyum karbonat-kil reaksiyonlarının tamamlandığına işaret etmekte olup, Válek ve arkadaşlarının çalışmasındaki [4] sonuçlarla da uyum göstermektedir. 1100°C sıcaklıkta ortaya çıkan bir başka olumlu netice de doğal hidrolik kirecin ana bileşeni olan dikalsiyum silikat (larnit) oluşumudur.

XRD analizleri sonucu elde edilen spektrumlar hızlı ve yavaş soğutma rejimleri bakımından karşılaştırıldığında; her iki sıcaklıkta da hızlı soğutmanın yavaş soğutmaya göre daha yüksek oranda serbest kireç oluşumuna neden olduğu gözlenmiştir. 950°C'de yapılan deneylerde soğuma hızı artışı ile yapı içerisindeki amorf fazların oranında artış görülürken, 1100°C'de yapılan deneylerde tam tersi sonuçlar

elde edilmiştir. Ayrıca, 1100°C kalsinasyon sıcaklığında oluşan hidrolik özellik kazandırıcı dikalsiyum silikat fazının oranının yavaş soğuma sonucu arttığı saptanmıştır. Bununla birlikte, 1100°C kalsinasyon sıcaklığı ve yavaş soğuma rejimi ile gerçekleştirilen deney sonucunda numune yapısında serbest kil bileşenine rastlanmazken, aynı sıcaklıkta hızlı soğuma sonucunda serbest kil bileşeni olarak ağırlıkça %22 oranında demir oksit-silisyum dioksit bileşimindeki ferrosilit III'e rastlanmıştır.

3 numaralı deney koşulu (Tablo 2) ile üretilen numunenin içeriğinde serbest kirecin ağırlıkça nispeten az, hidrolik özellik veren kireç-kil bileşenlerinin çok olması ve serbest kil minerali bulunmaması sebebi ile kuvvetli hidrolik özellik gösteren enjeksiyon malzemesinin üretilmesi için uygun olan koşullar 2 saat kalsinasyon süresi, 1100°C kalsinasyon sıcaklığı ve yavaş soğutma rejimi olarak belirlenmiştir.



Şekil 5. Kalsinasyon sıcaklığı ve soğutma rejiminin belirlenmesi amacıyla yapılan 1, 2, 3 ve 4 numaralı deneyler sonucu elde edilen numunelere ait XRD spektrumları

(XRD spectra of samples obtained via the experiments (No. 1, 2, 3 and 4) carried out to determine the calcination temperature and cooling regime)

3.3. Üretilen Numunelerin ve Ticari Ürünün Bağlayıcılık ve Hidrolik İndeksi

(Cementation and Hydraulic Indices of the Produced Samples and the Commercial Product)

1, 2, 3 ve 4 numaralı deney koşulları sonucu elde edilen 4 adet numune ile ticari ürün XRF analizine tabi tutulmuş ve

bunların bağlayıcılık indeksi ile hidrolik indeksi tayin edilmiştir. Bu sonuçlar Tablo 5'e aktarılmıştır. Tablo 1'de yer alan sınıflamaya göre 4 numune de kuvvetli hidrolik sınıfına, ticari enjeksiyon malzemesi ise orta derecede hidrolik sınıfına girmektedir.

3.4. Üretilen Numunelerin Tane Boyutunun Küçültülmesi ve Ticari Ürün ile Karşılaştırma

(Reduction of Grain Size of the Produced Samples and Comparison with the Commercial Product)

Kuvvetli hidrolik özellik gösteren enjeksiyon malzemesi üretimi için gerçekleştirilen deneysel çalışmalarda dikkat edilmesi gereken bir diğer önemli konu da enjeksiyon malzemesinin enjekte edilebilirliğini artırabilmek ve ince çatlakları doldurmasını sağlayabilmek adına tane boyutunun küçültülmesidir. Bu doğrultuda, halihazırda uluslararası pazarda ve restorasyon şantiyelerinde yer bulan söz konusu ticari ürün temel alınarak, üretilen enjeksiyon malzemesinin tane boyutunun mekanik öğütme yolu ile küçültülme işlemi gerçekleştirilmiştir. Üretilen enjeksiyon malzemesinin esasen doğal hidrolik kireç olması nedeniyle öğütme işlemi,

TS EN 459-1 kodlu ve "Yapı Kireci - Bölüm 1: Tarifler, Özellikler ve Uygunluk Kriterleri" isimli standarda [11] göre, numunenin ağırlıkça azami %2'sinin 200 µm'lik eleğin, azami %15'inin ise 90 µm'lik eleğin üzerinde kalmasını sağlayacak şekilde gerçekleştirilmiştir. Öğütme sonrası yapılan elek analizi ile numunenin ağırlıkça %2'sinin 200 µm'lik eleğin, ağırlıkça %13,7'sinin ise 90 µm'lik eleğin üzerinde kaldığı belirlenmiştir. Öğütme sonucu tane boyut dağılımındaki değişim ise DLS analizi ile takip edilmiştir. Söz konusu analizin sonuçlarının aktarıldığı Tablo 6'da, ticari enjeksiyon malzemesi ile 1100°C'de 2 saat kalsine edildikten sonra fırın içerisinde yavaş soğumaya bırakılarak üretilen numunenin (Tablo 2, 3 numaralı deney koşulu) öğütme öncesi ve sonrasındaki tane boyutu dağılımları ve ortalama tane boyutu değerlerine yer verilmiştir.

Tablo 6'da görüldüğü üzere öğütme sonrası numunenin ortalama tane boyutu 416 nm olarak belirlenmiş olup tane boyutunda %28,64 oranında küçülme meydana gelmiştir. Diğer yandan öğütülmemiş numunede, topaklaşma (aglomerasyon) sonucu 2750 nm civarında oluşan birikme göz önüne alınmazsa, d_{90} boyutunun yaklaşık 818 nm

Tablo 4. Farklı kalsinasyon sıcaklıkları ve soğutma hızları (1, 2, 3 ve 4 numaralı deney koşulları) ile üretilen numunelerin XRD spektrumları kullanılarak elde edilen faz analizleri (Phase analyzes obtained from XRD spectra of the samples produced with different calcination temperatures and cooling rates (experimental conditions 1, 2, 3 and 4))

| | Mineral Adı | Kimyasal Bileşim | Ağırlıkça Yüzde | | | |
|-----------------------|-----------------------------|--|-----------------|-------|--------|--------|
| | | | 1 | 2 | 3 | 4 |
| | | | 950°C | 950°C | 1100°C | 1100°C |
| | | | Yavaş | Hızlı | Yavaş | Hızlı |
| Serbest Kireç | Kireç | CaO | 15 | 38 | 10 | 16 |
| | Portlandit | Ca(OH) ₂ | 6 | - | 7 | 8 |
| | Gehlenit | 2CaO.Al ₂ O ₃ .SiO ₂ | 9 | - | 6 | 4 |
| | Grossular | 3CaO.Al ₂ O ₃ .3SiO ₂ | 23 | - | 7 | - |
| | Andradit | 3CaO.Fe ₂ O ₃ .3SiO ₂ | 4 | - | - | - |
| Kireç-Kil Mineralleri | Dikalsiyum Silikat Dihidrat | 2CaO.SiO ₂ .2H ₂ O | 31 | - | - | - |
| | Larnit | 2CaO.SiO ₂ | - | - | 70 | 49 |
| | Vesuvianit | Ca ₁₀ (Mg, Fe) ₂ Al ₄ (SiO ₄) ₅ (Si ₂ O ₇) ₂ (OH) ₄ | - | 58 | - | - |
| | Amorfluk (%) | | 14 | 22 | 23 | 18 |

Tablo 5. 950°C ve 1100°C sıcaklıkta kalsinasyon sonrasında yavaş ve hızlı soğutulmuş üretilen numunelerin ve ticari ürünün XRF analizi sonuçları ile bağlayıcılık ve hidrolik indeks değerleri (oksit ve kızdırma kaybı değerleri ağırlıkça yüzde olarak verilmiştir)

(Cementation and hydraulic index values and results of XRF analysis of both the commercial product and the samples produced by slow and rapid cooling after calcination at 950°C and 1100°C (Oxide and loss on ignition values were given in percent by weight))

| | 1 | 2 | 3 | 4 | Ticari Ürün |
|--------------------------------|-------|-------|--------|--------|-------------|
| | 950°C | 950°C | 1100°C | 1100°C | |
| | Yavaş | Hızlı | Yavaş | Hızlı | |
| CaO | 53,30 | 60,33 | 62,03 | 62,01 | 48,48 |
| SiO ₂ | 25,68 | 23,95 | 24,40 | 24,38 | 10,03 |
| Al ₂ O ₃ | 6,32 | 5,98 | 6,13 | 6,08 | 6,52 |
| Fe ₂ O ₃ | 5,42 | 3,34 | 2,56 | 2,94 | 0,22 |
| MgO | 1,38 | 1,42 | 1,38 | 1,39 | 1,79 |
| Kızdırma Kaybı | 5,44 | 1,92 | 1,98 | 1,60 | 31,87 |
| Bağlayıcılık İndeksi | 1,50 | 1,22 | 1,20 | 1,20 | 0,70 |
| Hidrolik İndeks | 0,68 | 0,54 | 0,52 | 0,53 | 0,33 |

olduğu, öğütme sonrası yapılan analizde ise d_{90} boyutunun 486 nm'ye düştüğü görülmektedir. Bu bilgiler ışığında öğütmenin ortalama tane boyutunu küçültmesinin yanında, d_{90} boyutunu da %40,59 oranında küçülttüğü ve daha homojen tane boyutu dağılımına ulaşılmasını sağladığı anlaşılmıştır. Ayrıca analiz sonuçları, üretilen numunenin ortalama tane boyutunun ticari enjeksiyon malzemesinden %18,91 oranında küçük olduğunu ve daha homojen tane boyut dağılımına sahip olduğunu ortaya koymuştur.

3.5. Taze Haldeki Enjeksiyon Malzemesinin Özellikleri (Properties of the Fresh Grout)

Gerçekleştirilen testlerde taze haldeki enjeksiyon malzemesinin, enjeksiyon malzemelerinin 3 temel özelliği olan akışkanlık, hacim sabitliği ve penetrasyon için gereken sınır şartları sağladığı görülmüştür. Enjeksiyon malzemesinin üretim prosedürü (karıştırma yöntemi, su/bağlayıcı ve kimyasal katkı oranı) bu sınır şartlar dikkate alınarak belirlenmiştir. Buna göre üretim prosedüründe ilk olarak kuru karıştırma, daha sonra su ilave edilerek 800 rpm'de 3 dakika mekanik karıştırma yapılmıştır. 3 dakikanın sonunda bekleme yapılmadan karışıma süper akışkanlaştırıcı kimyasal katkı ilave edilmiş ve ultrasonik homojenizatör (20 kHz) ile mekanik karıştırıcı (800 rpm) birlikte kullanılarak 3 dakika daha karıştırma işlemi uygulanmıştır. %1,4 oranında polikarboksilat eter esaslı süper akışkanlaştırıcı kimyasal katkının kullanıldığı ve su/bağlayıcı oranının 1,8 olduğu

karışımında istenen tüm sınır şartlar sağlanmıştır. Yapılan testlerin sınır şartları ve sonuçları aşağıda belirtilmiştir.

TS EN 447'de [18] verilen sınır şartlarına göre, Akış Konisi ile yapılan teste karıştırma işleminden sonra ölçülen akış süresinin (t_0) 25 saniyeden küçük olması gerekmektedir. Marsh Hunisi testinde standartta belirtilen bir sınır şartı olmadığı için, literatürde yer alan çalışmalar dikkate alınmış, akış süresi 45 saniyenin altında olacak şekilde su/bağlayıcı oranları belirlenmiştir [2, 19]. Tablo 7'de verilen akış süreleri sonuçlarına göre enjeksiyon malzemesinin akışkanlık özelliği sınır şartları sağlamaktadır.

İlgili standartta terleme değeri için bir sınır belirtilmediğinden malzemenin hacim sabitliği özelliği, literatürde yer alan deneysel çalışmalar dikkate alınarak [2, 20, 21], 24 saatin sonunda terlemenin %5'i geçmemesi koşuluna göre değerlendirilmiştir. Tablo 7'de görüldüğü gibi enjeksiyon malzemesi %4,5 terleme yapmış ve bu koşulu sağlamıştır.

Penetrasyon özelliğinin incelenmesi için yapılan kum kolunu testinde, enjeksiyon malzemesinin şeffaf tüpün üst ucuna ulaştığı andaki (T_{36}) süre kaydedilmiş, sonuçlar Tablo 7'de verilmiştir. T_{36} süresinin 50 saniyeden küçük olması gerekmektedir [2, 19]. Tablo 7'ye göre enjeksiyon malzemesinin 6 saniyede tüpü doldurduğu ve sınır şartı sağladığı görülmektedir.

Tablo 6. Kalsinasyon sonrasında öğütme işlemine tabi tutulmamış ve tabi tutulmuş numuneler (Tablo 2, 3 numaralı deney koşulu) ile ticari enjeksiyon malzemesinin tane boyutu analizi (DLS) sonuçları
(Results of grain size analysis (DLS) of the calcined (Table 2, experimental condition 3) samples (ground and unground) and of the commercial product)

| Tane Boyutu | Öğütülmemiş Numune | Öğütülmüş Numune | Ticari Ürün |
|-------------|--------------------|------------------|-------------|
| Ortalama | 583 nm | 416 nm | 513 nm |
| 204 nm | - | %0,82 | %0,99 |
| 243 nm | - | %5,88 | %4,83 |
| 289 nm | %3,50 | %19,15 | %14,41 |
| 344 nm | %14,11 | %40,80 | %28,23 |
| 409 nm | %26,46 | %67,55 | %40,84 |
| 486 nm | %48,01 | %90,42 | %51,16 |
| 578 nm | %78,46 | %99,04 | %62,15 |
| 687 nm | %87,20 | %100,00 | %76,47 |
| 818 nm | %87,41 | - | %90,98 |
| 972 nm | - | - | %98,63 |
| 1156 nm | - | - | %100,00 |
| 2750 nm | %90,72 | - | - |
| 3270 nm | %99,42 | - | - |
| 3890 nm | %100,00 | - | - |

Tablo 7. Akışkanlık, hacim sabitliği ve penetrasyon özelliklerini belirlemeye yönelik testlerin sonuçları
(Results of the tests for determining the fluidity, volume stability and penetration properties)

| Testler | Sonuçlar | Limitler |
|---|------------------------|------------------------------|
| Marsh Hunisi (t_0) | 20 saniye | < 45 saniye |
| Akış Konisi (t_0) | 8 saniye | < 25 saniye |
| Terleme (24. saat) | %4,5 | < %5 |
| Kum Kolonu (T_{36}) (20 mL malzeme toplanması) | 6 saniye Toplanmadı | < 50 saniye Uygulanabilir |

Kum kolonu testi ile belirlenen bir diğer husus malzemelerin enjekte edilebilirlik özelliğidir. Enjekte edilebilirlik BS EN 1771'e [16] göre 3 ayrı sınıfta değerlendirilmiştir. Buna göre; enjeksiyon malzemesi tütün üst ucuna ulaşıp toplama kabında 20 mL toplandığında “kolay”, malzeme tütün üst ucuna ulaşıp kapta toplanan malzeme olmadığında “uygulanabilir” ve malzeme tüpü doldurmadan enjeksiyon durduysa “zor” olarak sınıflandırılmıştır. Bu durumda enjeksiyon malzemesinin uygulamada kullanılabilmesi için enjekte edilebilirlik sınıfının kolay veya uygulanabilir olması gerekir. BS EN 1771'e göre enjeksiyon malzemesinin enjekte edilebilirlik sınıfı “uygulanabilir” olarak tanımlanmıştır.

3.6. Sertleşmiş Haldeki Enjeksiyon Malzemesinin Mekanik Özellikleri (Mechanical Properties of the Hardened Grout)

Çalışma kapsamında üretilen malzeme ile ticari enjeksiyon malzemesinin TS EN 1015-11'e [17] göre belirlenen eğilme ve basınç dayanımlarının ortalama değerleri Tablo 8'de verilmiştir. 28 günlük test sonuçlarına göre üretilen yeni malzemenin eğilme dayanımı, ticari ürünün ise basınç dayanımı daha yüksek değer almıştır. Enjeksiyon malzemelerinin dayanım gelişimlerini takip etmek için eğilme ve basınç dayanımları 90 günlük numunelerde tekrarlanmıştır. Ticari ürünün dayanım gelişimi incelendiğinde, 90. günde eğilme ve basınç dayanımının azaldığı görülmüştür. Üretilen yeni enjeksiyon malzemesinin 90. gündeki eğilme ve basınç dayanımı ise 28. gününe kıyasla yaklaşık %40 artmıştır. 28 günlük sonuçlara göre ticari ürünün basınç dayanımı yeni enjeksiyon malzemesinden daha yüksek olmasına rağmen, dayanım gelişimi incelendiğinde enjeksiyon malzemesinin beklenen performansı sergilediği ve aynı ortam koşullarında bekletilen ticari üründen daha yüksek basınç dayanımı değerlerine ulaştığı görülmüştür.

Tablo 8. Enjeksiyon malzemelerinin 28 ve 90 günlük eğilme ve basınç dayanımı (Flexural and compressive strength of the grouts at 28 and 90 days)

| Enjeksiyon Malzemesi | Eğilme Dayanımı (MPa) | | Basınç Dayanımı (MPa) | |
|-----------------------|-----------------------|----------|-----------------------|----------|
| | 28. gün | 90. gün | 28. gün | 90. gün |
| Ticari Ürün | 0,4 ±0,1 | 0,1 ±0,0 | 2,8 ±0,9 | 1,3 ±0,0 |
| Üretilen Yeni Malzeme | 0,8 ±0,1 | 1,1 ±0,2 | 1,2 ±0,2 | 1,7 ±0,3 |

4. SİMGELER (SYMBOLS)

| | |
|----------|--|
| d_{90} | : Malzemeyi oluşturan tanelerin ağırlıkça %90'ının altında kaldığı tane boyutu |
| h_0 | : Şerbetin ilk yüksekliği |
| h_w | : Terleme suyunun yüksekliği |
| kHz | : Kiloherz |
| kJ | : Kilojul |
| kN | : Kilonevton |
| mL | : Mililitre |
| MPa | : Megapaskal |

| | |
|------------|---|
| nm | : Nanometre |
| rpm | : Dakikadaki devir sayısı |
| T_{36} | : Enjeksiyon malzemesinin 36 cm uzunluğundaki şeffaf tüpün üst ucuna ulaştığı andaki süre |
| W | : Vat |
| ΔH | : Entalpi değişimi |
| μm | : Mikrometre |
| > | : Büyüktür |
| < | : Küçüktür |

5. SONUÇLAR (CONCLUSIONS)

Bu çalışma kapsamında killi kireçtaşı numuneleri hidrolik özellik gösteren enjeksiyon malzemesi elde etmek için farklı kalsinasyon sıcaklıklarına ve soğutma koşullarına tabi tutulmuştur. Kimyasal ve mineralojik özellikleri incelenen bu numuneler arasında 1100°C'de 2 saat kalsine edilen ve yavaş soğutulan numunede serbest kirecin ağırlıkça en az, kireç-kil bileşenlerinin en çok olması, serbest kil minerali bulunmaması ve doğal hidrolik kirecin tipik bileşeni olan dikalsiyum silikat fazının bol miktarda oluşması, enjeksiyon malzemesi üretimi için söz konusu koşulların uygun olacağını göstermiştir. Bu koşullarda üretilen numunenin mekanik öğütmeye tabi tutulması sonrasında ortalama tane boyutu 416 nm olarak belirlenmiştir. Gerçekleştirilen ölçümler üretilen yeni malzemenin, restorasyon çalışmalarında yaygın olarak kullanılan ticari enjeksiyon malzemesine göre daha küçük tane boyutuna ve daha homojen bir tane boyut dağılımına sahip olduğunu ortaya koymuştur. Üretilen yeni malzemenin, deneylerle belirlenen su/bağlayıcı, süper akışkanlaştırıcı oranları ve karıştırma prosedürü kullanıldığında enjeksiyon malzemelerinin üç temel özelliği olan akışkanlık, hacim sabitliği ve penetrasyon özelliklerinin sınır değerlerini sağladığı görülmüştür. Erken (28 günlük) eğilme dayanımı ticari üründen daha yüksek değer alan yeni ürünün erken basınç dayanımında ticari üründen daha düşük değer elde edilmiştir. Dayanım gelişiminin takip edildiği 90. günde ise yeni üründen ticari üründen %30 oranında yüksek basınç dayanımı kaydedilmiştir. Sonuç olarak, tarihi yapıların restorasyonunda kullanılabilecek hidrolik özelliğe sahip ve nano boyutta taneler içeren enjeksiyon malzemesi üretilmiştir. Mevcut ticari malzemelere alternatif olup onlardan daha düşük tane boyutuna sahip bu ürün ile çok daha ince çatlakların onarımı yapılabilecektir. Gelecek çalışmalarda üretilen malzemenin geliştirilmesi, bu kapsamda malzemenin içerdiği sönmemiş kirecin kuru söndürme yöntemiyle söndürülmesi, tane boyutunun daha da küçültülmesi, öğütme maliyetinin çeşitli yöntemler ile düşürülmesi ve farklı katkıları kullanılarak enjekte edilebilirliğinin artırılması planlanmaktadır.

TEŞEKKÜR (ACKNOWLEDGEMENT)

“Enjeksiyon Yöntemi (Grouting) ile Onarılmış Tarihi Tuğla Duvarların Yük Altında Davranışının İncelenmesi” başlıklı, 114M256 numaralı araştırma projemizi destekleyen TÜBİTAK'a, çalışmamız için killi kireçtaşı sağlayan Bartın Çimento Sanayi ve Ticaret A.Ş.'ye ve İşletme Grup Müdürü Özcan Akarsu'ya teşekkürlerimizi sunarız.

KAYNAKLAR (REFERENCES)

1. Miltiadou-Fezans A., Design and Application of Hydraulic Grouts for Repair and Strengthening of Historic Masonry Structures, Proposal for Creation of a New RILEM Technical Committee (DHM), 2010.
2. Kalagri A., Miltiadou-Fezans A., Vintzileou E., Design and evaluation of hydraulic lime grouts for the strengthening of stone masonry historic structures, *Materials and Structures*, 43, 1135-1146, 2010.
3. Binda L., Saisi A., Tedeschi C., Compatibility of Materials Used for Repair of Masonry Buildings: Research and Applications, *Fracture and Failure of Natural Building Stones*, Editör: Kourkoulis S. K., Springer, Dordrecht, 167-182, 2006.
4. Válek J., van Halema E., Viania A., Pérez-Estébanez M., Ševčík R., Šašek P., Determination of optimal burning temperature ranges for production of natural hydraulic limes, *Construction and Building Materials*, 66, 771-780, 2014.
5. Stanmore B., Gilot P., Review-calcination and carbonation of limestone during thermal cycling for CO₂ sequestration, *Fuel Processing Technology*, 86 (16), 1707-1743, 2005.
6. Taylor H. F. W., *Cement Chemistry*, 2. Baskı, Thomas Telford Publishing, London, 1997.
7. Böke H., Çizer Ö., İpekoğlu B., Uğurlu E., Şerifaki K., Toprak G., Characteristics of lime produced from limestone containing diatoms, *Construction and Building Materials*, 22 (5), 866-874, 2008.
8. Boynton R. S., *Chemistry and Technology of Lime and Limestone*, 2. Baskı, John Wiley & Sons Inc, New York, 1980.
9. Ar I., Doğu G., Calcination kinetics of high purity limestones, *Chemical Engineering Journal*, 83 (2), 131-137, 2001.
10. Zhu Y., Wu S., Wang X., Nano CaO grain characteristics and growth model under calcination, *Chemical Engineering Journal*, 175, 512-518, 2011.
11. TS EN 459-1, *Yapı Kireci-Bölüm 1: Tarifler, Özellikler ve Uygunluk Kriterleri*, Türk Standardları Enstitüsü, Ankara, 2012.
12. Miltiadou-Fezans A., Tassios T. P., Penetrability of hydraulic grouts, *Materials and Structures*, 46 (10), 1653-1671, 2013.
13. TS EN 445, *Şerbet-Öngerilmeli Tendonlar İçin Deney Yöntemleri*, Türk Standardları Enstitüsü, Ankara, 2012.
14. ASTM D6910, *Standard Test Method for Marsh Funnel Viscosity of Clay Construction Slurries*, ASTM, Pennsylvania, 2009.
15. ASTM C940, *Standard Test Method for Expansion and Bleeding of Freshly Mixed Grouts for Preplaced-Aggregate Concrete in the Laboratory*, ASTM, Pennsylvania, 2010.
16. BS EN 1771, *Products and Systems for the Protection and Repair of Concrete Structures-Test Methods-Determination of Injectability and Splitting Tests*, British Standards Institution, London, 2004.
17. TS EN 1015-11, *Kâgirharcı-Deney Metotları-Bölüm 11: Sertleşmiş Harcın Basınç ve Eğilme Dayanımının Tayini*, Türk Standardları Enstitüsü, Ankara, 2000.
18. TS EN 447, *Şerbet-Öngerilmeli Tendonlar İçin Temel Gereklere*, Türk Standardları Enstitüsü, Ankara, 2012.
19. Miltiadou-Fezans A., Fluidity of hydraulic grouts for masonry strengthening, *Materials and Structures*, 45, 1817-1828, 2012.
20. Bras A., Henriques F. A. M., Natural hydraulic lime based grouts-The selection of grout injection parameters for masonry consolidation, *Construction and Building Materials*, 26 (1), 135-144.
21. Miltiadou-Fezans A., Tassios, T. P., Stability of hydraulic grouts for masonry strengthening, *Materials and Structures*, 46 (10), 16331-1652, 2013.

