

**PATARA HURMALIK HAMAMI ANTİK  
YAPI MALZEMELERİNİN  
MİKROANALİZ TEKNİKLERİ VE  
SPEKTROSKOPİK YÖNTEMLERLE  
KARAKTERİZASYONU**

Bülent ARIKAN  
Yüksek Lisans Tezi

Yüksek Enerji ve Plazma Fiziği Anabilim Dalı  
Eylül-2009

**Bu tez çalışması Anadolu Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri  
Komisyonu Başkanlığı tarafından desteklenmiştir. Proje No: 040825, 040827**

## JÜRİ VE ENSTİTÜ ONAYI

Bülent Arıkan'ın "Patara Hurmalık Hamamı Antik Yapı Malzemelerinin Mikroanaliz Teknikleri ve Spektroskopik Yöntemlerle Karakterizasyonu" başlıklı Yüksek Enerji ve Plazma Fiziği Anabilim Dalındaki, Yüksek Lisans Tezi 07.08.2009 tarihinde, aşağıdaki jüri tarafından Anadolu Üniversitesi Lisansüstü Eğitim-Öğretim ve Sınav Yönetmeliğinin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek kabul edilmiştir.

|                       | Adı-Soyadı                 | İmza  |
|-----------------------|----------------------------|-------|
| Üye (Tez Danışmanı) : | Prof. Dr. YÜKSEL ERGÜN     | ..... |
| Üye (Tez Danışmanı) : | Prof. Dr. SERVET TURAN     | ..... |
| Üye :                 | Doç. Dr. FERİŞTAH ALANYALI | ..... |
| Üye :                 | Doç. Dr. ALPAGUT KARA      | ..... |
| Üye :                 | Doç. Dr. UĞUR SERİNCAN     | ..... |

Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun  
.....tarih ve .....sayılı kararıyla onaylanmıştır.

Enstitü Müdürü

## ÖZET

**Yüksek Lisans Tezi**

### **PATARA HURMALIK HAMAMI ANTİK YAPI MALZEMELERİNİN MİKROANALİZ TEKNİKLERİ VE SPEKTROSKOPİK YÖNTEMLERLE KARAKTERİZASYONU**

**Bülent ARIKAN**

**Anadolu Üniversitesi  
Fen Bilimleri Enstitüsü  
Yüksek Enerji ve Plazma Fiziği Anabilim Dalı**

**Danışman: Prof. Dr. Yüksel ERGÜN  
II. Danışman: Prof. Dr. Servet TURAN  
2009, 117 sayfa**

Arkeolojik buluntuların ve eski yapılarda kullanılan yapı malzemelerinin laboratuvar analizleri, geçmiş dönemlerde yaşamış toplumların sahip oldukları malzeme bilgisini ve teknolojisini anlamak, mevcut yapılara zarar veren fiziksel etkenleri ortaya koymak ve restorasyon çalışmaları için gerekli malzeme altyapısını sağlamak açısından oldukça büyük öneme sahiptir. Bu çalışmada, Patara antik kenti içerisinde yer alan Hurmalık Hamamı kalıntılarında alınan harç örneklerinin karakterizasyonu yapılmıştır. Karakterizasyon çalışmalarında, harç örneklerinin hammadde özelliklerinin, harçları oluşturan malzemelerin mineralojik ve morfolojik özelliklerinin, kullanılan bağlayıcıların hidrolitik ve agregaların puzolanik özelliklerinin ve olası organik katkı maddelerin varlığının ortaya konulması amaçlanmıştır. Numuneler, uygun koşullar altında, çeşitli yöntem ve tekniklerle hedeflenen analizler için hazırlanmış ve laboratuvar analizleri yapılmıştır. Harç örneklerinin analizlerinde, taramalı elektron mikroskobu (SEM), stereo mikroskop gibi çeşitli görüntüleme tekniklerinden, X-ışınları spektrometre ve difraktometre tekniklerinden (EDX, XRD, XRF) ve diferansiyel termal analiz (DTA) ve termogravimetrik analiz (TGA) gibi termal analiz yöntemlerinden yararlanılmıştır. Çalışma sonucunda, yapılan tüm analiz sonuçları değerlendirilerek, söz konusu dönemin harç teknolojisi anlaşılmaya çalışılmıştır.

**Anahtar Kelimeler** : Harç, Sıva, SEM, Karakterizasyon, Arkeoloji

## **ABSTRACT**

**Master of Science Thesis**

**Bülent ARIKAN**

### **CHARACTERIZATION OF ANTIQUE CONSTRUCTION MATERIALS OF PATARA HURMALIK BATH USING MICROANALYSIS TECNQUES AND SPECTROSCOPIC METHODS**

**Anadolu University  
Graduate School of Sciences  
High Energy and Plasma Physics Program**

**Supervisor: Prof. Dr. Yüksel ERGÜN  
Co-Supervisor: Prof. Dr. Servet TURAN  
2009, 117 pages**

The analysis of archaeological and construction materials which were used in ancient architecture is quite important in understanding the materials knowledge and technology which ancient community had, the physical effects which cause damage on existent buildings and to establish a materials infrastructure. In this study, mortar and plaster specimens which are taken from Hurmalık Bath ruins located in the antique city Patara were characterized. In characterization studies, it was aimed to state the properties of raw materials of mortar materials belonging to the period, mineralogical and morphological properties of these mortar raw materials, hidraulicity of binders and puzzolanic properties of aggregates and possible existence of organic additives. Specimens were prepared under suitable conditions for different techniques and analyses were carried out by using different imaging techniques scanning electron microscope (SEM) and stereo microscope, X-ray spectrometry (EDX, XRF) and diffractometry techniques (XRD) and thermal analysis techniques differential thermal analysis (DTA) and thermogravimetric analysis (TG) were utilized in the analysis of mortar specimens. At the end of the study, mortar technology of the period was tried to be understood considering the conclusions of all analysis.

**Keywords:** Mortar, Plaster, SEM, Characterization, Archaeology

## TEŞEKKÜR

Bu alıŐma yűrűtűlűrken deęerli zamanlarını bana ayıran ve desteklerini esirgemeyen hocalarım Prof. Dr. Servet TURAN, Doç. Dr. FeriŐtah ALANYALI ve Prof. Dr. Yűksel ERGŪN baŐta olmak űzere, numune alma çalıŐmalarındaki yardımları ve desteęi için Yard. Doç. Dr. Selim Sarp TUNOKU'na, bilgi ve birikimlerini benden esirgemeyen Hilmi YURDAKUL ve Orkun TUNKAN'a, deneysel çalıŐmalarda bana yardım eden Sema AKDEMİR, Caner AYDINLI ve Ali İŐŐİ'ye, yardımları ve dostlukları için ofis arkadaşlarım Diędem ŪNAL, iędem ŐZSOY, Sinem KAYHAN, Tuęçe KARAKULAK, Tolun UęUZ, Pınar KAYA ve Alper ULUDAę'a ve son olarak bűtűn bu sűrete tűm varlıklarıyla yanımda olan aileme ve arkadaşım Serap REYHANİŐęLU'na çok teŐekkűr ederim.

Bűlent ARIKAN

Eylűl, 2009

# İÇİNDEKİLER

|   | <u>Sayfa</u> |
|---|--------------|
| <b>ÖZET</b> .....   | <b>i</b>     |
| <b>ABSTRACT</b> .....   | <b>ii</b>    |
| <b>TEŞEKKÜR</b> .....   | <b>iii</b>   |
| <b>İÇİNDEKİLER</b> .....  | <b>iv</b>    |
| <b>ŞEKİLLER DİZİNİ</b> .....  | <b>vi</b>    |
| <b>ÇİZELGELER DİZİNİ</b> .....                                      | <b>x</b>     |
| <br>  |              |
| <b>1. GİRİŞ</b> .....   | <b>1</b>     |
| 1.1. Eski Harçlar Üzerine Yapılmış Karakterizasyon Çalışmaları..... | 2            |
| <br>  |              |
| <b>2. DENEYSEL ÇALIŞMALAR</b> .....                                 | <b>17</b>    |
| 2.1. Numune Alma Çalışmaları.....                                   | 17           |
| 2.2. Numune Hazırlama Çalışmaları.....                              | 26           |
| 2.3. Analitik Teknikler.....  | 27           |
| 2.3.1. Taramalı elektron mikroskobu (SEM).....                      | 27           |
| 2.3.2. X-ışınları difraksiyonu (XRD).....                           | 28           |
| 2.3.3. Termal Analizler.....  | 28           |
| 2.3.4. X-ışınları floresans (XRF) analizleri.....                   | 29           |
| 2.3.5. Stereo Mikroskop.....  | 29           |
| <br>  |              |
| <b>3. DENEYSEL BULGULAR VE TARTIŞMA</b> .....                       | <b>30</b>    |
| 3.1. Stereo Mikroskop Çalışmaları.....                              | 30           |
| 3.1.1 Kum katkılı harç örnekleri ile yapılan çalışmalar.....        | 30           |
| 3.1.2. Seramik katkılı harç örnekleri ile yapılan çalışmalar.....   | 35           |
| 3.2. XRD ve EDX analiz sonuçları.....                               | 39           |
| 3.2.1. Kum katkılı örneklere ait sonuçlar.....                      | 40           |
| 3.2.2. Seramik katkılı örneklere ait sonuçlar.....                  | 46           |
| 3.3. XRF Analizleri ve Sonuçları.....                               | 54           |

|  |            |
|--|------------|
| 3.3.1. Kum katkılı harç örneklerine ait XRF sonuçları.....             | 54         |
| 3.3.2. Seramik katkılı harç örneklerine ait XRF sonuçları.....         | 55         |
| 3.4. Harçların Hidroliklik ve Çimentolaşma İndeksleri.....             | 56         |
| 3.5. Termal Analiz Sonuçları.....                                      | 58         |
| 3.5.1. Kum katkılı örneklere ait TG ve DTA sonuçları.....              | 59         |
| 3.5.2. Seramik katkılı örneklere ait TG ve DTA sonuçları.....          | 62         |
| 3.6. Mikroyapı İncelemeleri ve EDX Analizleri.....                     | 69         |
| 3.6.1. Kum katkılı harç örneklerine ait sonuçlar.....                  | 69         |
| 3.6.2. Seramik katkılı harç örneklerine ait sonuçlar.....              | 77         |
| 3.7. Mikroyapı Görüntüleri.....  | 85         |
| 3.7.1. Kum katkılı harç örneklerine ait mikroyapı görüntüleri.....     | 85         |
| 3.7.2. Seramik katkılı harç örneklerine ait mikroyapı görüntüleri..... | 96         |
| <b>4. GENEL SONUÇLAR VE TARTIŞMA.....</b>                              | <b>107</b> |
| <b>KAYNAKLAR.....</b>  | <b>115</b> |

## ŞEKİLLER DİZİNİ

|   |    |
|---|----|
| 1.1. Harç örneklerine ait mikro yapı görüntüleri.....   | 7  |
| 1.2. İnce kesit çalışmalarında elde edilen görüntüler.....  | 8  |
| 1.3. Harç örneğine ait XRD paterni.....   | 9  |
| 1.4. Harç örneğine ait TG ve DTG grafiği.....   | 9  |
| 1.5. Harç örneğine ait AFM analizleri.....  | 10 |
| 1.6. Harç örneğine ait TG ve DTG grafikleri.....  | 12 |
| 1.7. Harç örneğine ait TG ve DTG grafikleri.....  | 13 |
| 1.8. Kireç harcında 59 gün sonunda oluşan karbonatlaşmanın derinliğe göre<br>değişimini gösteren yüksek çözünürlük TGA grafiği..... | 14 |
| 1.9. Tuğla örneğine ait XRD paterni.....  | 15 |
| 1.10. Tuğla agregalar ile kireç arasındaki bağlanmayı gösteren BSE görüntüsü ..   | 15 |
| 1.11. Harç örneğine ait SE görüntüsü ve EDX spektrumu.....  | 16 |
| 2.1. Patara Hurmalık Hamamı.....  | 18 |
| 2.2. Patara Hurmalık Hamamı Planı.....  | 18 |
| 2.3. H1 kodlu numunenin alındığı bölgenin fotoğrafı.....  | 19 |
| 2.4. H2 kodlu numunenin alındığı bölgenin fotoğrafı.....  | 19 |
| 2.5. H3 kodlu numunenin alındığı bölgenin fotoğrafı.....  | 20 |
| 2.6. H4 kodlu numunenin alındığı bölgenin fotoğrafı.....  | 20 |
| 2.7. H5 kodlu numunenin alındığı bölgenin fotoğrafı.....  | 21 |
| 2.8. H6 kodlu numunenin alındığı bölgenin fotoğrafı.....  | 21 |
| 2.9. H7 kodlu numunenin alındığı bölgenin fotoğrafı.....  | 22 |
| 2.10. H8 kodlu numunenin alındığı bölgenin fotoğrafı.....   | 22 |
| 2.11. H9 kodlu numunenin alındığı bölgenin fotoğrafı.....   | 23 |
| 2.12. H10 kodlu numunenin alındığı bölgenin fotoğrafı.....  | 23 |
| 2.13. H11 kodlu numunenin alındığı bölgenin fotoğrafı.....  | 24 |
| 2.14. H12 kodlu numunenin alındığı bölgenin fotoğrafı.....  | 24 |
| 2.15. H13 kodlu numunenin alındığı bölgenin fotoğrafı.....  | 25 |
| 2.16. H14 kodlu numunenin alındığı bölgenin fotoğrafı.....  | 25 |
| 2.17. Mikroskop çalışmaları için numune hazırlama süreçleri.....  | 26 |
| 3.1. H5 kodlu numunenin parlatılmış yüzeyinden alınmış stereo mikroskop<br>görüntüleri.....   | 31 |

|  |    |
|--|----|
| 3.2. H6 kodlu numunenin parlatılmış yüzeyinden alınmış stereo mikroskop görüntüsü.....   | 32 |
| 3.3. H4 kodlu numunenin parlatılmış yüzeyinden alınmış stereo mikroskop görüntüsü.....   | 32 |
| 3.4. H6 kodlu kum katkılı harç numunesinin dış yüzeyinden iç kısmına doğru alınmış kesitinin farklı büyütmelelerdeki stereo mikroskop görüntüleri..... | 33 |
| 3.5. H4 kodlu kum katkılı harcın tuğla ile yaptığı bağlanmayı gösteren kesitin stereo mikroskop görüntüsü.....   | 34 |
| 3.6. H10 kodlu seramik katkılı harç örneğinin parlatılmış yüzeyinin fotoğrafı....  | 35 |
| 3.7. H13 kodlu numunenin parlatılmış yüzeyinin stereo mikroskop görüntüsü.....   | 36 |
| 3.8. H14 kodlu numunenin parlatılmış yüzeyinin stereo mikroskop görüntüsü.....   | 36 |
| 3.9. Seramik agregaların stereo mikroskop görüntüleri.....   | 37 |
| 3.10. Seramik agregalar ile bağlayıcı arasındaki fiziksel bağlanmayı gösteren stereo mikroskop görüntüleri.....  | 38 |
| 3.11. H1 kodlu harç örneğine ait (a) EDX analizi (b) XRD paterni.....  | 40 |
| 3.12. H2 kodlu harç örneğine ait (a) EDX analizi (b) XRD paterni.....  | 41 |
| 3.13. H3 kodlu harç örneğine ait (a) EDX analizi (b) XRD paterni.....  | 42 |
| 3.14. H4 kodlu harç örneğine ait (a) EDX analizi (b) XRD paterni.....  | 43 |
| 3.15. H5 kodlu harç örneğine ait (a) EDX analizi (b) XRD paterni.....  | 44 |
| 3.16. H6 kodlu harç örneğine ait (a) EDX analizi (b) XRD paterni.....  | 45 |
| 3.17. H7 kodlu harç örneğine ait (a) EDX analizi ve (b) XRD paterni.....   | 46 |
| 3.18. H8 kodlu harç örneğine ait (a) EDX analizi ve (b) XRD paterni.....   | 47 |
| 3.19. H9 kodlu harç örneğine ait (a) EDX analizi ve (b) XRD paterni.....   | 48 |
| 3.20. H10 kodlu harç örneğine ait (a) EDX analizi ve (b) XRD paterni.....  | 49 |
| 3.21. H11 kodlu harç örneğine ait (a) EDX analizi ve (b) XRD paterni.....  | 50 |
| 3.22. H12 kodlu harç örneğine ait (a) EDX analizi ve (b) XRD paterni.....  | 51 |
| 3.23. H13 kodlu harç örneğine ait (a) EDX analizi ve (b) XRD paterni.....  | 52 |
| 3.24. H14 kodlu harç örneğine ait (a) EDX analizi (b) XRD paterni.....   | 53 |
| 3.25. H1 kodlu harç örneğine ait DTA/TG grafiği.....   | 59 |
| 3.26. H2 kodlu harç örneğine ait DTA/TG grafiği.....   | 59 |

|   |    |
|---|----|
| 3.27. H3 kodlu harç örneğine ait DTA/TG grafiği.....  | 60 |
| 3.28. H4 kodlu harç örneğine ait DTA/TG grafiği.....  | 60 |
| 3.29. H5 kodlu harç örneğine ait DTA/TG grafiği.....  | 61 |
| 3.30. H6 kodlu harç örneğine ait DTA/TG grafiği.....  | 61 |
| 3.31. H7 kodlu harç örneğine ait DTA/TG grafiği.....  | 62 |
| 3.32. H8 kodlu harç örneğine ait DTA/TG grafiği.....  | 62 |
| 3.33. H9 kodlu harç örneğine ait DTA/TG grafiği.....  | 63 |
| 3.34. H10 kodlu harç örneğine ait DTA/TG grafiği.....   | 63 |
| 3.35. H11 kodlu harç örneğine ait DTA/TG grafiği.....   | 64 |
| 3.36. H12 kodlu harç örneğine ait DTA/TG grafiği.....   | 64 |
| 3.37. H13 kodlu harç örneğine ait DTA/TG grafiği.....   | 65 |
| 3.38. H14 kodlu harç örneğine ait DTA/TG grafiği.....   | 65 |
| 3.39. Parlatılmış yüzeyden alınmış BSE görüntüsü.....   | 69 |
| 3.40. Parlatılmış yüzeyden alınmış (a) stereo mikroskop ve (b) BSE görüntüsü..                  | 70 |
| 3.41. Parlatılmış yüzeyden alınmış BSE görüntüsü.....   | 71 |
| 3.42. EDX analizlerine ait spektrumlar.....   | 73 |
| 3.43. Parlatılmış yüzeyden alınmış elementel harita (Numune H5).....                            | 74 |
| 3.44. Harç ile tuğla arasındaki kesitin stereo mikroskop ve BSE görüntüleri<br>(Numune H4)..... | 75 |
| 3.45. Harç ile tuğla arasındaki kesitin elementel haritası (Numune H4).....                     | 76 |
| 3.46. Parlatılmış yüzeyden alınmış geri yansıyan elektron (BSE) görüntüleri.....                | 77 |
| 3.47. Parlatılmış yüzeyden alınmış BSE görüntüsü.....   | 78 |
| 3.48. EDX analizlerine ait spektrumlar.....   | 79 |
| 3.49. Parlatılmış yüzeyden alınmış elementel harita (Numune H14).....                           | 81 |
| 3.50. Parlatılmış yüzeyden alınmış elementel harita (Numune H7).....                            | 82 |
| 3.51. Parlatılmış yüzeyden alınmış elementel harita (Numune H8).....                            | 83 |
| 3.52. H2 kodlu numuneden alınmış BSE görüntüleri.....   | 86 |
| 3.53. H1 kodlu harç numunesinden alınmış SE görüntüleri.....                                    | 89 |
| 3.54. H1 kodlu numuneden alınmış SE görüntüleri.....  | 91 |
| 3.55. H6 kodlu numuneden alınmış BSE görüntüsü.....   | 91 |
| 3.56. H6 kodlu numuneden alınmış SE görüntüleri.....  | 92 |
| 3.57. H6 ve H4 kodlu numunelerden alınmış SE görüntüleri.....                                   | 93 |

|  |     |
|--|-----|
| 3.58. H5 kodlu harç numunesinden alınmış SE görüntüleri.....       | 95  |
| 3.59. H8 kodlu numuneden alınmış kırık yüzey SE görüntüleri.....   | 97  |
| 3.60. H8 kodlu numuneden alınmış kırık yüzey SE görüntüleri.....   | 99  |
| 3.61. H8 ve H9 kodlu numuneden alınmış SE görüntüleri.....         | 100 |
| 3.62. H8 kodlu numuneden alınmış SE görüntüleri.....               | 102 |
| 3.63. H12 kodlu numuneden alınmış SE görüntüsü.....                | 101 |
| 3.64. H9 kodlu numuneden alınmış kırık yüzey SE görüntüleri.....   | 103 |
| 3.65. H12 kodlu numuneden alınmış kırık yüzey SE görüntüleri.....  | 104 |
| 3.66. H12 Numaralı numuneden alınmış kırık yüzey SE görüntüsü..... | 105 |
| 3.67. H11 kodlu numuneden alınmış kırık yüzey SE görüntüsü.....    | 105 |
| 3.68. H7 kodlu numuneden alınmış kırık yüzey BSE görüntüsü.....    | 106 |
| 3.69. H14 kodlu numuneden alınmış kırık yüzey BSE görüntüsü.....   | 106 |

## ÇİZELGELER DİZİNİ

|  |    |
|--|----|
| 1.1. Termogravimetrik analizlerde belirli sıcaklık aralıklarında gerçekleşen kütle kayıplarını gösteren çizelge.....                                 | 3  |
| 1.2. Tornai katedrali harç örneklerinin kimyasal analiz sonuçlarını ve hidroliklik ve çimentolaşma indekslerini gösteren çizelge.....                | 4  |
| 1.3. Farklı harç gruplarından elde edilen kimyasal analiz sonuçları.....   | 11 |
| 1.4. TG analizlerinde farklı harç gruplarında, belirli sıcaklık aralıklarında gerçekleşen kütle kayıplarının yüzdece miktarını gösteren çizelge..... | 11 |
| 1.5. Harçlarla yapılan XRD analizi sonuçları.....  | 12 |
| 1.6. Harçlarla yapılan XRF analizi sonuçları.....  | 12 |
| 1.7. TG analizlerinde farklı harç gruplarında, belirli sıcaklık aralıklarında gerçekleşen kütle kayıplarının yüzdece miktarını gösteren çizelge..... | 13 |
| 1.8. Kum katkılı kireç harç örneğinde, Ca(OH) <sub>2</sub> ve CaCO <sub>3</sub> miktarının zamanla değişimini gösteren çizelge.....                  | 14 |
| 1.9. Tuğla örneklerinin kimyasal analiz sonuçları.....   | 15 |
| 3.1. XRF analizlerinden elde edilen oksit yüzdeleri.....   | 54 |
| 3.2. XRF analizlerinden elde edilen oksit yüzdeleri.....   | 55 |
| 3.3. Harç örneklerinin agrega özellikleri ile hidroliklik ve çimentolaşma indeksleri.....  | 57 |
| 3.4. TG analizinde belirli sıcaklık aralıklarında gerçekleşen kütle kayıplarını gösteren çizelge.....  | 66 |
| 3.5. Kum katkılı harç örnekleri ile hesaplanmış ateş zayıyatının yüzdece değerleri.....  | 67 |
| 3.6. Seramik katkılı harç örnekleri ile hesaplanmış ateş zayıyatının yüzdece değerleri.....  | 67 |
| 3.7. Eski harçların kimyasal karakterlerini belirlemek amacıyla kullanılan çizelge.....  | 67 |
| 3.8. EDX analiz sonucunda elde edilen element ve oksit yüzdeleri.....  | 73 |
| 3.9. EDX analizleri sonucunda elde edilen element ve oksit yüzdeleri.....  | 80 |

## 1. GİRİŞ

20. yüzyılın sonlarında fen ve mühendislik alanlarındaki gelişmeler, diğer bilim dalları için de yeni ufuklar açmış, geliştirilen son derece hassas ölçüm cihazları, karşılaşılan problemlerin çözümlerinde farklı yöntem ve olanaklar sunmuştur. Bu gelişmelerle birlikte disiplinler arası çalışmalar önemli bir gereklilik haline gelmiştir. Diğer bütün bilim dallarında olduğu gibi bu gelişmeler arkeoloji bilimine de oldukça önemli katkılar sağlamaktadır. Arkeoloji bilimi, kazılarda ortaya çıkarılan tarihi yapıları, kültürel, sanatsal ve tarihsel yönden inceleyen bir bilim dalıdır. Arkeologlar için geçmiş dönemlerde yaşamış toplumların ürettikleri ve kullandıkları malzemelerin ve bu malzemelerin dönemler içindeki değişimlerinin anlaşılması söz konusu toplumların sosyal ve teknolojik evrim süreçlerinin anlaşılmasında oldukça önemlidir. Antik yapı malzemeleri bu malzemelerin başında gelmektedir. Özellikle eski eserlerde bulunan harç ve sıvalar, kullandıkları dönemin yapım teknolojisi hakkında önemli bilgiler verdikleri için tarihi belge niteliği taşımaktadırlar.

Harç ve sıvalar, bina yapım sırasındaki ve sonraki işlevleri ile, günümüz yapılarında olduğu gibi tarihi anıtlarında en önemli yapı elemanlarıdır [1]. Yapılarda harç kullanımının temel amacı, yapı bileşenlerini meydana getiren elemanların birbirleri ile bağlantısını sağlayarak bir bütün oluşturmaktır. Böylece, bileşenlere gelen basınç yüklerinin dağılımını gerçekleştiren harç, bileşenlerin esnemesine de yardımcı olur. Harç kullanımının diğer bir sebebi ise, yapı elemanlarını havanın bozucu etkilerinden korumaktır [2]. Eski yapılarda, son yıllara kadar bu tür malzemeler üzerinde yapılması gerekli olan çalışmalara yeterince önem verilmemiş, restorasyon ve konservasyon çalışmalarında orijinal malzemeler yenileri ile değiştirilerek gerekli dökümantasyon yapılmadan yok edilmiştir [1].

1900'lü yılların başlarında, eski harç ve sıvaların yapısal özellikleri ve üretim süreçleri ile ilgili bilgilerin derlendiği birçok kitap yayınlanmıştır. Bu kitaplardan en çok bilineni Cowper tarafından yazılan ve 1927 yılında basılmış olan "Lime and Lime Mortars" [3] adlı kitaptır. Bu kitap, kireç yakma işlemi, kireç türleri ve sınıflandırılması, kireç kullanımı ve tarihsel gelişimi, kireç harç ve

sıvalar ve içerikleri ve puzolanlar gibi konuları içeren geniş kapsamlı bir derleme niteliğindedir. Diğer bir kitap ise ünlü mimar Vitruvius tarafından yazılan “Mimarlık Üzerine On kitap” [4] adlı kitaptır. Vitruvius kitabında, Roma döneminde harç ve sıva üretim süreçlerini detaylı bir biçimde anlatmaktadır.

Son yıllarda ise gelişen teknik olanaklara bağlı olarak dünyanın birçok bölgesindeki tarihi yapılardan alınan eski harç ve sıvalar üzerine birçok çalışma yapılmış ve bu çalışmalar önemli dergilerde yayınlanmıştır. Literatürde bu alanda yapılan bazı çalışmalar ve çalışmalarda elde edilen bazı sonuçlar Bölüm 1.1’de verilmiştir.

### **1.1. Eski Harçlar Üzerine Yapılmış Karakterizasyon Çalışmaları**

Alvarez ve ark. [5], İspanya’daki Pamplona katedralinden aldıkları harç örneklerinin termal, mineralojik ve kimyasal özellikleri üzerine çalışmışlar ve bu harç örneklerinin bağlayıcı ve agrega özelliklerini ortaya koyarak, TG ve DTA analizlerinin bu tip çalışmalardaki önemini vurgulamışlardır. XRD çalışmaları sonunda Pamplona katedrali harçlarının ana bileşenlerinin kalsit ve  $\alpha$ -SiO<sub>2</sub> olduğunu, harçlarda bu fazlar dışında düşük miktarda kompleks silikatlarında bulunduğunu ancak alçı fazının bulunmadığını göstermişlerdir. DTA ve TG analizlerinde ise belirli sıcaklık aralıklarındaki kütle kayıplarını dikkate alarak harçların hidrolik özelliklerini belirlemeye çalışmışlardır.

Alvarez ve ark. [5]’nin TG analizlerinde elde ettikleri sonuçlar Çizelge 1.1’de verilmiştir. TG analizlerinde, 20-120°C’deki kütle değişimi, fiziksel suyun uzaklaşması, 300-550°C’deki kütle değişimi, kireç ile seramik agregaların reaksiyonu sonucu oluşan yapıdaki kalsiyum silikat ve aliminat hidrat yapılarındaki kimyasal suyun uzaklaşması, 550-610°C’deki kütle değişimi, magnezyum karbonat (MgCO<sub>3</sub>)’in yapısındaki CO<sub>2</sub>’nin uzaklaşması, 610-880°C’deki kütle değişimi ise kalsit (CaCO<sub>3</sub>)’in yapısındaki CO<sub>2</sub>’nin uzaklaşması nedeniyle gerçekleşmiştir.

**Çizelge 1.1.** Termogravimetrik analizlerde belirli sıcaklık aralıklarında gerçekleşen kütle kayıplarını gösteren çizelge [5]

| Zone | Temperature ranges and associated weight losses (%) |           |           |           |
|------|---|-----------|-----------|-----------|
|      | 20–120°C  | 300–550°C | 550–610°C | 610–880°C |
| MC1  | 0.50  | 1.86      | 0.83      | 22.27     |
| MC2  | 0.25  | 2.11      | 0.82      | 28.29     |
| MC3  | 0.97  | 2.68      | 0.81      | 28.12     |
| MC4  | 0.85  | 2.72      | 0.87      | 30.64     |
| MC5  | 0.30  | 1.83      | 0.68      | 28.61     |
| MC6  | 1.21  | 5.49      | 0.70      | 18.46     |

Moropoulou ve ark. [6] hamam, sarnıç, su kemeri gibi eski yapılarda kullanılan harçlar üzerinde yaptıkları çalışmada, bağlayıcı çeşitleri, doğal ve yapay puzolan kullanımının harçların performanslarına, hidrolik özelliklerine ve ömürlerine olan etkilerini ve organik katkı maddelerinin harçlara kazandırdığı özellikleri araştırmışlardır.

Elsen ve ark. [7], Belçika'daki Tournai katedralinden aldıkları harç örneklerini çeşitli kimyasal ve mikroskopik tekniklerle incelemişler, döneme ait harç örneklerinde kullanılan orijinal malzemeler ve kaynakları hakkında bilgi sahibi olmaya çalışmışlar ve bu tür kompozit malzemelerin karakterizasyonunda kimyasal ve mineralojik çalışmalar öncesinde optik mikroskop ve ince kesit çalışmalarının önemini vurgulamışlardır. Çalışmalarında, mikroprop analiz sonuçlarını değerlendirmiş ve harçların hidrolik özelliklerini de ortaya koymaya çalışmışlardır. Elsen ve ark. [7], harçların hidroliklik ve çimentolaşma indekslerini denklem 1.1 ve 1.2 yardımıyla hesaplamışlar ve sonuçları tablo halinde vermişlerdir (Çizelge 1.2).

$$H.I. = \frac{(\%Al_2O_3 + \%Fe_2O_3 + \%SiO_2)}{(\%CaO + \%MgO)} \quad (1.1)$$

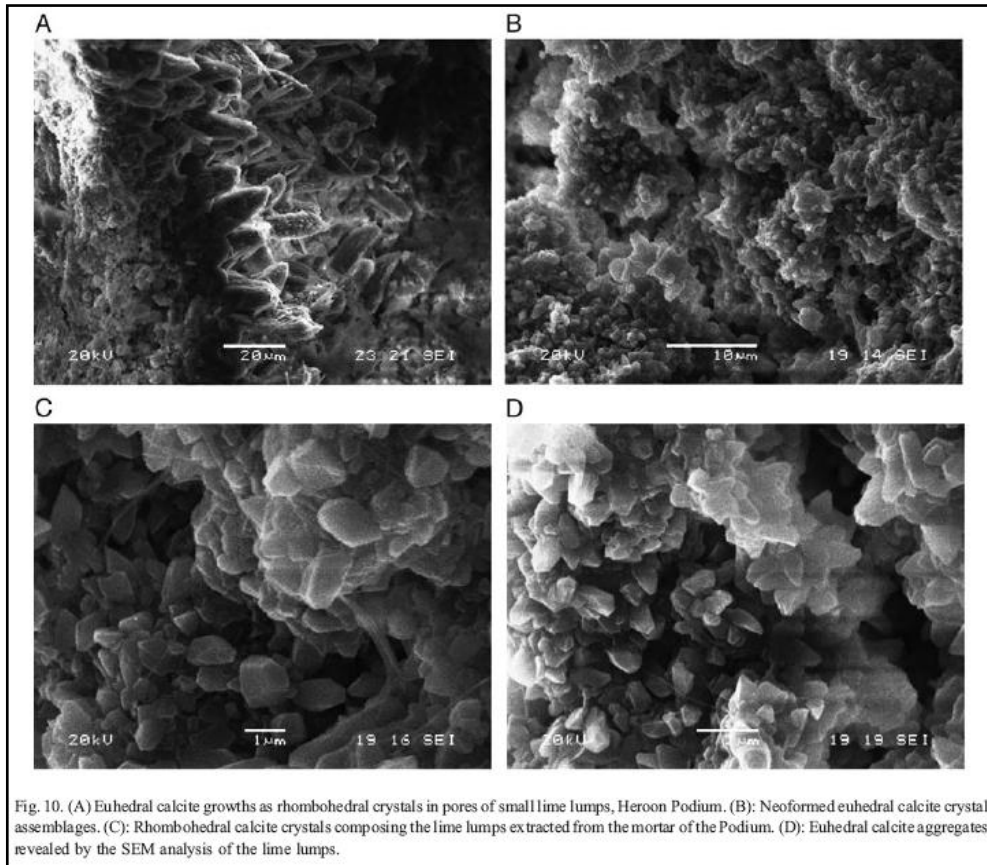
$$C.I. = \frac{(1.1\%Al_2O_3 + 0.7\%Fe_2O_3 + 2.8\%SiO_2)}{(\%CaO + 1.4\%MgO)} \quad (1.2)$$

**Çizelge 1.2.** Tornai katedrali harç örneklerinin kimyasal analiz sonuçlarını ve hidroliklik ve çimentolaşma indekslerini gösteren çizelge [7]

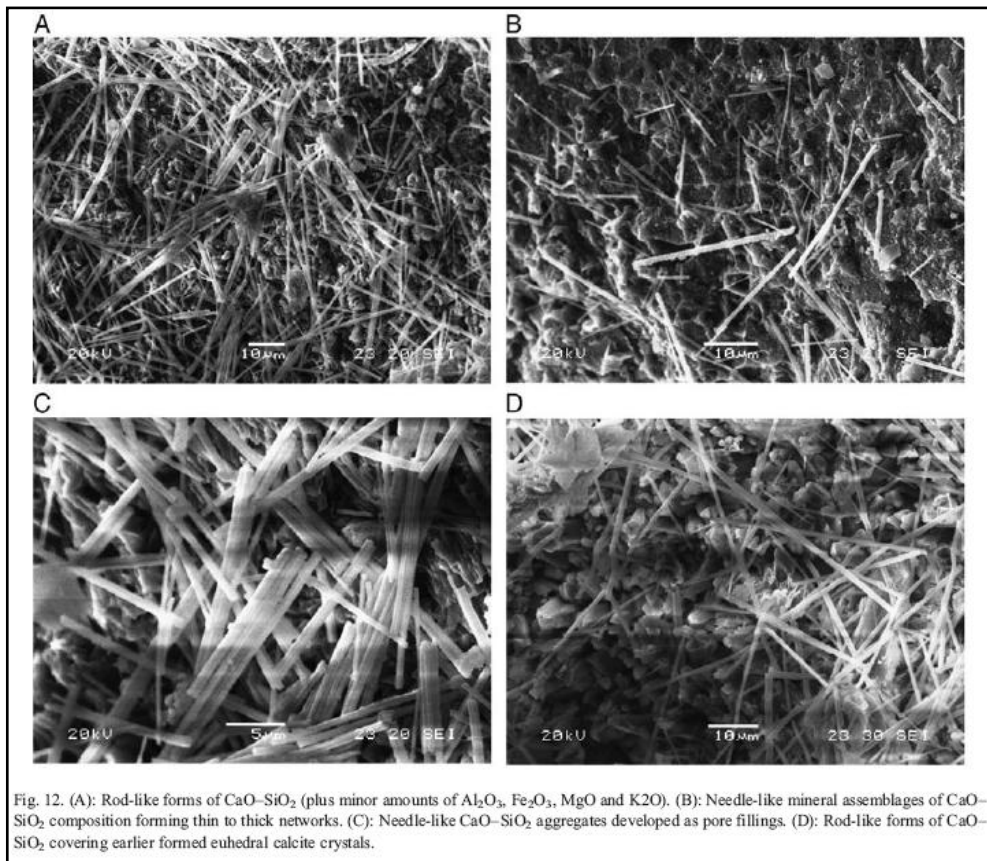
| <i>i</i> =hydraulicity index, CI=cementation index |       |      |                                |                                |                  |                 |          |      |
|--|-------|------|--------------------------------|--------------------------------|------------------|-----------------|----------|------|
| Sample No.   | CaO   | MgO  | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | SiO <sub>2</sub> | CO <sub>2</sub> | <i>i</i> | CI   |
| 1  | 18.62 | 0.26 | 0.97                           | 2.60                           | b.d.             | 12.0            | /        | /    |
| 2  | 31.07 | 0.37 | 0.77                           | 3.29                           | 0.41             | 19.8            | 0.14     | 0.17 |
| 3  | 29.32 | 0.22 | 0.39                           | 1.02                           | 0.29             | 21.7            | 0.06     | 0.07 |
| 4  | 32.24 | 0.22 | 0.32                           | 1.09                           | 0.35             | 24.0            | 0.05     | 0.07 |
| 5  | 22.38 | 0.33 | 1.11                           | 2.52                           | 0.64             | 15.0            | 0.19     | 0.23 |
| 6  | 31.26 | 0.60 | 0.95                           | 2.75                           | 2.47             | 19.0            | 0.19     | 0.33 |
| 7a   | 22.25 | 0.53 | 2.42                           | 4.07                           | 1.32             | 11.7            | 0.34     | 0.43 |
| 7b   | 22.05 | 0.64 | 1.64                           | 3.14                           | 0.93             | 13.6            | 0.25     | 0.31 |
| 8  | 23.35 | 0.30 | 0.64                           | 1.84                           | 0.12             | 15.3            | 0.11     | 0.12 |
| 9  | 19.98 | 0.30 | 0.75                           | 2.37                           | 0.08             | 13.7            | 0.16     | 0.16 |
| 10   | 27.37 | 0.41 | 0.58                           | 1.09                           | 0.27             | 19.3            | 0.07     | 0.08 |
| 11   | 32.43 | 0.22 | 0.34                           | 0.80                           | 0.41             | 22.9            | 0.05     | 0.07 |
| 12   | 33.79 | 0.26 | 0.41                           | 1.24                           | 0.46             | 23.4            | 0.06     | 0.09 |

Bruno ve ark. [8], İtalya'nın Bari kentindeki bir tarihi yapıdan aldıkları harç örneklerinin kimyasal, fiziksel ve mineralojik özelliklerini ortaya koymayı amaçlamış ve çalışmalarında XRD, DTA ve TG analiz tekniklerinden yararlanarak harç örneklerinin bağlayıcı ve agrega özelliklerini ortaya koymaya çalışmışlardır. XRD analizlerinden, harçların kalsit, kuvars, feldspar fazlarının yanında az miktarda kil mineralleri içerdiğini görmüşlerdir.

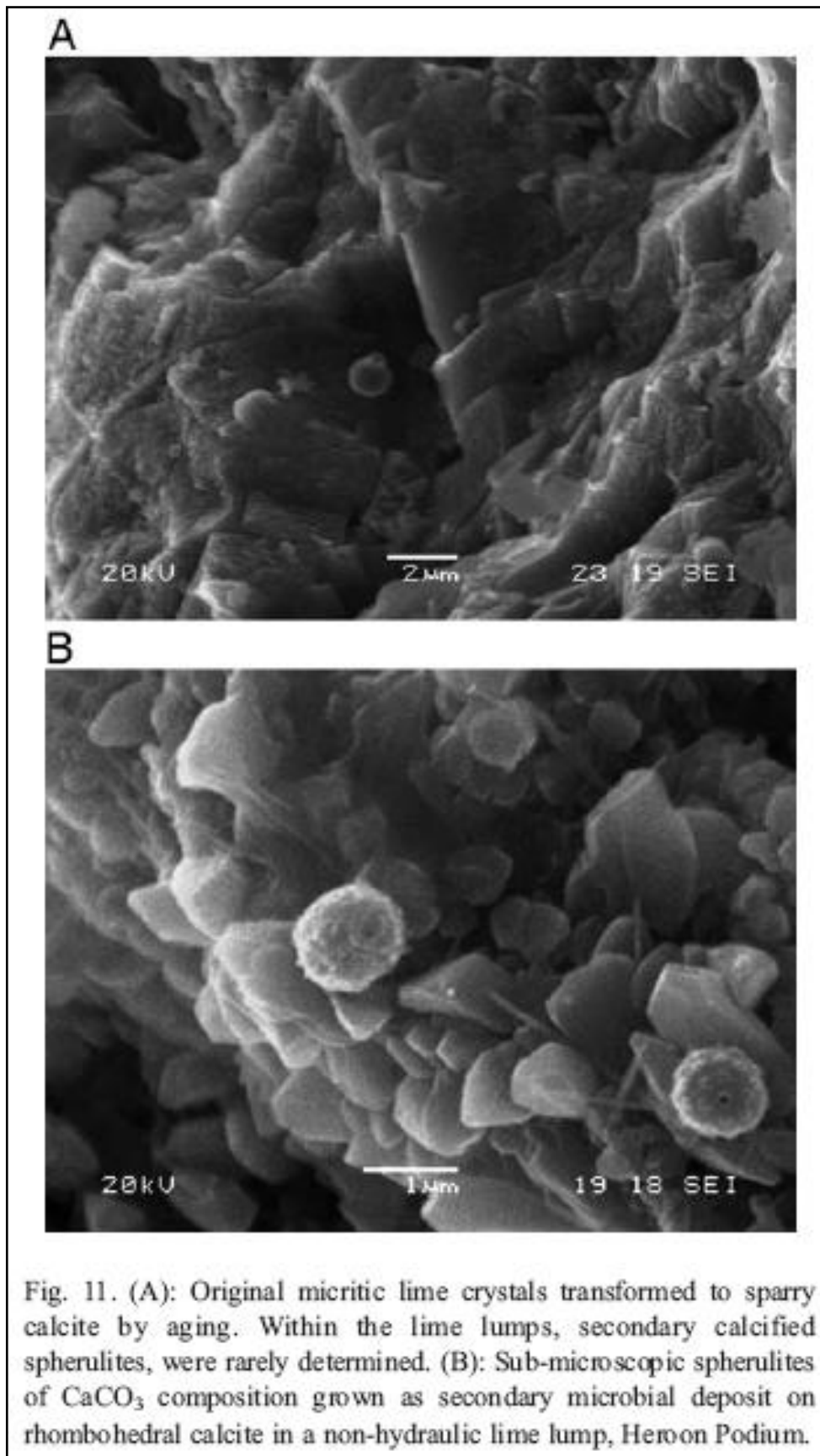
Zamba ve ark. [9] çalışmalarında, Yunanistan'da Roma dönemine ait bir yapıdan aldıkları harç örneklerinin karakterizasyonunu yapmışlar ve harç örneklerinin kimyasal kompozisyonlarının kalsit, kuvars ve düşük oranda kil minerallerinden oluştuğunu ortaya koymuşlardır. Çalışmalarında SEM analizlerine de geniş yer vermişlerdir. Zamba ve ark. [9]'ın harçlardan elde ettikleri mikro yapı görüntüleri Şekil 1.1a-d'de görülmektedir.



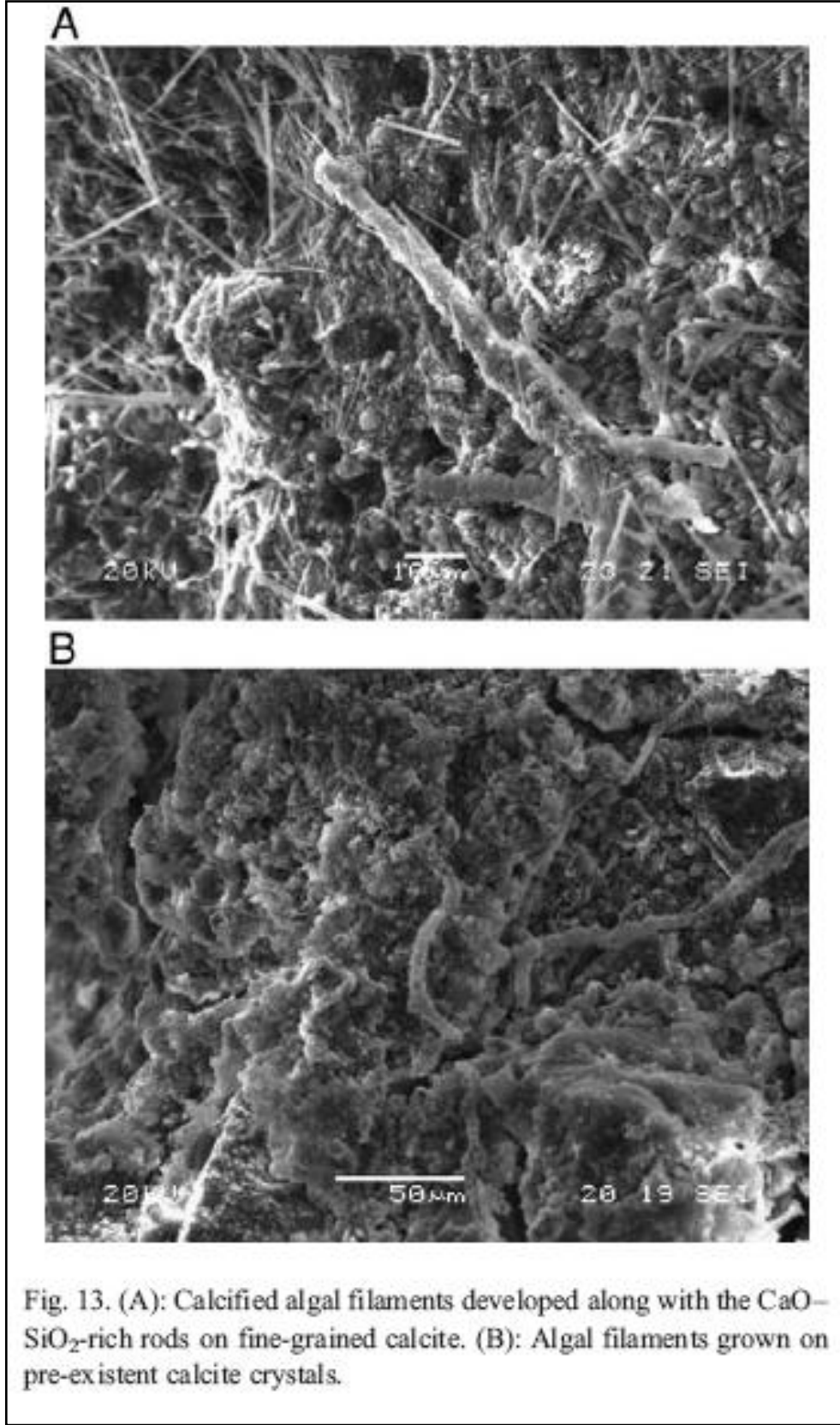
(a)



(b)



(c)



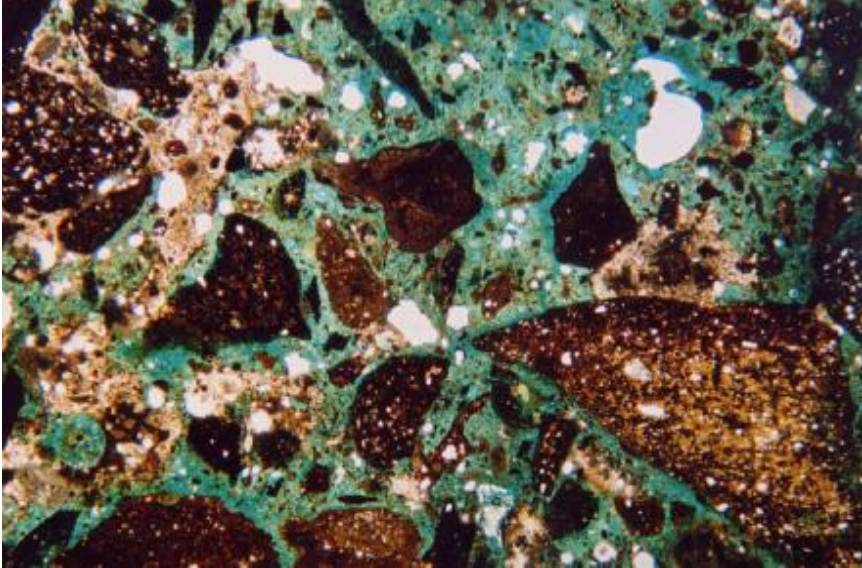
(d)

Şekil 1.1. (a,d) Harç örneklerine ait mikro yapı görüntüleri [9]

Pavia ve Caro [10] çalışmalarında Roma dönemine ait harçlar üzerinde petrografik analizler yaparak harçlarda bağlayıcı ve agrega özelliklerini ortaya koymaya çalışmışlardır. İnce kesit tekniği ile hazırlanmış harç örneklerine ait mikroskop görüntüleri Şekil 1.2a ve b’de görülmektedir.



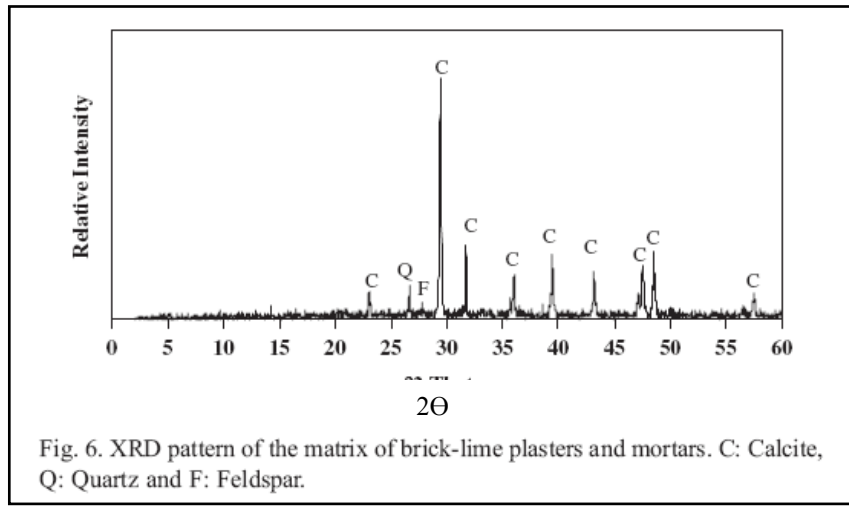
(a)



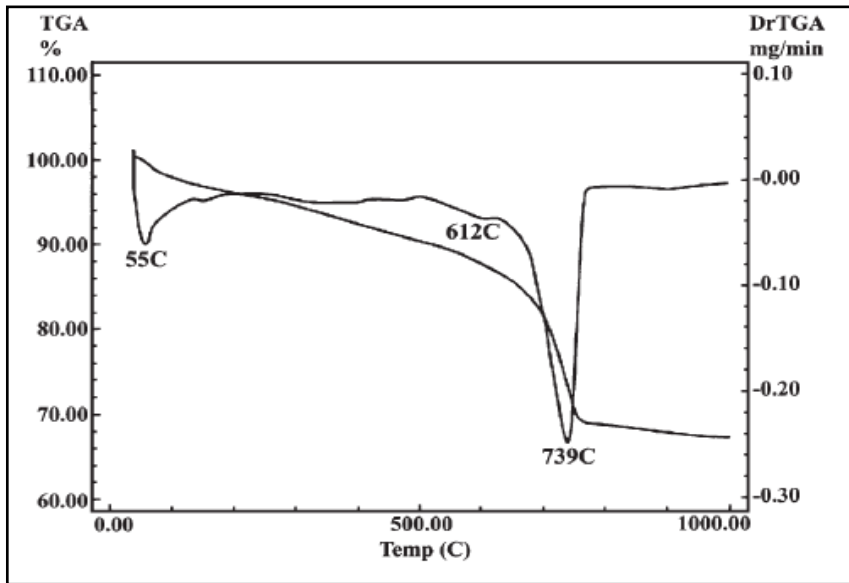
(b)

**Şekil 1.2.** (a,b) İnce kesit çalışmalarında elde edilen görüntüler [10]

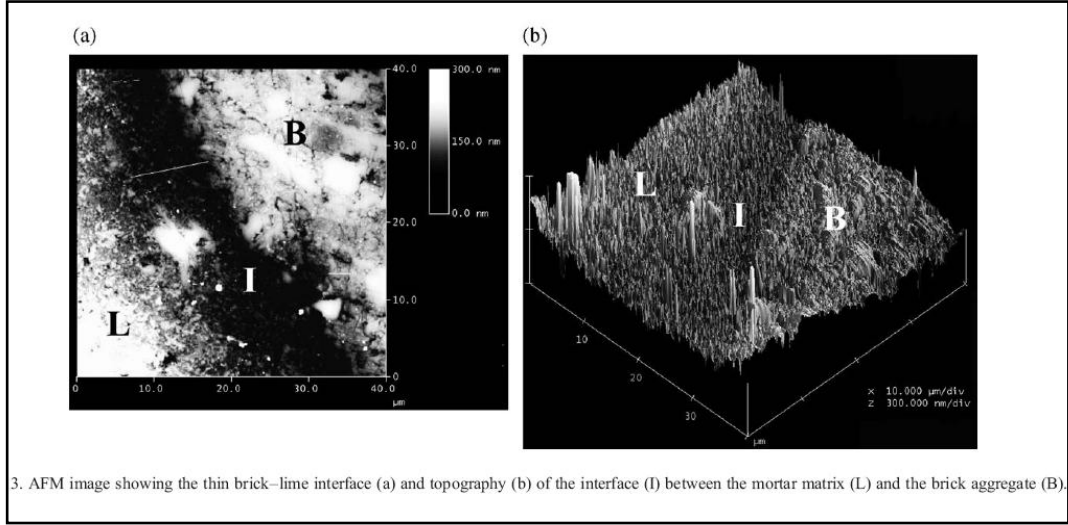
Böke ve ark. [11] çalışmalarında, bazı Osmanlı yapılarından aldıkları harç ve sıva örneklerini, hammadde özelliklerini, temel fiziksel, mineralojik, mikro yapısal ve hidrolik özelliklerini belirlemek amacıyla XRD, SEM-EDS, AFM, TGA tekniklerini kullanarak incelemişlerdir. Çalışmalarında harç üretiminde agrega olarak kullanılan öğütülmüş tuğla parçacıklarının harçların hidrolik özellikleri üzerindeki etkileri üzerinde durmuşlar ve bu tür malzemelerin kireç harçlarının hidrolik özelliğini artırdığını ortaya koymuşlardır. Analizlerde elde edilen bazı sonuçlar Şekil 1.3-1.5’da verilmiştir.



Şekil 1.3. Harç örneğine ait XRD paterni [11]



Şekil 1.4. Harç örneğine ait TG ve DTG grafiği [11]



Şekil 1.5. Harç örneğine ait AFM analizleri [11]

Maravelaki-Kalaitzaki ve ark. [12] yaptıkları çalışmalarda, eski yapılardan aldıkları harç örneklerini kireç katkılı, hidrolik kireç katkılı, öğütölmüş tuğla katkılı ve puzolan katkılı olmak üzere gruplandırmış ve bu gruplardaki harç örneklerinin mineralojik ve kimyasal özelliklerini kıyaslamalı olarak ortaya koymuşlardır. Farklı harç gruplarındaki örneklere ait kimyasal analiz sonuçları Çizelge 1.3’de, TG analiz sonuçları ise Çizelge 1.4’de görölmektedir.

**Çizelge 1.3.** Farklı harç gruplarından elde edilen kimyasal analiz sonuçları [12]

| Complete chemical analysis of the samples |       |      |                   |                                |                    |                   |                   |                  |
|---|-------|------|-------------------|--------------------------------|--------------------|-------------------|-------------------|------------------|
|   | %CaO  | %MgO | %SiO <sub>2</sub> | %R <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | %Na <sub>2</sub> O | %K <sub>2</sub> O | CaO <sub>Cc</sub> | %SO <sub>3</sub> |
| <i>Lime mortars</i>                       |       |      |                   |                                |                    |                   |                   |                  |
| L1  | 42.39 | 0.56 | 6.64              | 1.45                           | 1.28               | 0.91              | 41.09             | 8.45             |
| Na1                                       | 42.12 | 0.89 | 6.35              | 0.89                           | 1.26               | 0.95              | 42.05             | 9.12             |
| SM1                                       | 41.10 | 1.87 | 8.11              | 2.54                           | 1.21               | 1.31              | 40.50             | 6.25             |
| EF6                                       | 50.54 | 0.92 | 2.88              | 0.41                           | 0.31               | 0.29              | 50.05             | 2.57             |
| Mean                                      | 44.04 | 1.06 | 6.00              | 1.32                           | 1.02               | 0.87              | 43.42             | 6.60             |
| S.D.                                      | 4.37  | 0.56 | 2.21              | 0.92                           | 0.47               | 0.42              | 4.46              | 2.95             |
| <i>Hydraulic lime mortars</i>             |       |      |                   |                                |                    |                   |                   |                  |
| CI1                                       | 41.53 | 0.98 | 12.86             | 3.11                           | 0.11               | 0.21              | 40.12             | 2.11             |
| SM7                                       | 42.52 | 1.17 | 10.37             | 3.85                           | 0.23               | 0.26              | 39.26             | 1.98             |
| HP1                                       | 42.02 | 1.53 | 10.73             | 4.23                           | 0.35               | 0.52              | 39.58             | 2.05             |
| HP2                                       | 39.67 | 0.32 | 15.78             | 4.12                           | 0.55               | 0.68              | 36.96             | 2.14             |
| Mean                                      | 41.44 | 1.00 | 12.44             | 3.83                           | 0.31               | 0.42              | 38.98             | 2.07             |
| S.D.                                      | 1.24  | 0.51 | 2.49              | 0.50                           | 0.19               | 0.22              | 1.33              | 0.07             |
| <i>Crushed brick lime mortars</i>         |       |      |                   |                                |                    |                   |                   |                  |
| L3  | 34.14 | 1.19 | 29.69             | 4.12                           | 0.09               | 0.31              | 30.70             | 1.14             |
| F2  | 33.12 | 1.25 | 28.65             | 4.14                           | 0.21               | 0.36              | 31.85             | 1.98             |
| SF1                                       | 36.38 | 1.32 | 21.25             | 5.34                           | 0.34               | 0.48              | 34.27             | 1.08             |
| EF5                                       | 33.48 | 1.36 | 27.47             | 4.25                           | 0.61               | 0.78              | 31.15             | 1.25             |
| Mean                                      | 34.28 | 1.28 | 26.77             | 4.46                           | 0.31               | 0.48              | 31.99             | 1.36             |
| S.D.                                      | 1.46  | 0.08 | 3.79              | 0.59                           | 0.22               | 0.21              | 1.59              | 0.42             |
| <i>Pozzolanitic mortars</i>               |       |      |                   |                                |                    |                   |                   |                  |
| HP3                                       | 25.58 | 3.40 | 31.89             | 6.13                           | 0.24               | 0.31              | 23.98             | 0.85             |
| HP4                                       | 28.54 | 2.95 | 31.24             | 6.12                           | 0.19               | 0.32              | 25.91             | 0.41             |
| HP7                                       | 28.01 | 1.18 | 32.45             | 7.58                           | 0.34               | 0.87              | 24.54             | 1.23             |
| EF4                                       | 24.04 | 1.20 | 37.14             | 7.45                           | 0.85               | 0.78              | 21.10             | 1.38             |
| Mean                                      | 26.54 | 2.18 | 33.18             | 6.82                           | 0.41               | 0.57              | 23.88             | 0.97             |
| S.D.                                      | 2.11  | 1.16 | 2.69              | 0.80                           | 0.30               | 0.30              | 2.02              | 0.43             |

**Çizelge 1.4.** TG analizlerinde farklı harç gruplarında, belirli sıcaklık aralıklarında gerçekleşen kütle kayıplarının yüzdece miktarını gösteren çizelge [12]

| TG/DTG analysis of the total samples (M) and CO <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> O ratio (weight loss percent >600 °C/weight loss percent between 200 and 600 °C) |      |                                       |                |                |             |                                       |
|---|------|---------------------------------------|----------------|----------------|-------------|---------------------------------------|
| Samples   |      | Weight loss per temperature range (%) |                |                |             | CO <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> O (M) |
|   |      | <120 °C (M)                           | 120–200 °C (M) | 200–600 °C (M) | >600 °C (M) |                                       |
| Typical lime mortars (n=7)  | Mean | 0.6                                   | 0.55           | 1.33           | 34.58       | 26.00                                 |
|   | S.D. | 0.18                                  | 0.10           | 0.26           | 3.86        | 2.98                                  |
| Hydraulic lime mortars (n=8)  | Mean | 1.19                                  | 1.22           | 5.06           | 30.65       | 6.06                                  |
|   | S.D. | 0.27                                  | 0.69           | 0.99           | 3.31        | 1.81                                  |
| Crushed brick lime mortars (n=7)  | Mean | 1.40                                  | 0.91           | 4.46           | 24.94       | 5.59                                  |
|   | S.D. | 0.34                                  | 0.25           | 0.38           | 1.39        | 0.26                                  |
| Pozzolanitic mortars (n=6)  | Mean | 2.91                                  | 1.50           | 9.74           | 18.78       | 1.93                                  |
|   | S.D. | 1.28                                  | 0.57           | 2.10           | 1.21        | 0.49                                  |

n = the number of the investigated samples for each group.

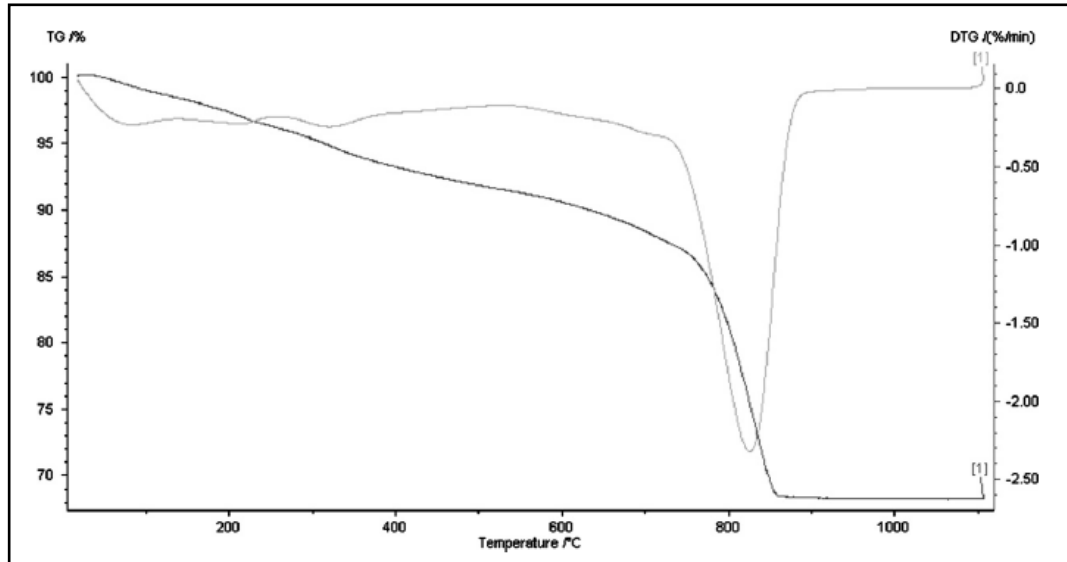
Velosa ve ark. [13], Roma dönemine ait harç örneklerini XRD, XRF, DTA, TG analizleri ve ince kesit çalışmalarında elde ettikleri sonuçlar doğrultunda değerlendirmiş ve döneme ait harç örneklerinin mineralojik ve kimyasal özelliklerini ortaya koymuşlardır. XRD, XRF analizi sonuçları Çizelge 1.5, 1.6’da, TG ve DTG grafiği ise Şekil 1.6’da görülmektedir.

**Çizelge 1.5.** Harçlarla yapılan XRD analizi sonuçları [13]

| Results of XRD analysis |        |         |          |                 |          |           |        |           |        |    |
|-------------------------|--------|---------|----------|-----------------|----------|-----------|--------|-----------|--------|----|
| Sample                  | Quartz | Calcite | Feldspar | Phyllosilicates | Dolomite | Magnesite | Halite | Anhydrite | Pyrite |    |
| CON 1                   | +++    | ++      | +        | +               | Tr       | Tr        | Tr     | Tr        | Tr     | -  |
| CON 2                   | +++    | ++      | +        | +               | Tr       | +         | Tr     | Tr        | Tr     | Tr |
| CON 4                   | +++    | ++      | +        | +               | Tr       | -         | Tr     | Tr        | Tr     | Tr |
| CON 5                   | +++    | ++      | +        | +               | Tr       | -         | Tr     | Tr        | Tr     | Tr |
| CON 5 int               | ++     | +++     | +        | -               | Tr       | -         | Tr     | Tr        | Tr     | -  |
| CON 5 ext               | +++    | ++      | +        | +               | Tr       | Tr        | Tr     | Tr        | Tr     | Tr |

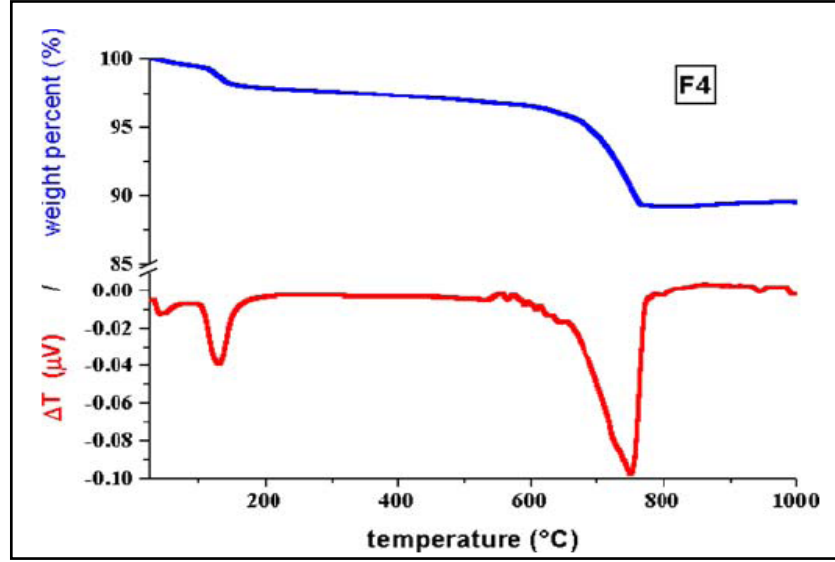
**Çizelge 1.6.** Harçlarla yapılan XRF analizi sonuçları [13]

| Results of XRF analysis for major elements (%) |                  |       |                                |                                |      |                  |                   |                  |                               |      |       |
|--|------------------|-------|--------------------------------|--------------------------------|------|------------------|-------------------|------------------|-------------------------------|------|-------|
| Sample   | SiO <sub>2</sub> | CaO   | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | MgO  | K <sub>2</sub> O | Na <sub>2</sub> O | TiO <sub>2</sub> | P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> | MnO  | Total |
| CON 1  | 35.48            | 20.32 | 8.93                           | 2.29                           | 2.51 | 1.16             | 0.69              | 0.34             | 0.32                          | 0.03 | 72.07 |
| CON 2  | 51.21            | 12.95 | 11.31                          | 3.59                           | 1.46 | 1.36             | 0.58              | 0.63             | 0.35                          | 0.02 | 83.46 |
| CON 4  | 41.21            | 13.90 | 9.41                           | 2.93                           | 4.48 | 1.03             | 0.39              | 0.45             | 0.31                          | 0.05 | 74.16 |
| CON 5  | 34.90            | 17.69 | 9.12                           | 3.17                           | 4.16 | 0.86             | 0.33              | 0.45             | 0.29                          | 0.04 | 71.01 |
| CON 5 int                                      | 28.42            | 22.05 | 7.52                           | 2.81                           | 4.01 | 0.71             | 0.32              | 0.39             | 0.31                          | 0.04 | 66.58 |
| CON 5 ext                                      | 39.48            | 14.77 | 8.27                           | 3.16                           | 4.23 | 0.70             | 0.27              | 0.47             | 0.22                          | 0.04 | 71.61 |



**Şekil 1.6.** Harç örneğine ait TG ve DTG grafikleri [13]

Bultrini ve ark. [14] yaptıkları çalışmada tarihi yapılardan aldıkları harç örneklerinin mineralojik ve termal özelliklerini ortaya koymuşlardır. Termal analizlerden elde ettikleri sonuçlar Çizelge 1.7’de görülmektedir.

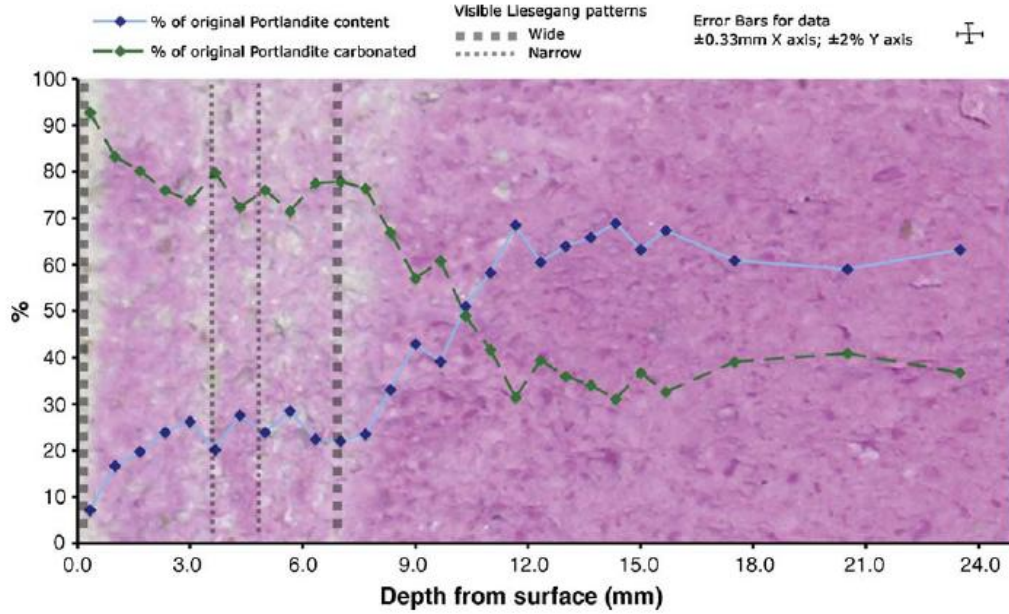


Şekil 1.7. Harç örneğine ait TG ve DTG grafikleri [14]

Çizelge 1.7. TG analizlerinde farklı harç gruplarında, belirli sıcaklık aralıklarında gerçekleşen kütle kayıplarının yüzde miktarını gösteren çizelge [14]

| Mortar | Weight loss per temperature range expressed in weight percentage (wt%) |            |                                 |                                   | Ratio CO <sub>2</sub> /hydraulic H <sub>2</sub> O |
|--------|--|------------|---------------------------------|-----------------------------------|---|
|        | 25–120 °C  | 120–200 °C | 200–600 °C<br>(hydraulic water) | 600–1000 °C<br>(CO <sub>2</sub> ) |   |
| F1     | 0.2  | 0.1        | 1.8                             | 10.5                              | 6.0   |
| F2     | 0.2  | 0.1        | 1.1                             | 7.5                               | 6.7   |
| F3     | 0.5  | 0.1        | 1.6                             | 10.9                              | 6.7   |
| F4     | 0.9  | 1.2        | 1.4                             | 7.0                               | 5.1   |
| L1     | 1.4  | 0.0        | 1.0                             | 39.4                              | 40.7  |
| L1B    | 0.5  | 0.0        | 1.1                             | 8.9                               | 8.3   |
| L2     | 0.6  | 0.2        | 2.5                             | 15.9                              | 6.5   |
| L6     | 0.2  | 0.1        | 1.3                             | 12.3                              | 9.4   |
| L8     | 0.9  | 0.4        | 3.5                             | 10.0                              | 2.8   |
| L10    | 0.5  | 0.3        | 1.6                             | 14.1                              | 8.6   |
| L11    | 0.1  | 0.0        | 0.9                             | 5.1                               | 5.6   |
| LV2    | 0.2  | 0.1        | 1.4                             | 13.7                              | 9.8   |
| LV8    | 0.9  | 0.4        | 3.5                             | 10.0                              | 2.8   |
| B3     | 0.0  | 0.0        | 1.4                             | 11.1                              | 8.0   |
| CP     | 0.3  | 0.2        | 2.5                             | 21.7                              | 8.7   |
| T1     | 0.2  | 0.1        | 1.1                             | 5.7                               | 5.2   |
| T2     | 0.4  | 0.2        | 1.3                             | 9.9                               | 7.8   |
| S4     | 0.2  | 0.1        | 0.9                             | 5.2                               | 6.0   |
| S5     | 0.1  | 0.0        | 1.1                             | 10.2                              | 9.1   |
| S7     | 0.2  | 0.2        | 1.0                             | 4.1                               | 4.2   |
| N4     | 0.5  | 0.4        | 2.0                             | 16.2                              | 8.1   |
| N5     | 0.2  | 0.1        | 1.3                             | 7.0                               | 5.6   |
| HC4e   | 0.5  | 0.3        | 1.9                             | 39.5                              | 20.3  |
| HC4ei  | 1.3  | 0.5        | 3.8                             | 17.6                              | 4.6   |
| HC4i   | 0.4  | 0.2        | 2.3                             | 6.2                               | 2.7   |
| HC3i   | 1.2  | 0.2        | 4.0                             | 9.5                               | 2.4   |
| HC3e   | 0.4  | 0.3        | 1.6                             | 10.6                              | 6.6   |
| HC5i   | 0.3  | 0.2        | 1.3                             | 4.1                               | 3.2   |

Lawrence ve ark. [15] yaptıkları çalışmada, hidrolik olamayan kireç harçlarda karbondioksitin karbonatlaşmaya olan etkilerini ve kireç harçlarındaki karbonatlaşma hızını yaptıkları termogravimetrik analizler yardımıyla belirlemişlerdir



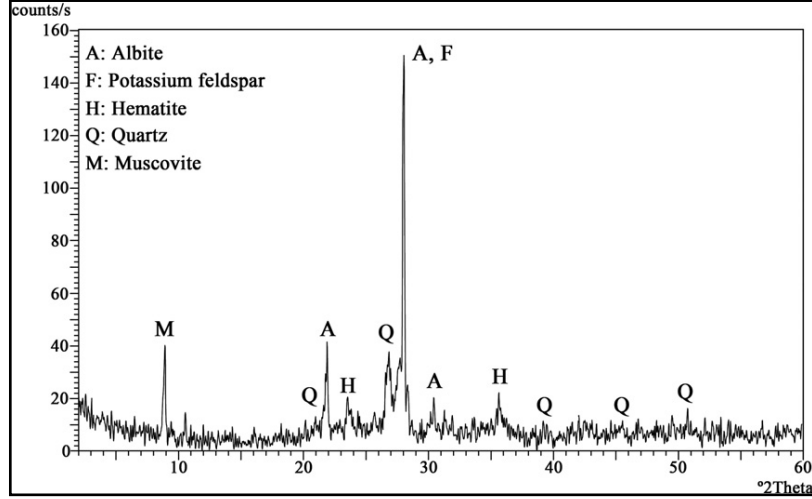
Şekil 1.8. Kireç harcında 59 gün sonunda oluşan karbonatlaşmanın derinliğe göre değişimini gösteren yüksek çözünürlük TGA grafiği [15]

Çizelge 1.8. Kum katkılı kireç harç örneğinde,  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  ve  $\text{CaCO}_3$  miktarının zamanla değişimini gösteren çizelge [15]

| $\text{Ca}(\text{OH})_2$ calculated from TGA data (wt.%) |        |        |         | Carbonation (%) |        |        |         |
|--|--------|--------|---------|-----------------|--------|--------|---------|
| Day 14   | Day 28 | Day 90 | Day 180 | Day 14          | Day 28 | Day 90 | Day 180 |
| 6.58   | 4.25   | 2.84   | 0.58    | 36.97           | 59.29  | 72.80  | 91.54   |

Şekil 1.8'deki TGA grafiğinde, dış yüzeyden içe doğru portlandit ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ) miktarının arttığı kalsit ( $\text{CaCO}_3$ ) miktarının ise azaldığı görülmektedir. Çizelge 1.8'de ise zaman içerisinde  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  ve  $\text{CaCO}_3$  miktarlarındaki değişimler görülmektedir.

Özkaya ve ark. [16]'a yaptıkları çalışmada, XRD, SEM ve TG analizleri ile Roma dönemine ait tuğla ve harçların temel fiziksel, mineralojik, mikro yapısal ve hammadde özelliklerini ortaya koymayı amaçlamışlardır. Yapılan analizlere ait örnekler Şekil 1.9-1.11'de verilmiştir.



Şekil 1.9. Tuğla örneğine ait XRD paterni [16]

Çizelge 1.9. Tuğla örneklerinin kimyasal analiz sonuçları [16]

| Table 1 – Elemental compositions of Roman bricks. |                   |                  |         |         |                                |                                |                  |
|---|-------------------|------------------|---------|---------|--------------------------------|--------------------------------|------------------|
| Samples   | Na <sub>2</sub> O | K <sub>2</sub> O | MgO     | CaO     | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | SiO <sub>2</sub> |
| RB-1  | 2.4±0.3           | 3.3±0.5          | 3.9±0.1 | 3.8±0.4 | 11.4±2.3                       | 17.6±0.3                       | 57.5±2.7         |
| RB-2  | 3.4±0.4           | 3.6±0.5          | 3.1±0.5 | 4.4±0.7 | 9.7±1.5                        | 17.8±0.1                       | 58.1±1.3         |
| RB-3  | 3.0±0.4           | 4.6±0.4          | 4.0±0.5 | 4.2±0.4 | 11.2±2.4                       | 17.0±0.4                       | 56.0±2.1         |

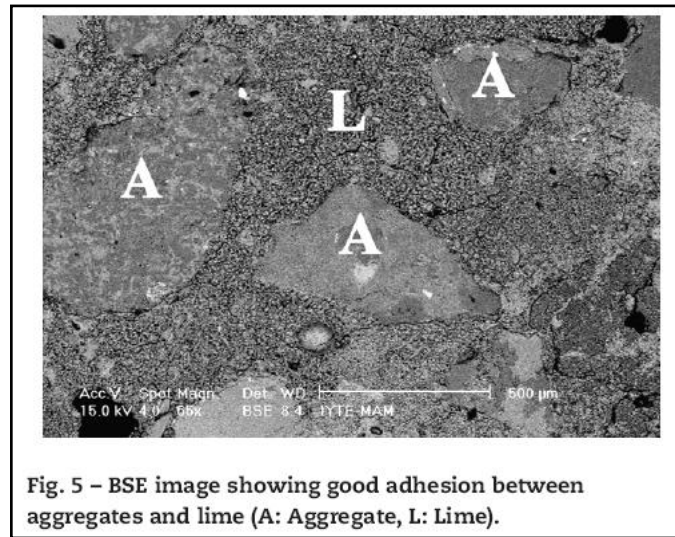
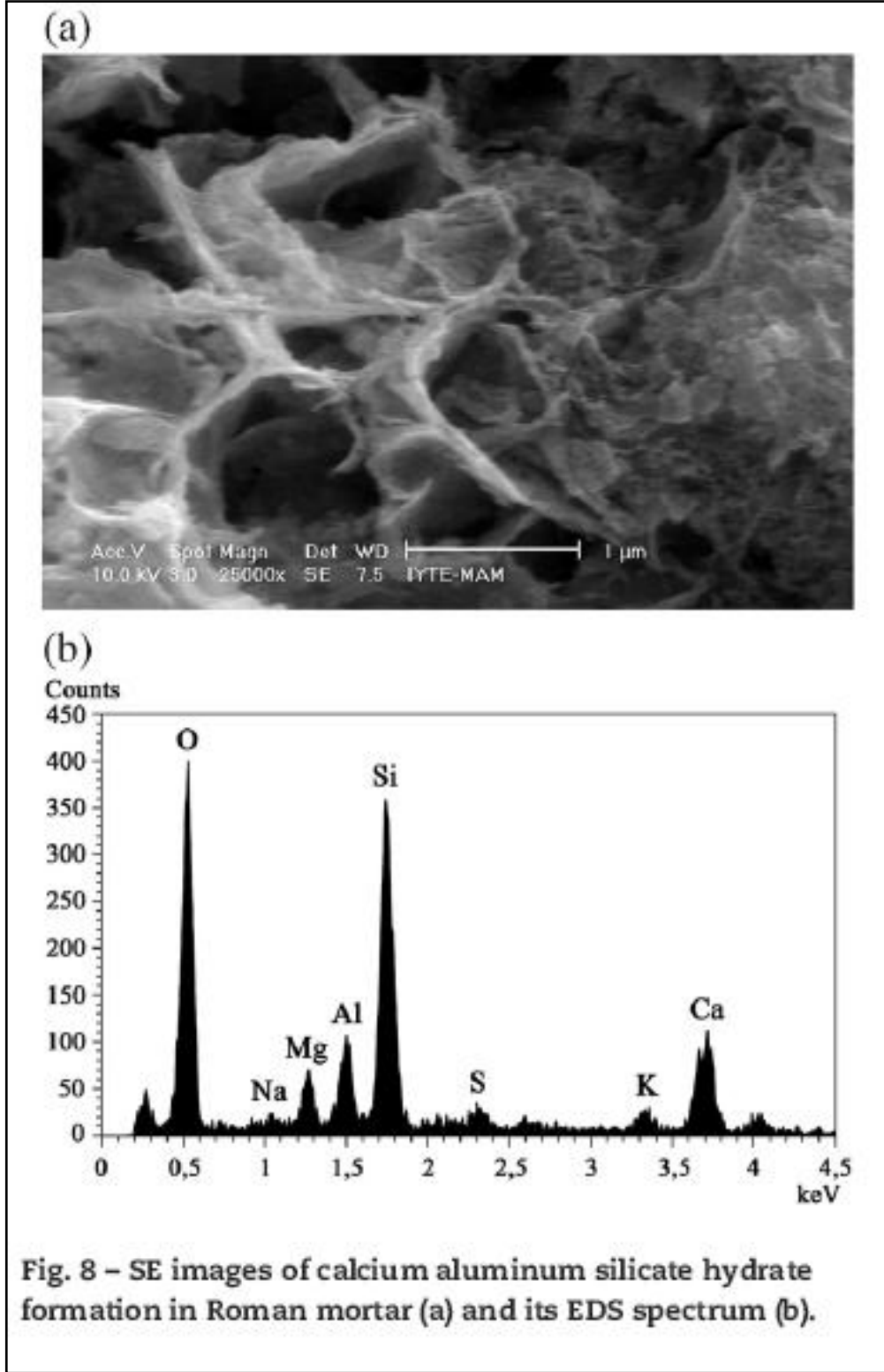


Fig. 5 – BSE image showing good adhesion between aggregates and lime (A: Aggregate, L: Lime).

Şekil 1.10. Tuğla agregalar ile kireç arasındaki bağlanmayı gösteren BSE görüntüsü [16]



Şekil 1.11. Harç örneğine ait SE görüntüsü ve EDX spektrumu [16]

## 2. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

### 2.1. Numune Alma Çalışmaları

Numune alma ve hazırlama çalışmaları, karakterizasyon çalışmalarının en önemli kısmını oluşturmaktadır. Çünkü laboratuvar olanaklarınız ve cihazlarınız ne kadar iyi olursa olsun eğer numuneniz incelemek istediğiniz özellikleri taşıyorsa ve iyi hazırlanmamışsa çalışmalarınızdan olumlu sonuçlar olmanız oldukça zordur. Bu nedenle, amaçlanan hedefler doğrultusunda yapı üzerinde belirlenen noktalardan yapılması gerekli olduğu düşünülen analizlere uygun boyutta ve miktarda örnekler alınmaya çalışılmalıdır. Numune alma çalışmalarında dikkat edilecek diğer bir hususta, alınacak örneklerin, yapı malzemelerinin genel özelliklerini taşıyan bölümlerinden olduğu kadar, değişik özellikler gösteren uç örnekleri de kapsamalıdır. Ayrıca malzemelerin genel karakteristiklerini ortaya koymak açısından yeterli sayıda numune alınmalıdır.

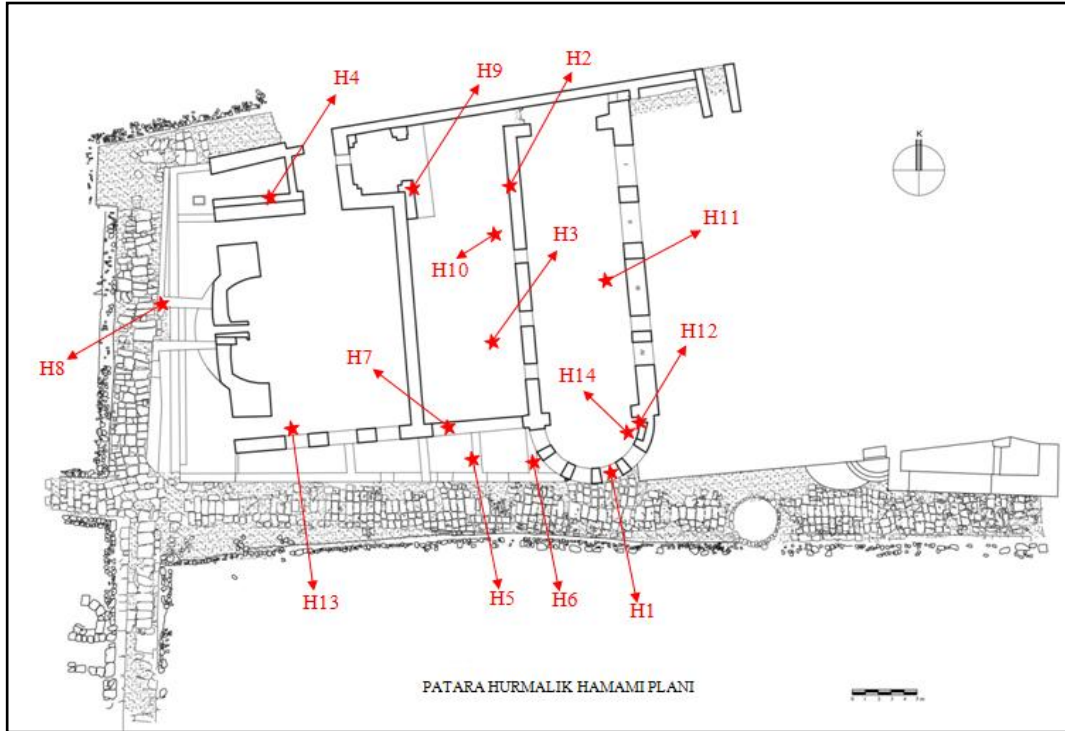
Bu bağlamda, Antalya'nın Kaş ilçesi sınırlarında yer alan Patara Antik Kenti içerisinde bulunan Patara Hürmalık hamamı (Şekil 2.1) kalıntılarından amaçlanan hedefler doğrultusunda yapının farklı bölgelerinden 14 adet numune alınmıştır. Numune alınan bölgeler yapının planı (Şekil 2.2) üzerinde işaretlenmiş ve bu bölgelerin fotoğrafları çekilmiştir (Şekil 2.3-2.16).

Numuneler genel olarak, yapının değişik dönemleri hakkında bilgi verecek olan bölgelerden, aynı yerin değişik seviyelerinden, iç ve dış bölgelerden, taş-taş arası, tuğla-tuğla arası, tonoz, taban, duvar gibi özel bölgelerden alınmıştır.

Numune alma işlemi, arkeologlar gözetiminde çekiç ve keski yardımıyla yapıya zarar vermemeye özen gösterilerek büyük bir titizlik içerisinde yapılmaya çalışılmış olup örneklerin kütle halinde ve yapılacak analizler için yeterli miktarda olmasına dikkat edilmiştir. Daha sonra alınan örnekler özenle alüminyum folyoya sarılarak plastik torbalara konularak etiketlenmiş ve laboratuvar analizleri başlayınca kadar değişime uğramaları sağlanarak muhafaza edilmiştir.



Şekil 2.1. Patara Hurmalık Hamamı



Şekil 2.2. Patara Hurmalık Hamamı Planı

**Numune Kodu: H1**

**Yapıdan Alındığı Yer:** Patara Hurmalık Hamamı, Frigidarium, apsisli mekanın çatı kısmında tonozun içindeki dolgudan alınan harç örneği.

**Yapıdaki Kullanım Amacı:** Tonozu oluşturan taşları birbirine bağlamak.



Şekil 2.3. H1 kodlu numunenin alındığı bölgenin fotoğrafı

**Numune Kodu: H2**

**Yapıdan Alındığı Yer:** Patara Hurmalık Hamamı, Tepidarium doğu duvarı içinden alınan harç örneği.

**Yapıdaki Kullanım Amacı:** Duvarı oluşturan taşları birbirine bağlamak.



Şekil 2.4. H2 kodlu numunenin alındığı bölgenin fotoğrafı

**Numune Kodu:** H3

**Yapıdan Alındığı Yer:** Patara Hurmalık Hamamı, Tepidarium'un güney yarısında, ortada, düşey büyük tonozdan alınan harç örneği.

**Yapıdaki Kullanım Amacı:** Tonozu oluşturan taşları birbirine bağlamak.



Şekil 2.5. H3 kodlu numunenin alındığı bölgenin fotoğrafı

**Numune Kodu:** H4

**Yapıdan Alındığı Yer:** Patara Hurmalık Hamamı, Caldarium'un kuzey-batı ucuna sonradan eklenen bölümün çatısını örten tonozdan alınan harç örneği.

**Yapıdaki Kullanım Amacı:** Tonozu oluşturan tuğlaları birbirine bağlamak.



Şekil 2.6. H4 kodlu numunenin alındığı bölgenin fotoğrafı

**Numune Kodu:** H5

**Yapıdan Alındığı Yer:** Patara Hurmalık Hamamı, güney dış cephe, batıdan doğuya doğru üçüncü mekan, mekanın doğu duvarından alınan harç örneği.

**Yapıdaki Kullanım Amacı:** Duvarı oluşturan tuğlaları birbirine bağlamak.



**Şekil 2.7.** H5 kodlu numunenin alındığı bölgenin fotoğrafı

**Numune Kodu:** H6

**Yapıdan Alındığı Yer:** Patara Hurmalık Hamamı, güney cephe, 4. mekan, doğu duvarından alınan tuğla-tuğla arası harç örneği.

**Yapıdaki Kullanım Amacı:** Duvarı oluşturan tuğlaları birbirine bağlamak.



**Şekil 2.8.** H6 kodlu numunenin alındığı bölgenin fotoğrafı

**Numune Kodu: H7**

**Yapıdan Alındığı Yer:** Patara Hurmalık Hamamı, Tepidarium güney duvarı, en batıdaki pencerenin yatay düzlemi üzerinden alınan harç örneği.

**Yapıdaki Kullanım Amacı:** Mermer kaplama levhalarını taş duvar üzerine yapıştırmak.

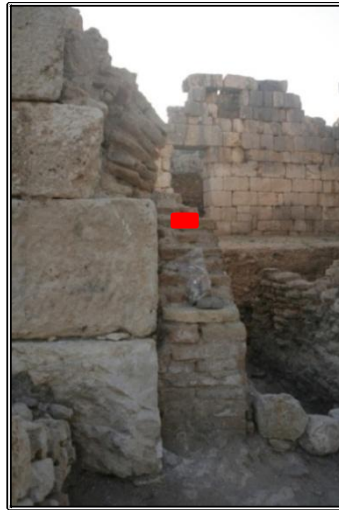


Şekil 2.9. H7 kodlu numunenin alındığı bölgenin fotoğrafı

**Numune Kodu: H8**

**Yapıdan Alındığı Yer:** Patara Hurmalık Hamamı, batı cephede, apsisin içine yapılan preforium'un girişinde kuzey kenarındaki büyük tuğlalar arasından alınan harç örneği.

**Yapıdaki Kullanım Amacı:** Tuğlaları birbirine bağlamak.



Şekil 2.10. H8 kodlu numunenin alındığı bölgenin fotoğrafı

**Numune Kodu:** H9

**Yapıdan Alındığı Yer:** Patara Hurmalık Hamamı, Tepidarium, batı duvarının kuzeyine doğru, kuzey-güney istikametinde uzanan tuğla duvarın altta son bulunduğu tabanın başladığı alandan alınan harç örneği.

**Yapıdaki Kullanım Amacı:** Taban harcı.



Şekil 2.11. H9 kodlu numunenin alındığı bölgenin fotoğrafı

**Numune Kodu:** H10

**Yapıdan Alındığı Yer:** Patara Hurmalık Hamamı, Tepidarium'un kuzeyinde batı doğu istikametinde uzanan taş duvarlı tuğla kemerli kanalın hemen önünde yer alan hypocaustun güney-batı köşesindeki plinthenin tuğlaları arasından alınan harç örneği.

**Yapıdaki Kullanım Amacı:** Tuğlaları birbirine bağlamak.



Şekil 2.12. H10 kodlu numunenin alındığı bölgenin fotoğrafı

**Numune Kodu:** H11

**Yapıdan Alındığı Yer:** Patara Hurmalık Hamamı Frigidarium, pastanın doğusu ile frigidariumun doğu duvarı arasında kalan alanın zemininden alınan harç örneği.

**Yapıdaki Kullanım Amacı:** Taban Harcı.



Şekil 2.13. H11 kodlu numunenin alındığı bölgenin fotoğrafı

**Numune Kodu:** H12

**Yapıdan Alındığı Yer:** Patara Hurmalık Hamamı Frigidarium havuzunun yanıl duvarından alınan harç örneği.

**Yapıdaki Kullanım Amacı:** Havuzun duvarındaki mermer levhaları birbirine tutturmak için ve izolasyon amaçlı kullanıldığı düşünülen harç örneği.



Şekil 2.14. H12 kodlu numunenin alındığı bölgenin fotoğrafı

**Numune Kodu:** H13

**Yapıdan Alındığı Yer:** Patara Hurmalık Hamamı, Caldarium'un güney-batısında, güney duvara yapışık, mermer kaplı mekanın taban mermerlerinin altından alınan harç örneği.

**Yapıdaki Kullanım Amacı:** Tabana döşenen mermer levhaları yapıştırmak.



Şekil 2.15. H13 kodlu numunenin alındığı bölgenin fotoğrafı

**Numune Kodu:** H14

**Yapıdan Alındığı Yer:** Patara Hurmalık Hamamı, Frigidarium, havuzun taban levhasının altından alınan harç örneği.

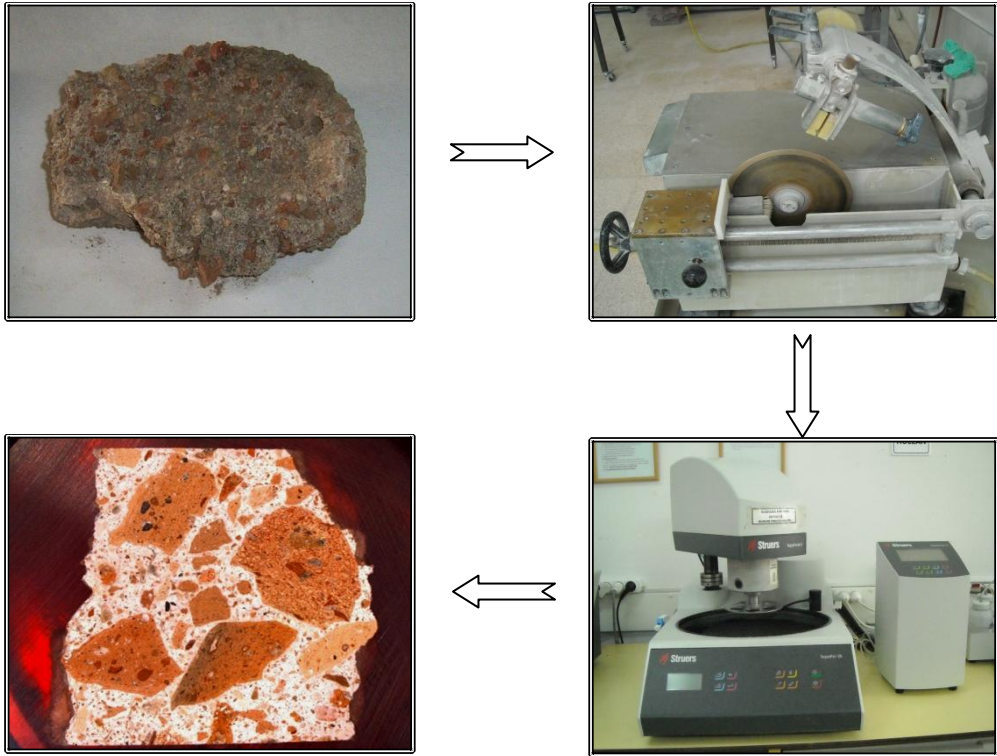
**Yapıdaki Kullanım Amacı:** İzolasyon amaçlı olduğu düşünülen harç örneği



Şekil 2.16. H14 kodlu numunenin alındığı bölgenin fotoğrafı

## 2.2. Numune Hazırlama Çalışmaları

Laboratuara getirilen numuneler ilk olarak basınçlı hava ve fırça yardımıyla çevresel kirliliklerden temizlenmiştir. Daha sonra temizlenen numunelerden yapılması düşünülen analizlere uygun büyüklükte ve özellikle parçalar seçilmiştir. Mikroskobik çalışmalar için numunelerin yüzeyinin düzgün ve parlatılmış olması gerektiğinden, numuneler kesme cihazı yardımıyla düzgün bir biçimde kesilmiş ve kesilen numuneler polimer kalıplara alınarak yüzeyleri manuel ve otomatik parlatma cihazları yardımıyla saf su ve özel solüsyonlar kullanılarak parlatılmıştır.



Şekil 2.17. Mikroskop çalışmaları için numune hazırlama süreçleri

SEM analizleri için numune yüzeyinin iletken olması gerektiğinden SEM analizleri için parlatılan numunelerin yüzeyleri sputtering tekniği ile altın ve paladyum alaşımı ile kaplanmıştır.

XRD, DTA ve TG analizleri için numuneler, halkalı öğütücüde öğütülmüş ve tane boyutu  $63\mu\text{m}$ ' nin altında tozlar üretilmiştir.

### **2.3. Analitik Teknikler**

Eski eserlerde malzeme analizlerinin amacı, yapı malzemelerinin kimyasal ve fiziksel özelliklerini belirlemek, içinde buldukları durumu ve bu duruma gelmesine neden olan etkenleri açıklayacak bilgileri sağlamaktır.

Eski harç ve sıvalar, çoğunlukla bölgelere göre değişen, geleneksel yöntemlerle ve malzemelerle hazırlandığı ve çevre koşullarından çok uzun süreler boyunca etkilenmiş olduklarından günümüzde hammadde ve ürünlerin kalitesini kontrol eden standartların ve uygulanan deneylerin hepsinin eski yapılardaki harç ve sıvaların analizlerinde kullanmak mümkün değildir. Çünkü eski yapıların harç ve sıva analizlerindeki amaç, bu malzemelerin kalite kontrolü değil kimyasal ve fiziksel özelliklerinin saptanmasıdır. Bunun yanında eski yapılardan, eğer yıkım halinde değilse, söz konusu yöntemler için yeterli miktarda ve büyüklükte örnek almak mümkün olmamaktadır. Ayrıca gerekli miktarda ve uygun büyüklükte örnek alınmış olsa bile, harç ve sıvalar genellikle zayıflamış oldukları için, teknik olarak bu örnekleri ölçümlerde kullanılabilir hale getirmek ve sonuçları bugünkü koşullarda değerlendirmek oldukça zordur [1]. Bu nedenle, bu çalışmada harç ve sıva özelliklerinin belirlenmesinde kullanılan geleneksel yöntemler yerine mikroskopik ve spektroskopik teknikler kullanılmıştır.

#### **2.3.1. Taramalı elektron mikroskobu (SEM)**

Taramalı elektron mikroskobu (SEM) tekniği, kaynak olarak ışık yerine elektronların kullanıldığı bir görüntüleme tekniğidir. Taramalı elektron mikroskobu, görüntülemenin yanı sıra görüntü üzerinde kimyasal analiz yapma olanağı sağlayan bir tekniktir. Mikroskoba bağlı olan enerji dağılımlı X-ışınları spektroskopisi (EDX) ve dalgaboyu dağılımlı X-ışınları spektroskopisi (WDX) yöntemleri yardımıyla yarı kalitatif ve kantitatif elementel analizler yapılabilmektedir. Bu çalışmada, Zeiss Supra 50 VP ve EVO 50 EP marka elektron mikroskopları ve bu mikroskoplara bağlı olan Oxford Inca ve Bruker AXS X Flash dedektör marka ve modellerde EDX dedektörleri kullanılmıştır.

### 2.3.2. X-ışınları difraksiyonu (XRD)

X-ışınları difraksiyonu tekniği, kristal yapılarda düzlemler arası mesafeyi hesaplamakta kullanılır. Bu teknik, yapının elementel karakterizasyonundan daha çok mineralojik tanımlanmasına olanak sağlayan bir tekniktir. Bir kimyasal bileşik birden fazla kristal formunda olabileceğinden bu teknik, söz konusu minerallerin fazlarının ortaya konulmasında oldukça faydalıdır.

Bu çalışmada, inorganik malzemelerin yapısal tanımlanmasında en yaygın olarak kullanılan difraksiyon tekniği olan toz (powder) metodu kullanılmıştır. Katı haldeki numuneler halkalı öğütücüde 5 dakika süreyle öğütülmüş ve tane boyutu  $63\mu\text{m}$ 'nin altında toz haline getirilmiştir. Üretilen tozlar, toz numune tutuculara titizlikle yerleştirilmiş ve XRD çekimleri, Rigaku RINT2000 marka cihazla  $\text{Cu-K}\alpha$  radyasyonu ile  $2\theta = 0-100$  açı aralığında  $2^\circ/\text{dk}$ 'lık çekim hızı ile gerçekleştirilmiştir.

### 2.3.3. Termal Analizler

Termal analiz yöntemleri, numuneler üzerine kontrollü olarak ısı uygulanmasına dayanan birçok fiziksel ve kimyasal değişimin belirlenebildiği bir grup teknikten oluşur. Harç ve sıvaların analizinde kullanılan en yaygın iki yöntem, diferansiyel termal analiz (DTA) ve termogravimetrik analiz (TGA)'dır. Bu teknikler malzemelerin farklı termal ve mekanik şartlar altındaki davranışlarını ortaya konmasında oldukça faydalıdır.

DTA, ölçüm altındaki numuneye ve referans numunesine aynı koşullarda ısı program uygulayan ve ikisi arasında gelişen sıcaklık farkını ölçen bir tekniktir. Bu yöntem yardımı ile sıcaklık farkındaki değişimin zamana veya sıcaklığa göre grafikleri çizdirilebilir. Bu sayede, ısı işlem sırasında sürecin endotermik veya egzotermik olup olmadığı ve derecesi, reaksiyonların gerçekleşme süresi ve sıcaklık aralığı belirlenebilir. DTA eğrisinde, yukarı doğru pikler gerçekleşen reaksiyonun egzotermik, aşağı doğru pikler ise endotermik olduğunu gösterir.

Termogravimetrik analiz (TGA) tekniğinde, uygulanan kontrollü sıcaklık programı altında malzemede hangi sıcaklık aralıklarında kütle değişimi

gerçekleştđđi belirlenebilir. Bu teknik yardımıyla malzemedeki kütle deđđişiminin sıcaklıđđa veya zamana bađđlı grafiđđi elde edilir.

Bu çalışmada termal analizler, Netzsch/STA 409 PC marka simultane TG-DTA cihazı ile yapılmıştır.

#### **2.3.4. X-ışınları floresans (XRF) analizleri**

Bu alışmada XRF analizleri, Rigaku/ZSX Primus marka ve modeldeki cihaz ile yapılmıştır.

#### **2.3.5. Stereo Mikroskop**

Bu alışmada Stereo mikroskop görüntüleri, Leica DFC 480 marka kameraya sahip Leica MZ 16 FA marka ve modeldeki mikroskop ile alınmıştır.

### **3. DENEYSEL BULGULAR VE TARTIŞMA**

Harç karışımlarının ana bileşenlerini bağlayıcı ve agregalar oluşturmaktadır. Bağlayıcı malzemelerin tek başlarına kullanımı uygun olmadığından doğal kum, öğütölmüş taş, seramik tozu, kül, öğütölmüş tuğla, seramik ve mermer parçaları gibi malzemelerle karıştırılarak üretilmişlerdir. Bu işlem sayesinde kullanılan bağlayıcı malzemenin türüne ve içerisine karıştırılan agreganın cinsine bağlı olarak farklı özellikte harçların üretilmesi mümkün olmuştur. Daha önce yapılmış çalışmalar, harç üretiminde bu ana maddelerin yanı sıra dayanımı artırmak ve hazırlanma süreçlerini kontrol etmek amacı ile çeşitli organik ve inorganik katkı maddelerin de kullanıldığını göstermektedir.

Patara Hurmalık Hamamından alınan harç örnekleri, öncelikle görsel olarak değerlendirilmiş ve örnekler, agrega özelliklerine göre kum ve seramik katkılı olmak üzere gruplanmıştır. Bütün deneysel işlemler alınan bütün örnekler üzerinde tekrarlanmış olup, deneysel sonuçlar her iki harç grubu için ayrı başlıklar altında kıyaslamalı olarak verilmiştir.

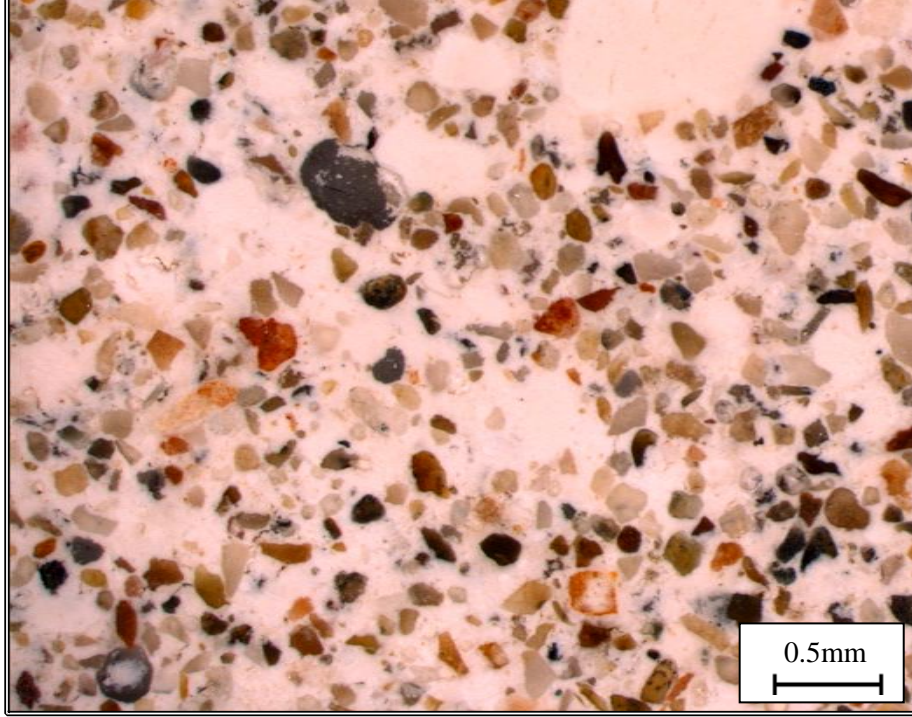
#### **3.1. Stereo Mikroskop Çalışmaları**

Harç örnekleri ile yapılması düşünülen analizler öncesinde, örneklerin genel yapısını anlamak amacı ile her iki harç grubu için temizlenmiş ve yüzeyleri parlatılmış numuneler stereo mikroskop altında incelenmiştir.

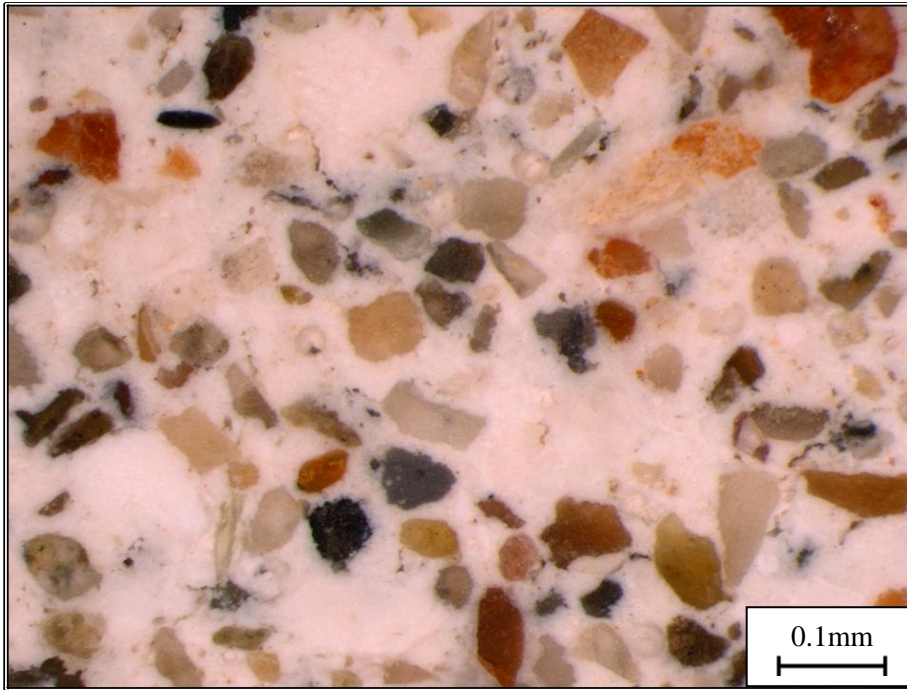
##### **3.1.1 Kum katkılı harç örnekleri ile yapılan çalışmalar**

Agrega olarak dere veya denizden elde edildiği düşünülen kumun kullanıldığı harç grubuna Hurmalık Hamamı yapısının belirli bölgelerinde yoğun bir biçimde rastlanmaktadır. Yapı üzerinden alınan bu gruptaki numuneler dikkate alındığında bu tip harç grubunun yapıda genellikle taş-taş arası, tuğla-tuğla arası bölgelerde ve dolgu amaçlı kullanılması dikkat çekicidir. Kullanılan kum agregaların tane boyutları oldukça küçük olup bağlayıcı faz içerisindeki dağılımları ve kum agregalar arasındaki renk farklılıkları parlatılmış yüzeyden

alınmış stereo mikroskop görüntülerinde açık bir şekilde görülebilmektedir (Şekil 3.1a ve b).



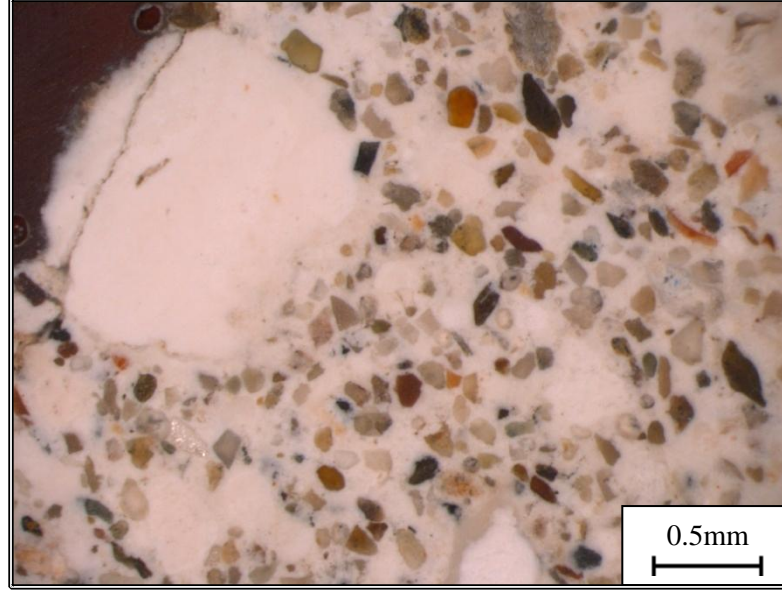
(a)



(b)

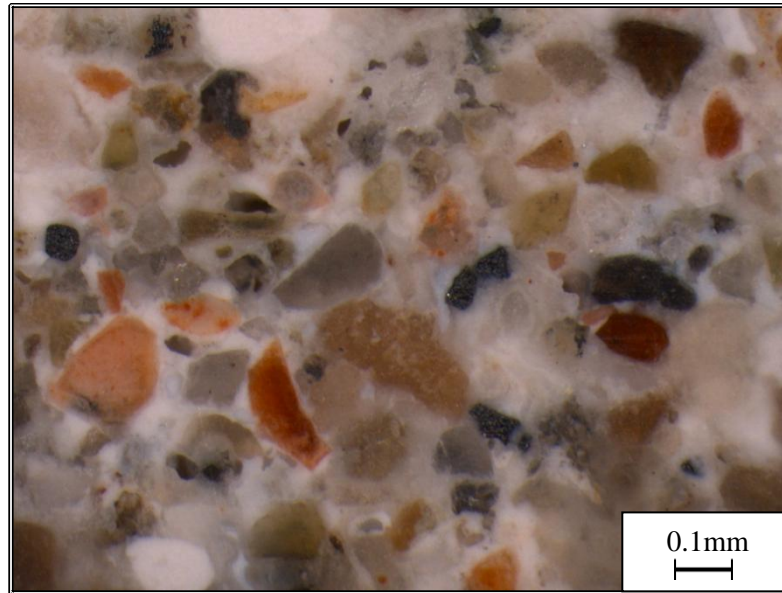
Şekil 3.1. H5 kodlu numunenin parlatılmış yüzeyinden alınmış stereo mikroskop görüntüleri

Şekil 3.2’de yapının belirli bölgelerinde bağlayıcı fazda topaklanmalar oluştuğu görülmektedir. Bunun harç üretimi sırasında bağlayıcının yeterince öğütülmemiş olması nedeniyle harç içerisinde çözünmeden kalması nedeniyle olduğu düşünülmektedir.



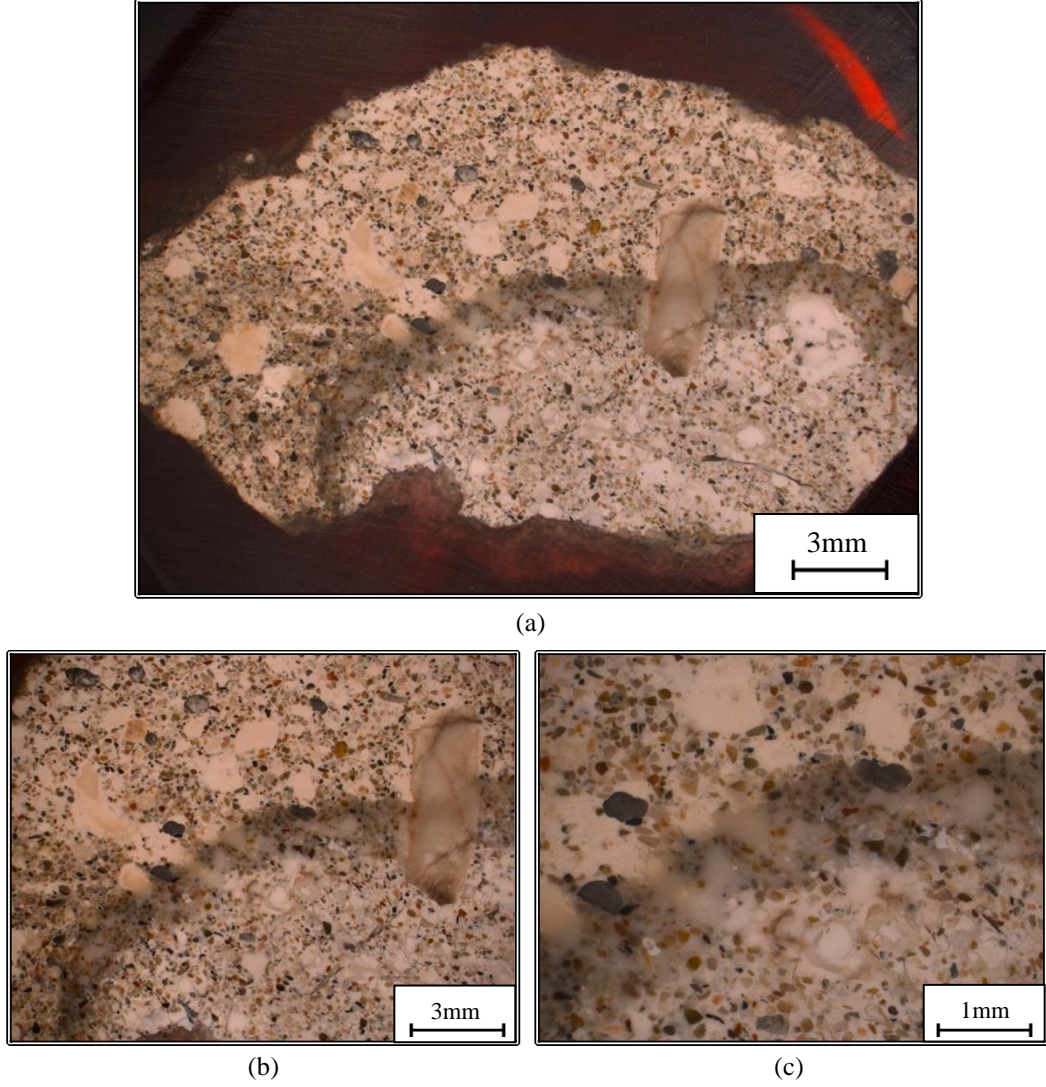
Şekil 3.2. H6 kodlu numunenin parlatılmış yüzeyinden alınmış stereo mikroskop görüntüsü

Şekil 3.3’de kum agregalar ile bağlayıcı arasındaki adezyon (fiziksel bağlanma) görülmektedir.



Şekil 3.3. H4 kodlu numunenin parlatılmış yüzeyinden alınmış stereo mikroskop görüntüsü

Şekil 3.4’de kum katkılı harç örneğinden dış yüzeyden içe doğru alınmış kesitin farklı büyütmelelerdeki stereo mikroskop görüntüleri verilmiştir.

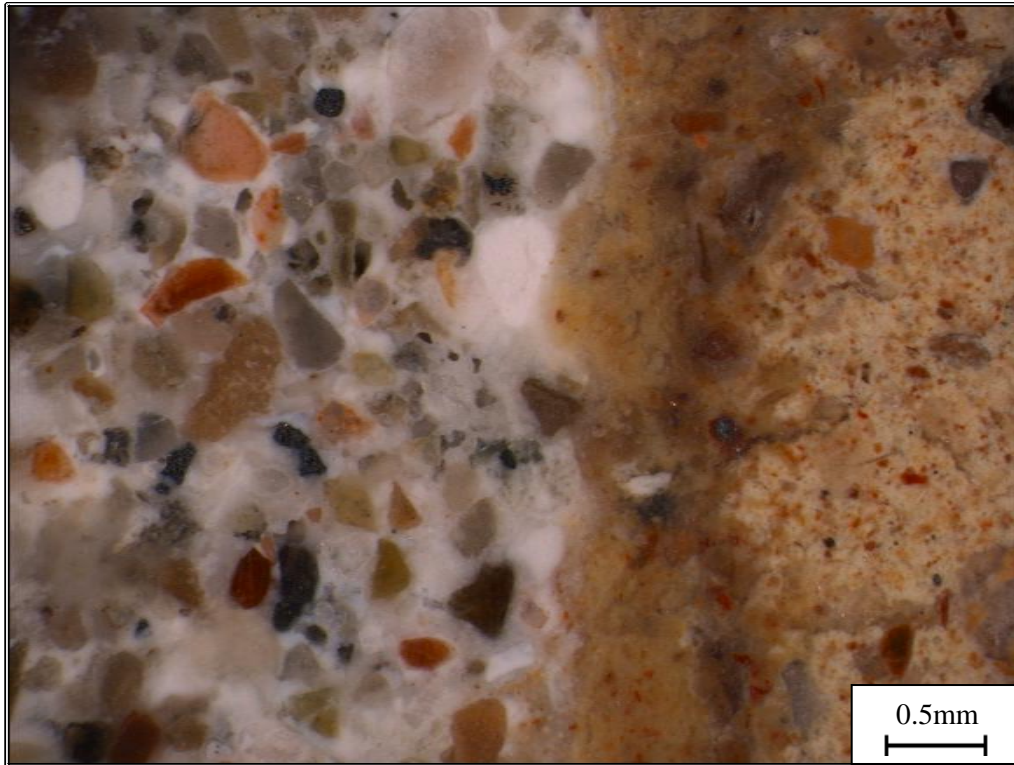


Şekil 3.4. (a-c) H6 kodlu kum katkılı harç numunesinin dış yüzeyinden iç kısmına doğru alınmış kesitin farklı büyütmelelerdeki stereo mikroskop görüntüleri

Hava kireci kullanılarak üretilen harçların sertleşme sürecinde, havadaki karbondioksit, yapı içerisindeki porlardan girerek gözeneklerdeki yoğunlaşmış su içerisinde çözünür ve hidrojen ( $H^+$ ), bikarbonat ( $HCO_3^-$ ) ve karbonat ( $CO_3^{2-}$ ) iyonları oluşarak su asidik hale gelir. Oluşan asidik suda kireç ( $Ca(OH)_2$ ) çözünerek kalsiyum ( $Ca^{+2}$ ) iyonları oluşur ve sertleşme,  $Ca^{+2}$  iyonları ile  $CO_3^{2-}$  iyonlarının birleşerek kalsit ( $CaCO_3$ ) formunda kristalleşmesi biçiminde gerçekleşir [7].

Şekil 3.4'deki görüntülerde, harcın hava ile doğrudan temas eden yüzeyi ile iç kısmı arasında oluşan ara faz belirgin bir şekilde görülmektedir. Dış yüzeyin karbondioksit ile doğrudan ve yoğun bir biçimde maruz kalmasının ve karbondioksitin iç kısımlara penetrasyonunun oldukça yavaş ve görece olarak daha az yoğun olmasının reaksiyon süreçlerine olan etkisinin bu oluşumun nedeni olduğu düşünülmektedir. Dış yüzeyin iç kısımlara göre daha sert ve daha yüksek mukavemete sahip olması bu görüşü desteklemektedir. Bunun yanında dış yüzeyin çevresel etkilere daha yoğun bir biçimde maruz kalması iki bölge arasındaki görsel farklılığın oluşmasında diğer bir etkidir.

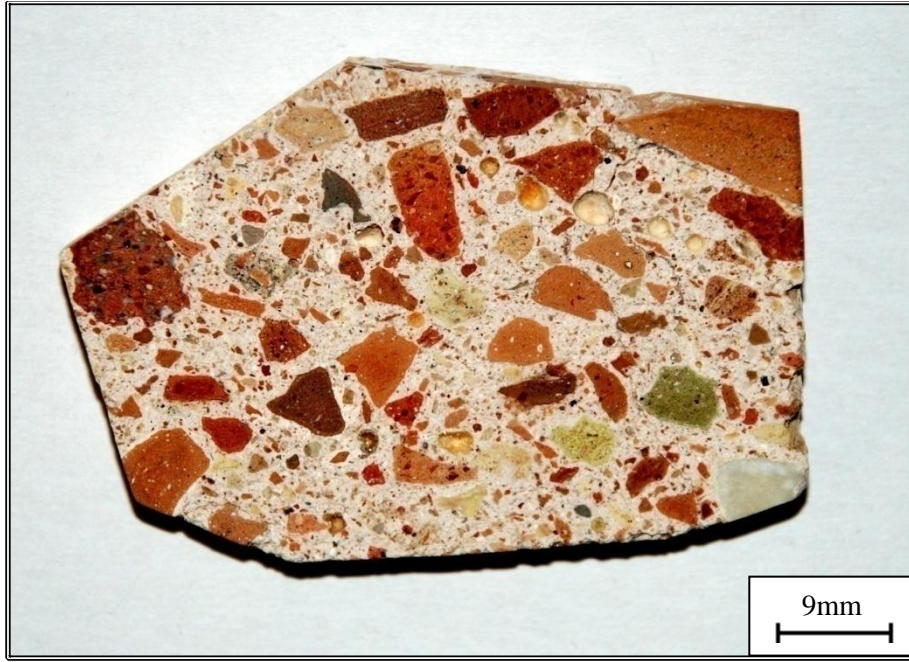
Kum katkılı harç örneklerinin yapıda kullanıldığı bölgeler dikkate alındığında bu tip harç grubunun çoğunlukla tuğla duvarların inşasında tuğlaları birbirine bağlamak amacıyla kullanıldığı görülmektedir. Şekil 3.5'deki stereo mikroskop görüntüsünde kum katkılı harç örneğinin tuğla ile yaptığı fiziksel bağlanma görülmektedir. Görüntülerden harç ve tuğla arasındaki adezyonun oldukça kuvvetli olduğu anlaşılmaktadır.



Şekil 3.5. H4 kodlu kum katkılı harçın tuğla ile yaptığı bağlanmayı gösteren kesitin stereo mikroskop görüntüsü

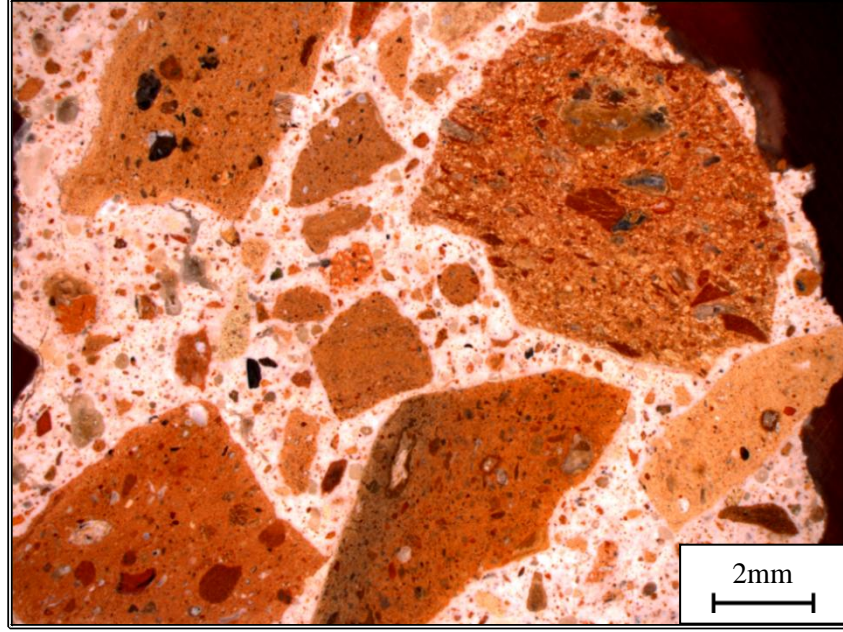
### 3.1.2. Seramik katkıli harç örnekleri ile yapılan çalışmalar

Agrega olarak öğütülmüş pişmiş toprak malzemelerin kullanıldığı harçlar doğal puzolanların bulunmadığı veya az bulunduğu bölgelerde harçlara hidrolik özellik kazandırmak amacıyla yoğun olarak kullanılmıştır. Alınan numuneler üzerinde yapılan görsel analizler bu tür harçların Patara Hurmalık Hamamı'nın birçok bölgesinde de kullanıldığını göstermektedir. Bu gruptaki örneklerinin, yapıdan alındıkları bölgeler dikkate alındığında genellikle su ile temas eden veya sürekli neme maruz kalan bölgelerde kullanıldıkları görülmektedir. Şekil 3.6'da bu gruba ait, yüzeyi temizlenmiş ve parlatılmış bir örneğin fotoğrafı görülmektedir. Fotoğrafta seramik agregalar arasındaki renk ve doku farklılıkları dikkat çekicidir. Bunun tuğla, kiremit, pişmiş toprak kap gibi farklı hammadde ve üretim süreçlerine sahip malzemelerin birlikte öğütülerek kullanılması nedeniyle olduğu düşünülmektedir.

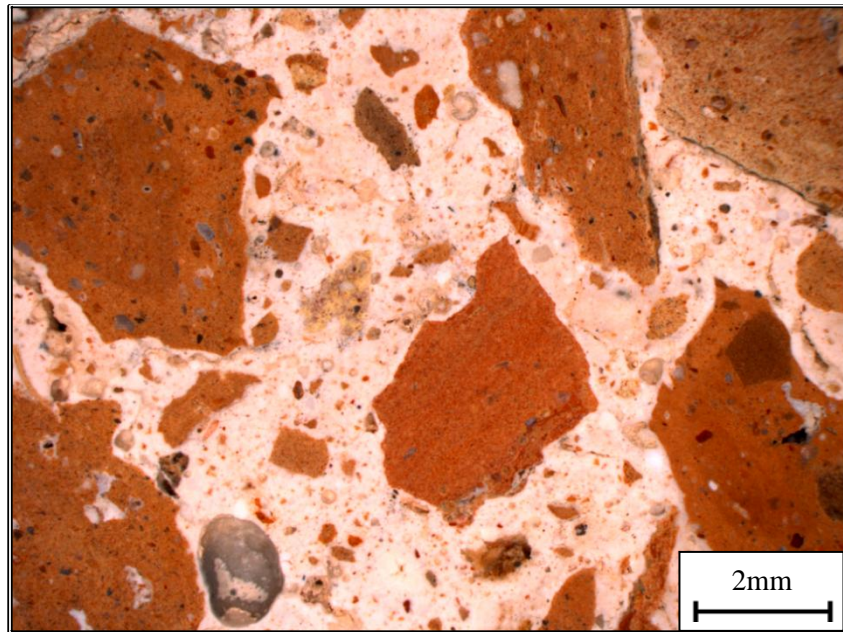


Şekil 3.6. H10 kodlu seramik katkıli harç örneğinin parlatılmış yüzeyinin fotoğrafı

Parlatılmış yüzeylerden alınmış stereo mikroskop görüntülerinde, seramik agregaların bağlayıcı faz içerisindeki dağılımı ve yoğunluğu, bağlayıcı ve agregaların renk ve dokusunun yanında agregaların mikro yapıları açık bir biçimde görülmektedir (Şekil 3.7 ve 3.8).

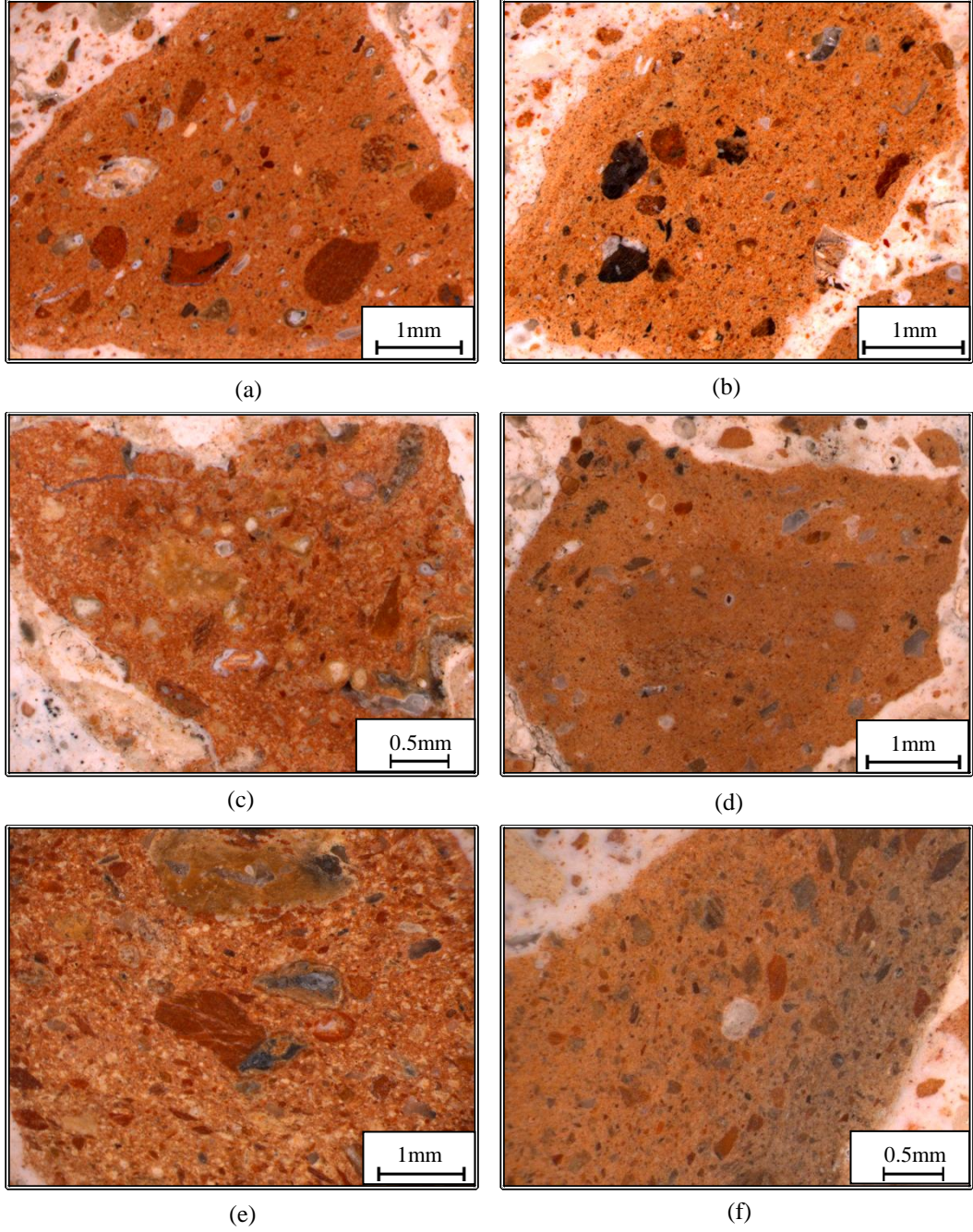


Şekil 3.7. H13 kodlu numunenin parlatılmış yüzeyinin stereo mikroskop görüntüsü



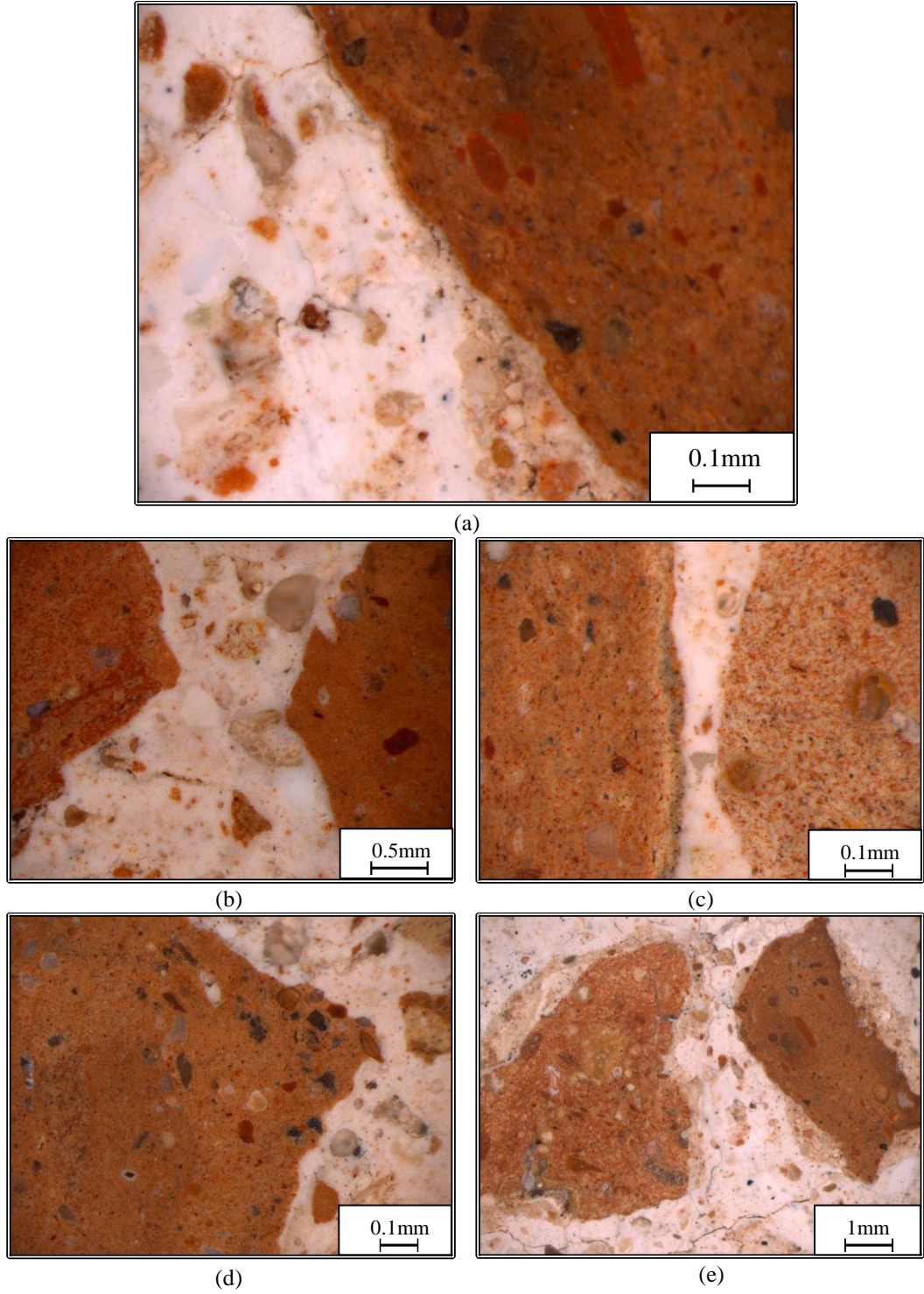
Şekil 3.8. H14 kodlu numunenin parlatılmış yüzeyinin stereo mikroskop görüntüsü

Seramik agregalar ve mikro yapıları Şekil 3.9’da görülmektedir. Seramik agregalar arasındaki yapısal ve görsel farklılıkların ham madde özellikleri ve üretim süreçleri ile ilişkili olduğu düşünülmektedir.



Şekil 3.9. (a-f) Seramik agregaların stereo mikroskop görüntüleri

Şekil 3.10'daki yüksek büyütmede alınmış stereo mikroskop görüntülerinde, seramik agregalar ile bağlayıcı arasında adezyonun oldukça yüksek olduğu görülmektedir.



Şekil 3.10. (a-e) Seramik agregalar ile bağlayıcı arasındaki fiziksel bağlanmayı gösteren stereo mikroskop görüntüleri

### 3.2. XRD ve EDX analiz sonuçları

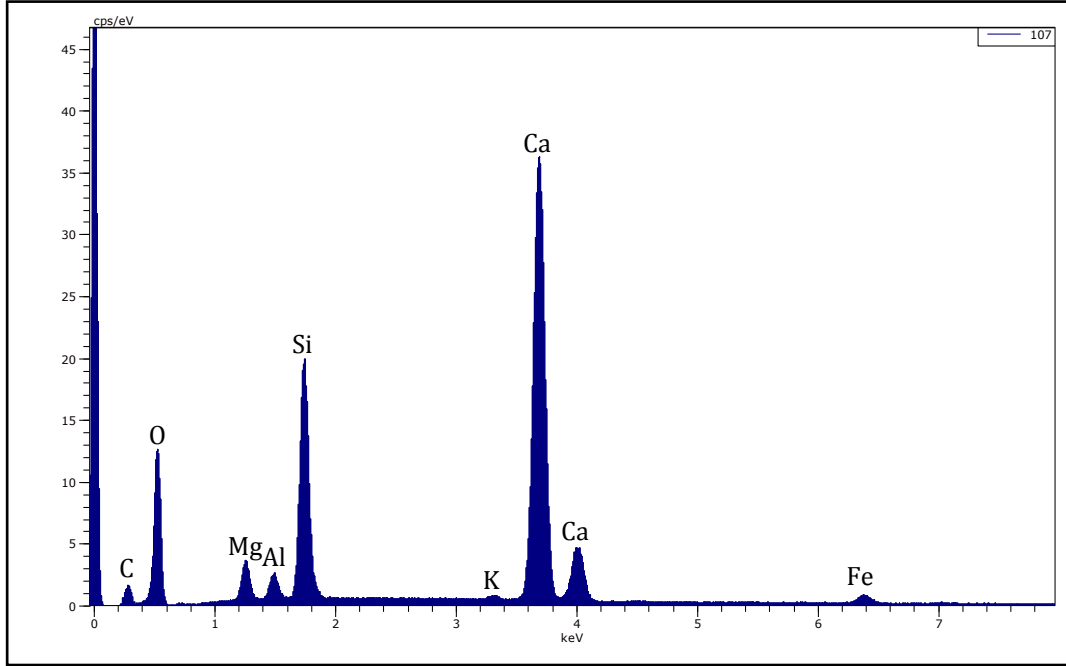
Bu bölümde kum ve seramik katkılı harç örnekleri ile yapılmış XRD analizlerinin ve aynı numunelerden alınmış EDX analizlerinin sonuçları her bir numune için ayrı ayrı verilmiştir (Şekil 3.11-3.24). EDX analizleri, toz haline getirilmiş harç örneklerinden pelet basılarak ve kaplamaksızın yapılmış olup harç örneklerinin elementel kompozisyonları EDX grafiğinden görülmektedir. XRD analizleri de yine bu tozlardan yapılmış ve örnekler içerisindeki muhtemel fazlar XRD paternlerinde işaretlenmiştir.

Kum katkılı harç örneklerinden alınmış XRD grafikleri EDX analizleri ile birlikte değerlendirildiğinde bu tür harç grubunun genel olarak kalsit ( $\text{CaCO}_3$ ) ve kuvars ( $\text{SiO}_2$ ) fazlarının yanı sıra microcline ( $\text{KAlSi}_3\text{O}_8$ ), orthochrysotile ( $\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ ) gibi fazları da içerdiği görülmektedir. EDX analizlerinde görülen sodyum (Na), klor (Cl), kükürt (S) elementlerini içeren fazların XRD grafiklerinde görülmemesinin bu tür elementlerin miktarlarının oldukça düşük olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir.

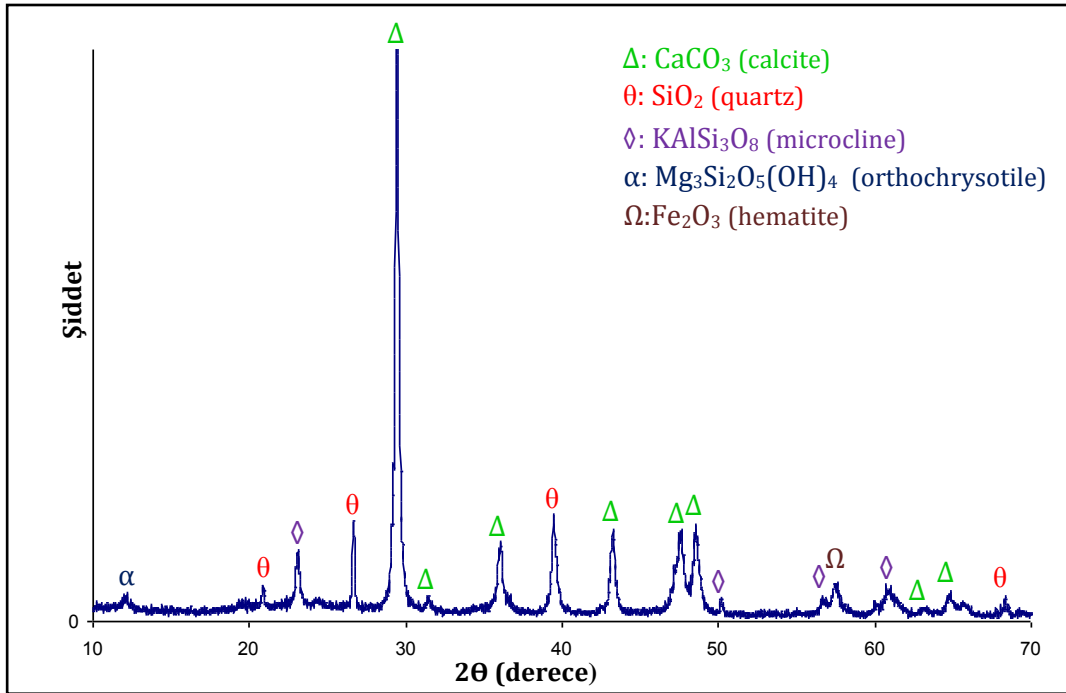
Seramik katkılı harç örneklerinden alınmış XRD grafikleri, EDX analizleri ile birlikte değerlendirildiğinde ise bu tür harç grubunun kalsit ( $\text{CaCO}_3$ ), kuvars ( $\text{SiO}_2$ ), microcline ( $\text{KAlSi}_3\text{O}_8$ ), orthochrysotile ( $\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ ) fazlarının yanı sıra kum katkılı harçlardan farklı olarak hematite ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) fazını içerdiği görülmüştür. Bu harç grubunda bu tür fazların bulunması seramik agregaların yapılarını oluşturan kil minerallerinden kaynaklanmaktadır.

Seramik katkılı örneklere ve kum katkılı örneklere ait XRD grafikleri kıyaslandığında seramik katkılı örneklere ait grafiklerdeki gürültünün oldukça fazla olduğu görülmektedir. Bunun bu tür harç grubunda seramik agregalar ile kirecin reaksiyonu sonucu oluşması muhtemel amorf kalsiyum alüminat ve kalsiyum silikat yapılarının varlığı nedeniyle olduğu düşünülmektedir.

### 3.2.1. Kum katkılı örneklere ait sonuçlar

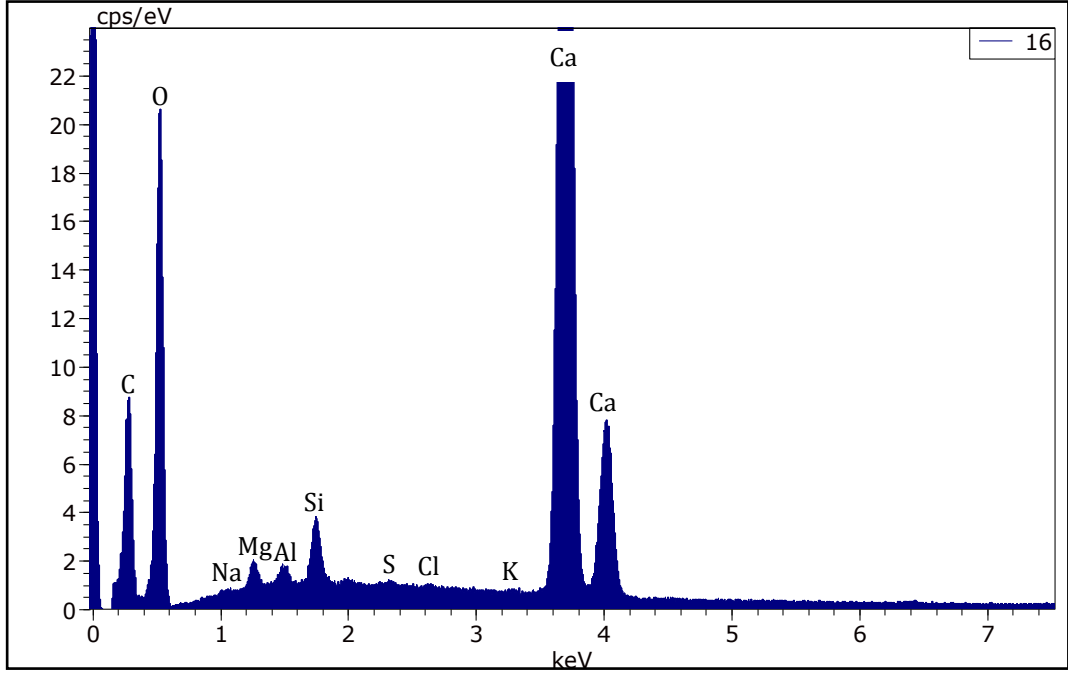


(a)

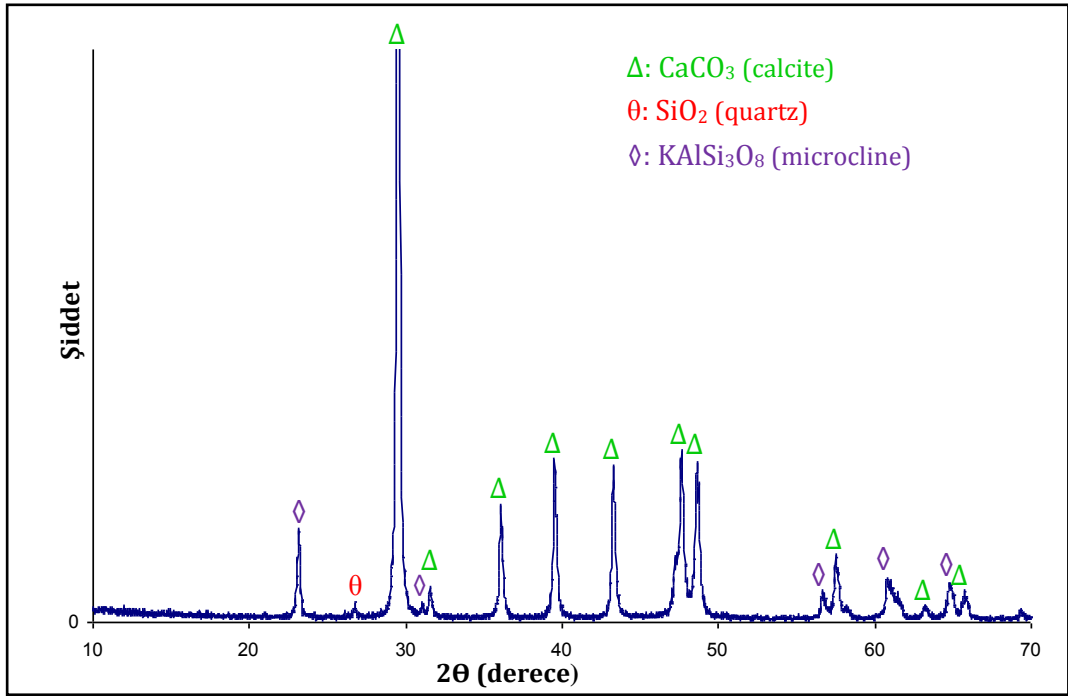


(b)

Şekil 3.11. H1 kodlu harç örneğine ait (a) EDX analizi (b) XRD paterni

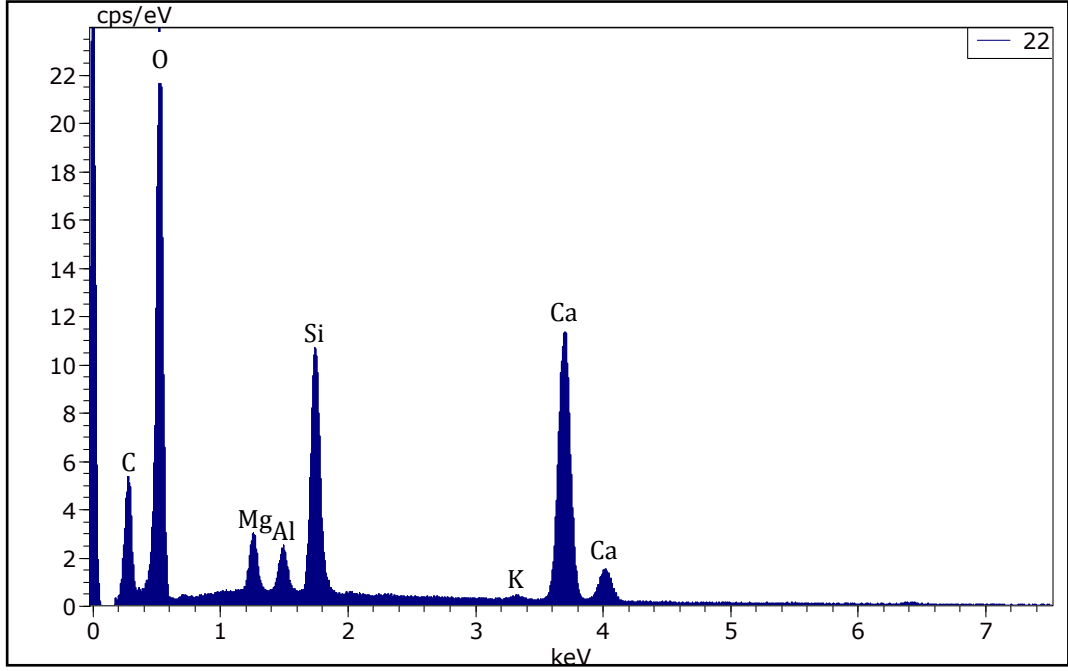


(a)

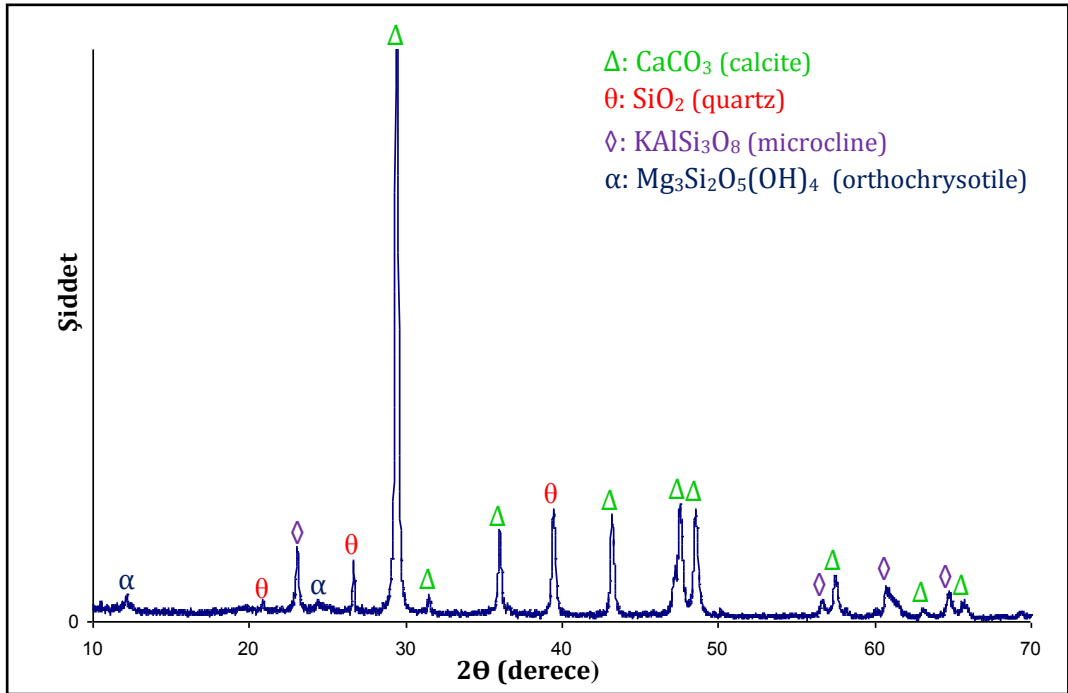


(b)

Şekil 3.12. H2 kodlu harç örneğine ait (a) EDX analizi (b) XRD paterni

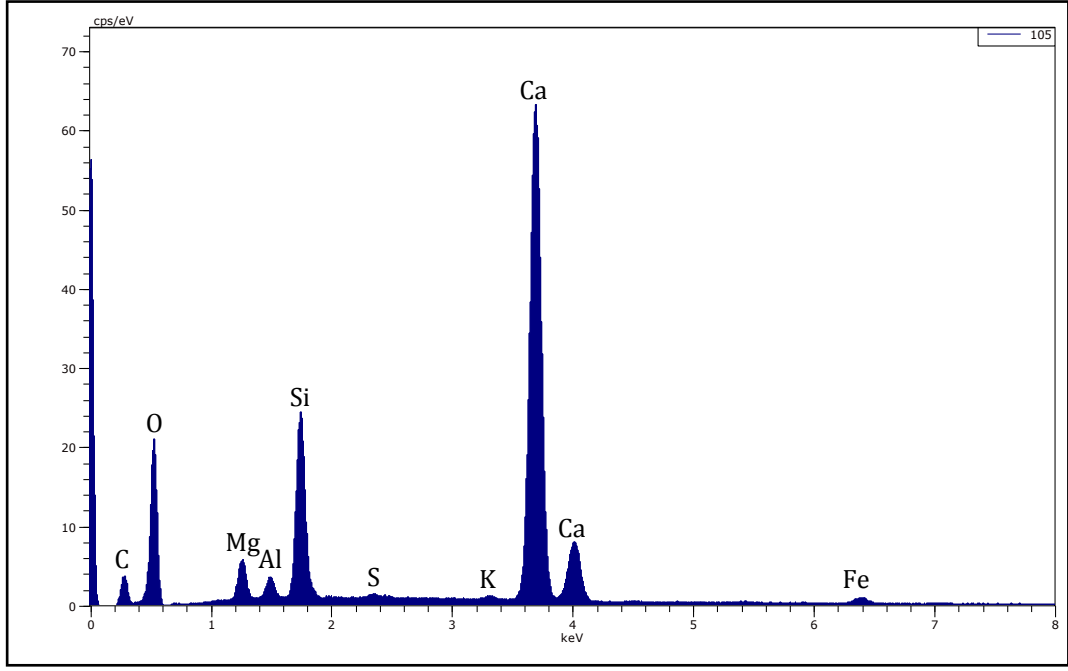


(a)

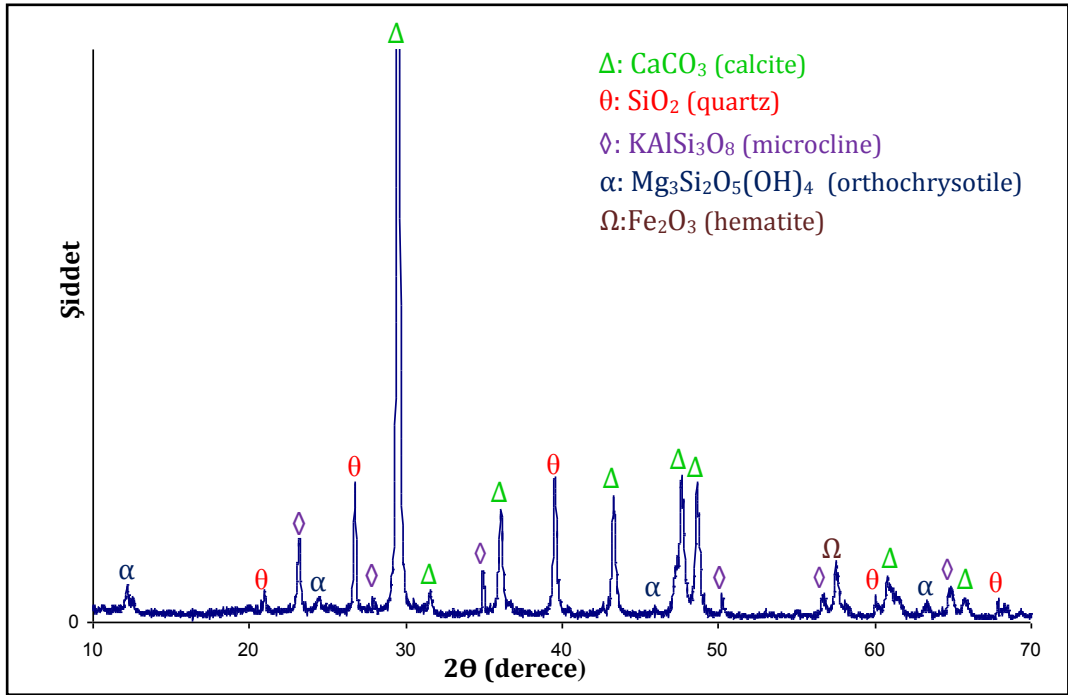


(b)

Şekil 3.13. H3 kodlu harç örneğine ait (a) EDX analizi (b) XRD paterni

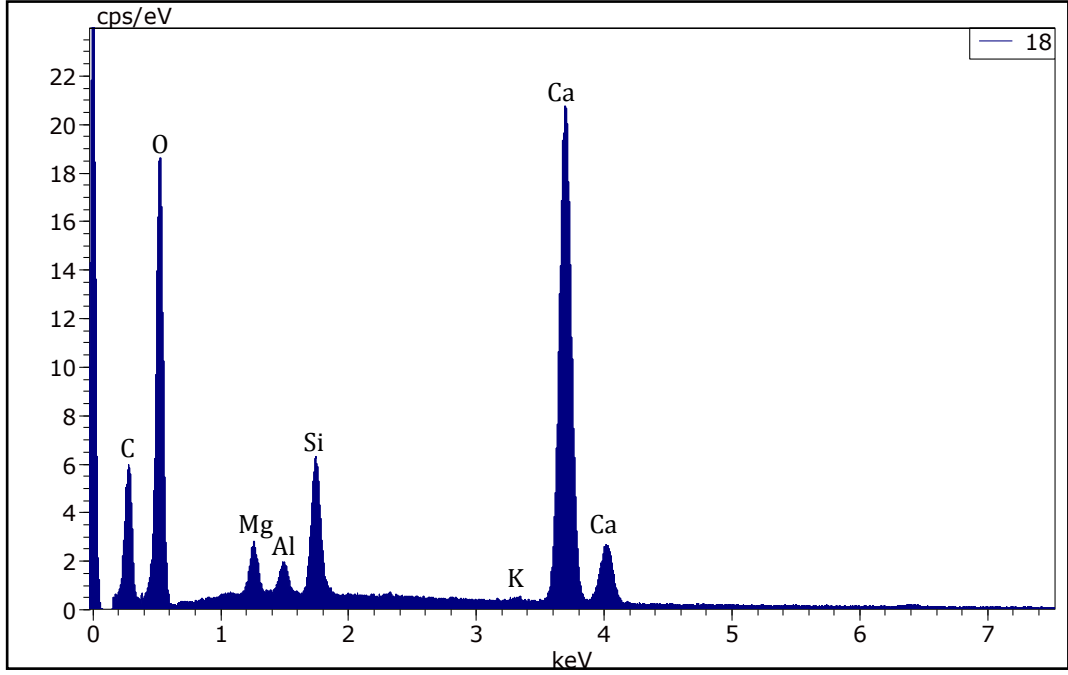


(a)

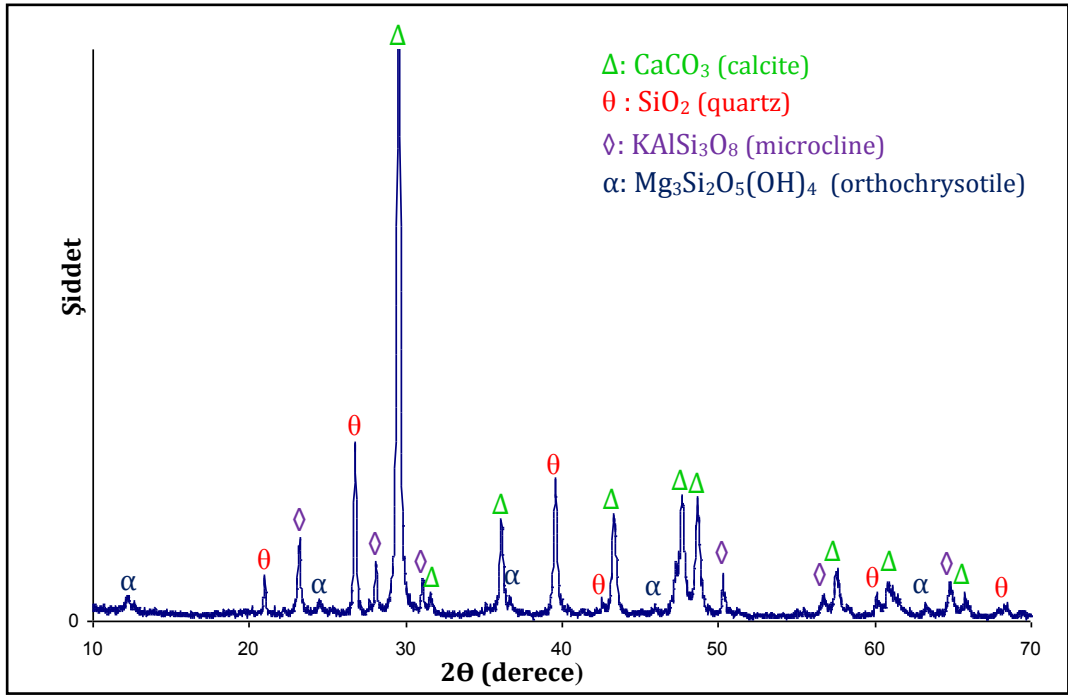


(b)

Şekil 3.14. H4 kodlu harç örneğine ait (a) EDX analizi (b) XRD paterni

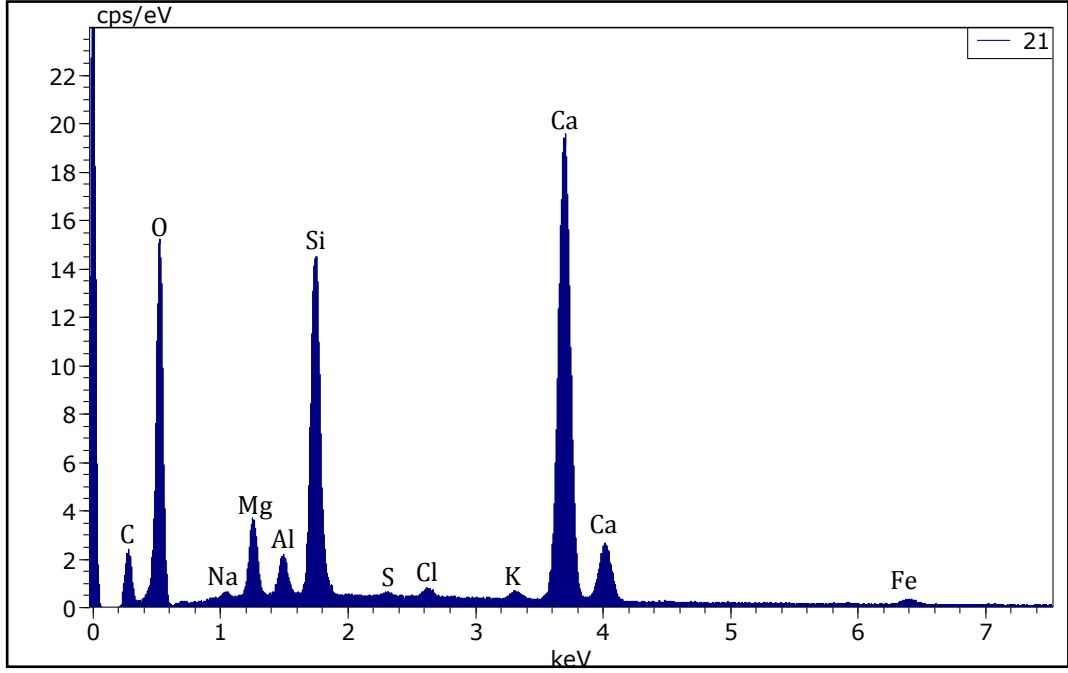


(a)

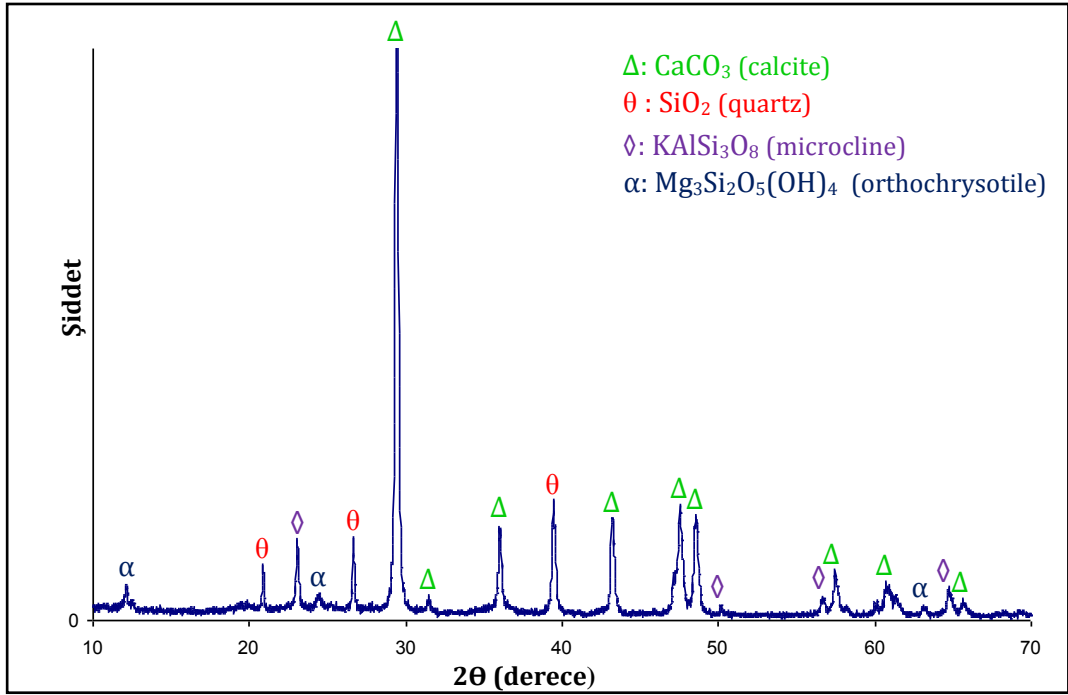


(b)

Şekil 3.15. H5 kodlu harç örneğine ait (a) EDX analizi (b) XRD paterni



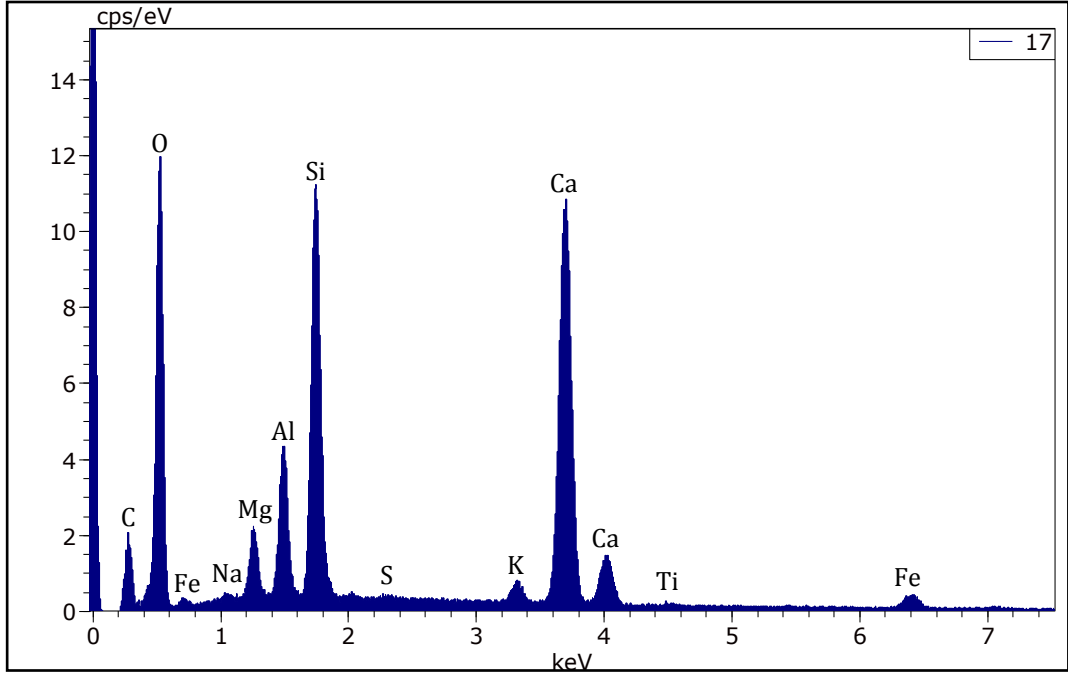
(a)



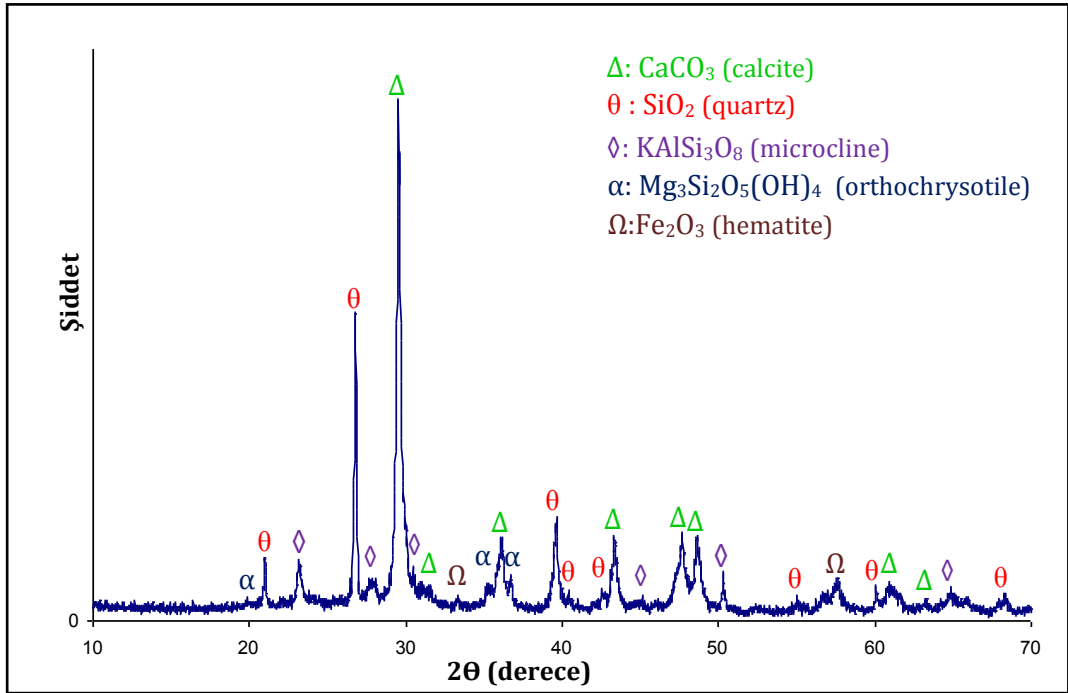
(b)

Şekil 3.16. H6 kodlu harç örneğine ait (a) EDX analizi (b) XRD paterni

### 3.2.2. Seramik katkılı örneklerle ait sonuçlar

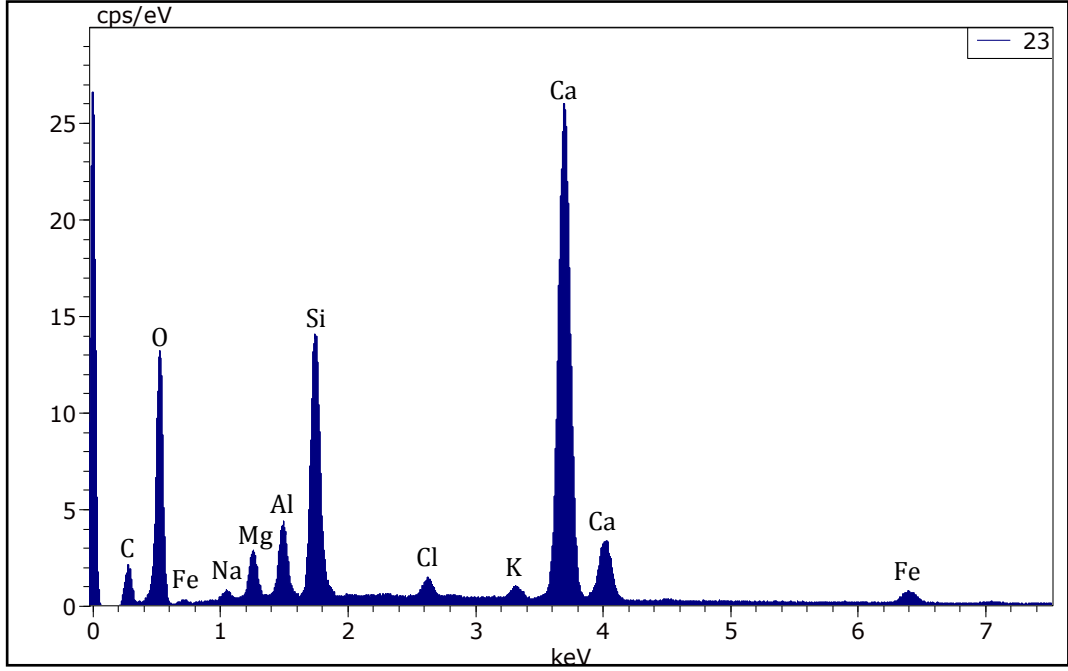


(a)

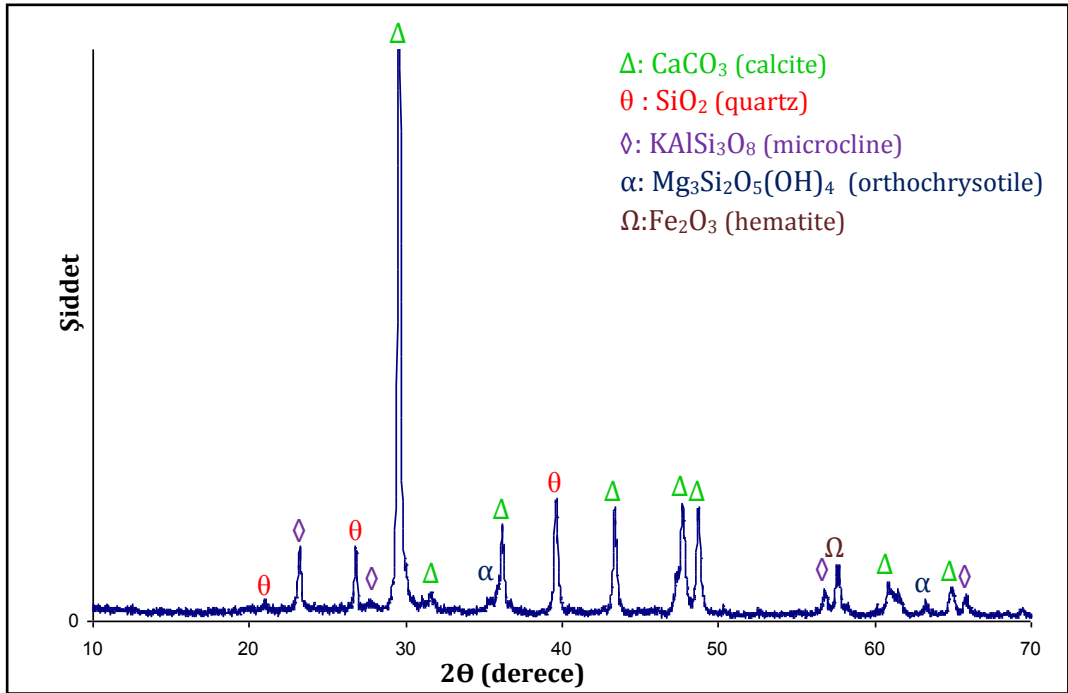


(b)

Şekil 3.17. H7 kodlu harç örneğine ait (a) EDX analizi ve (b) XRD paterni

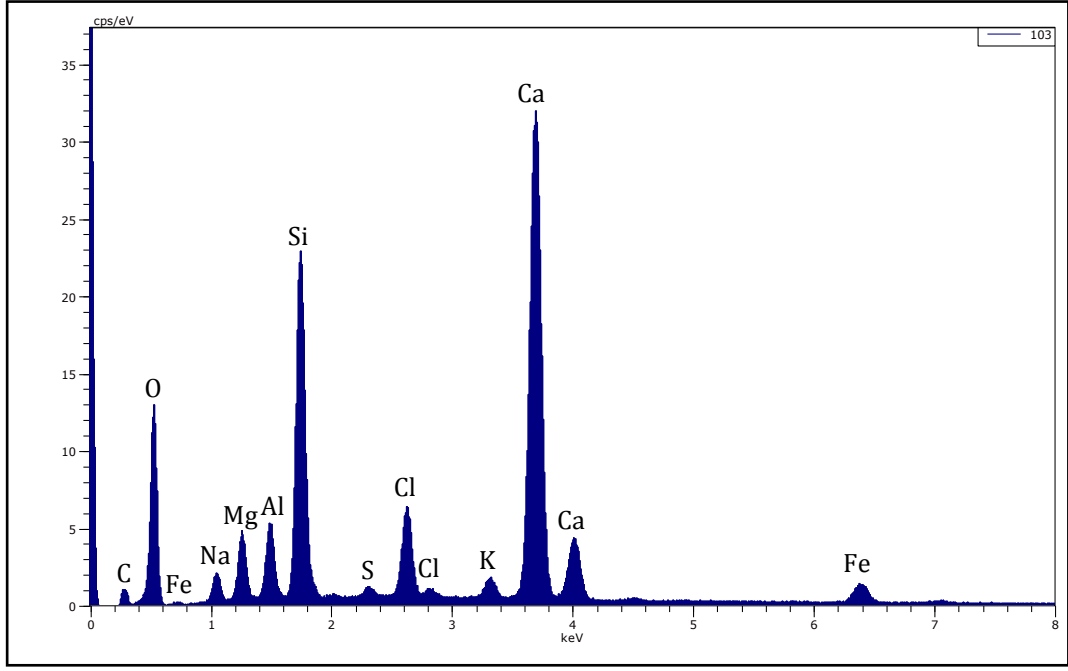


(a)

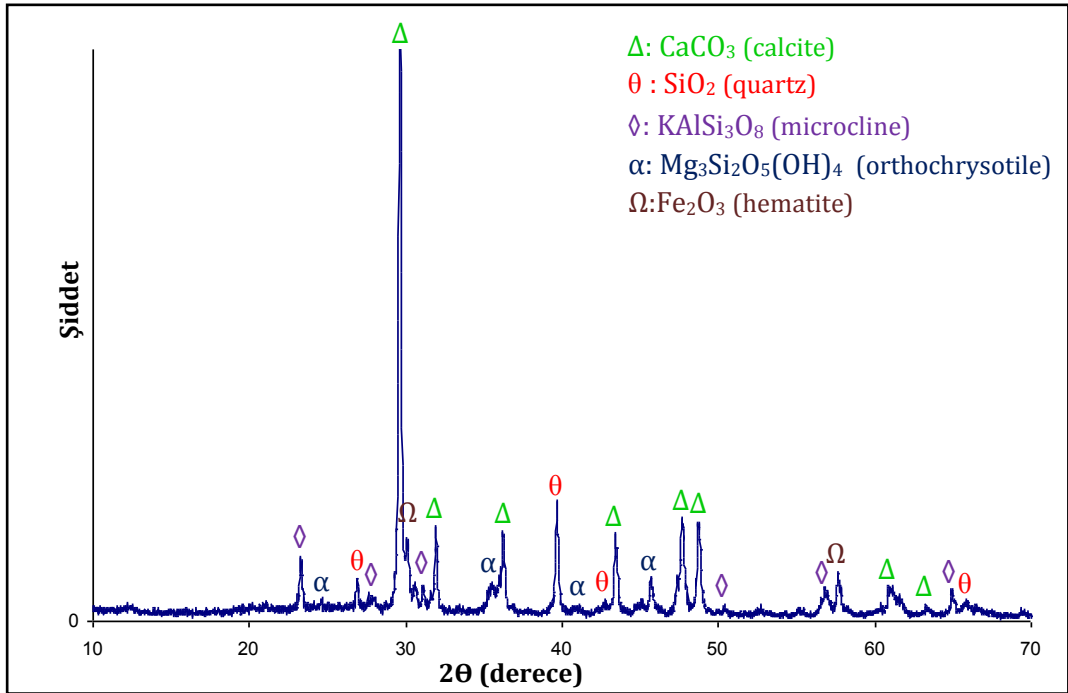


(b)

Şekil 3.18. H8 kodlu harç örneğine ait (a) EDX analizi ve (b) XRD paterni

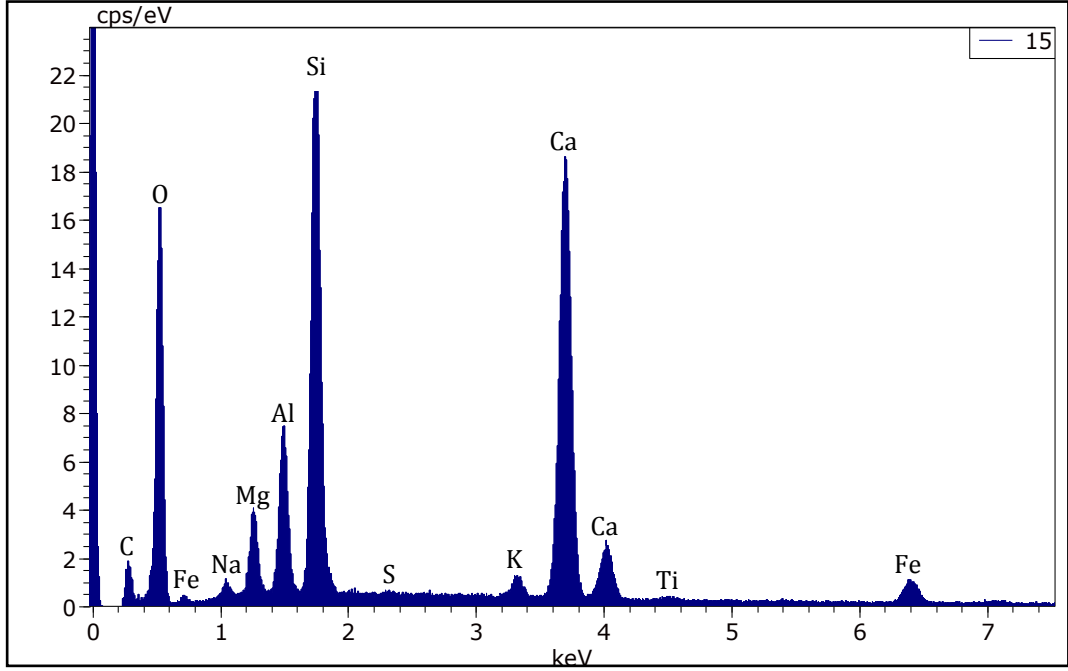


(a)

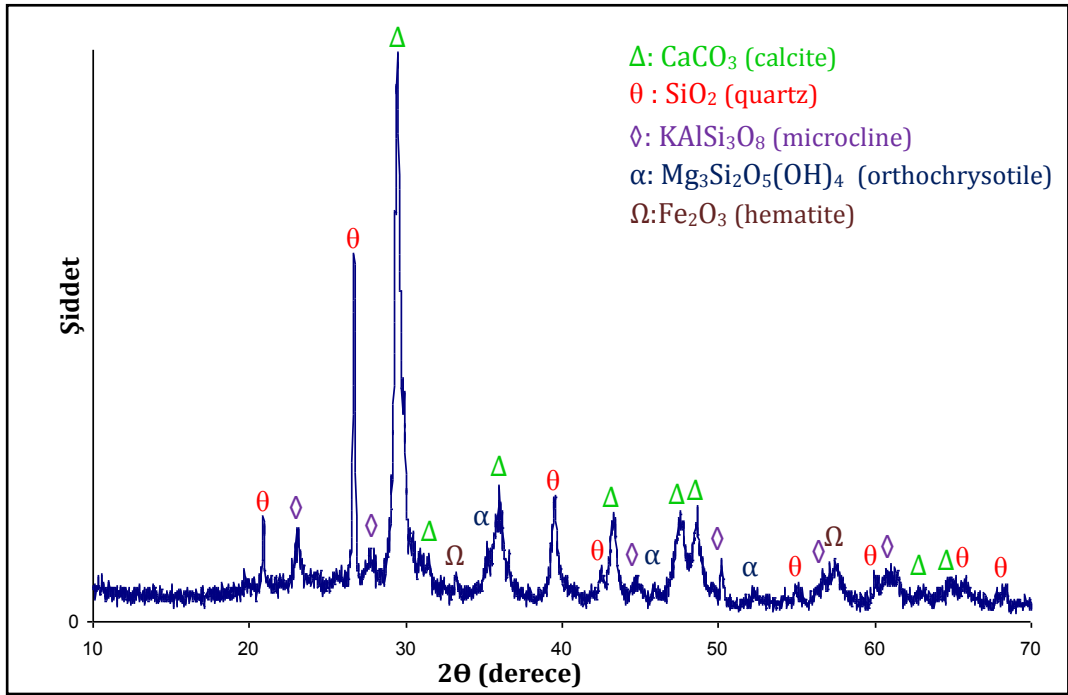


(b)

Şekil 3.19. H9 kodlu harç örneğine ait (a) EDX analizi ve (b) XRD paterni

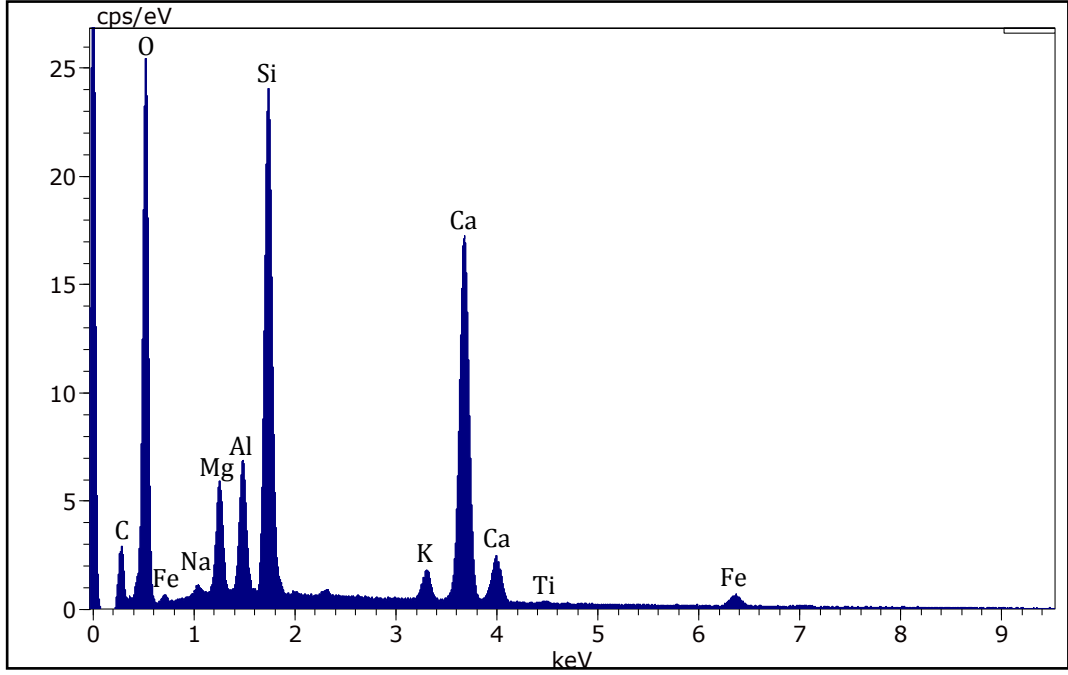


(a)

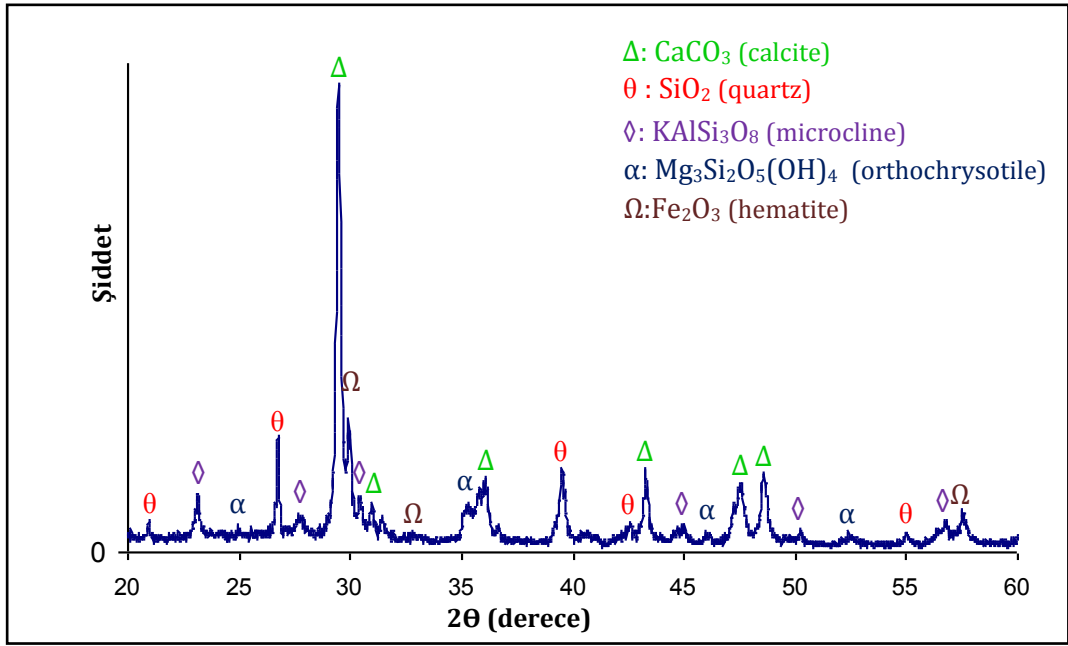


(b)

Şekil 3.20. H10 kodlu harç örneğine ait (a) EDX analizi ve (b) XRD paterni

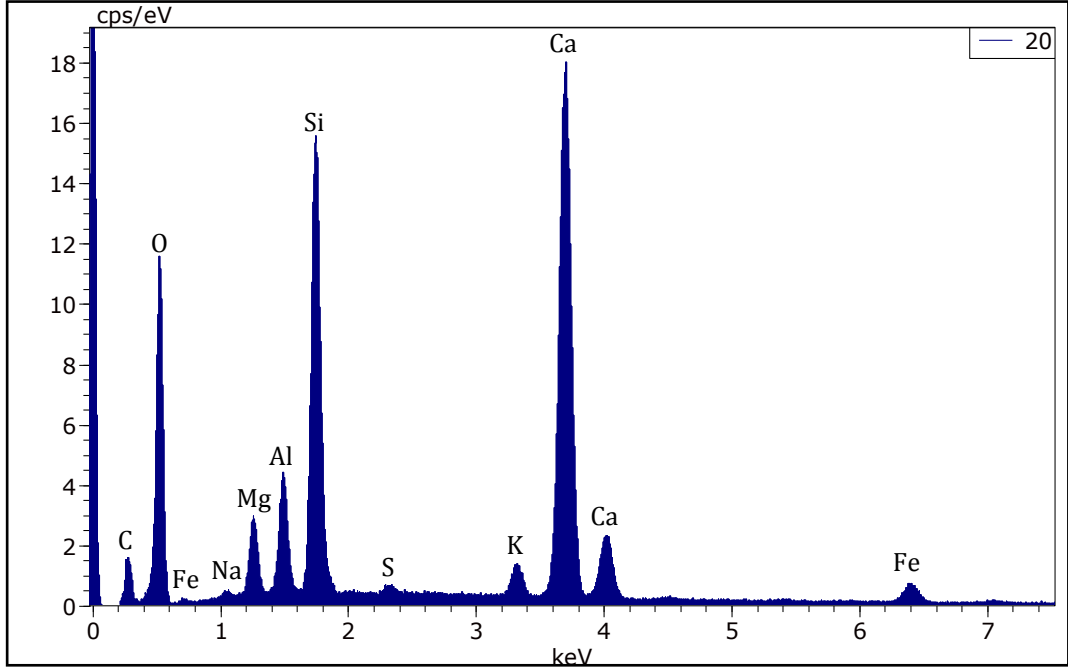


(a)

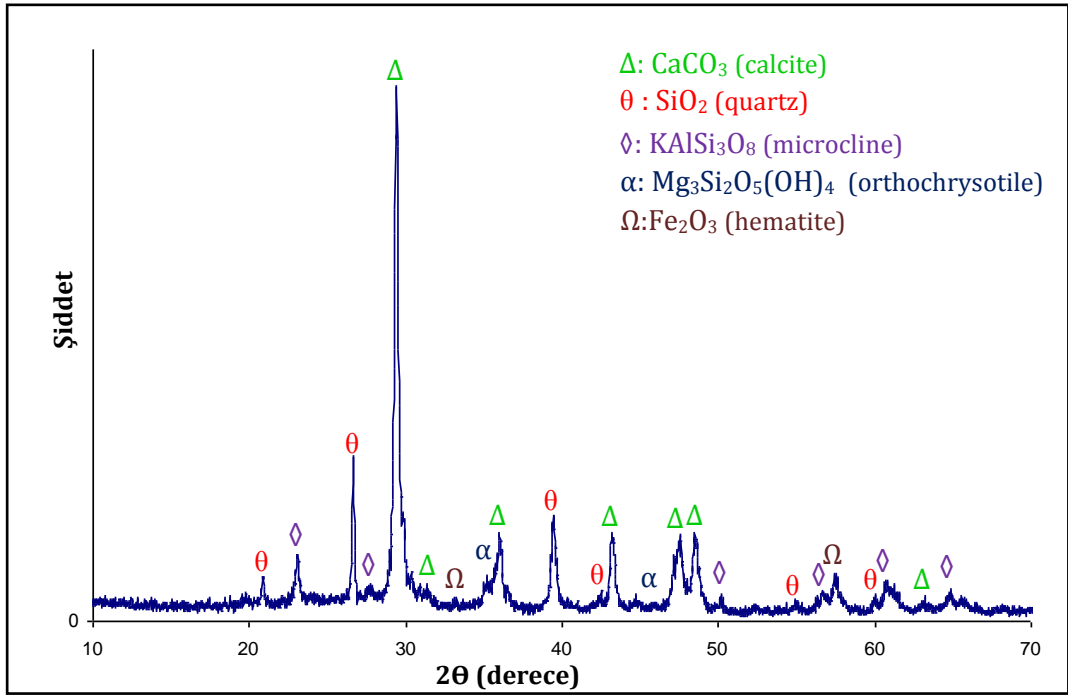


(b)

Şekil 3.21. H11 kodlu harç örneğine ait (a) EDX analizi ve (b) XRD paterni

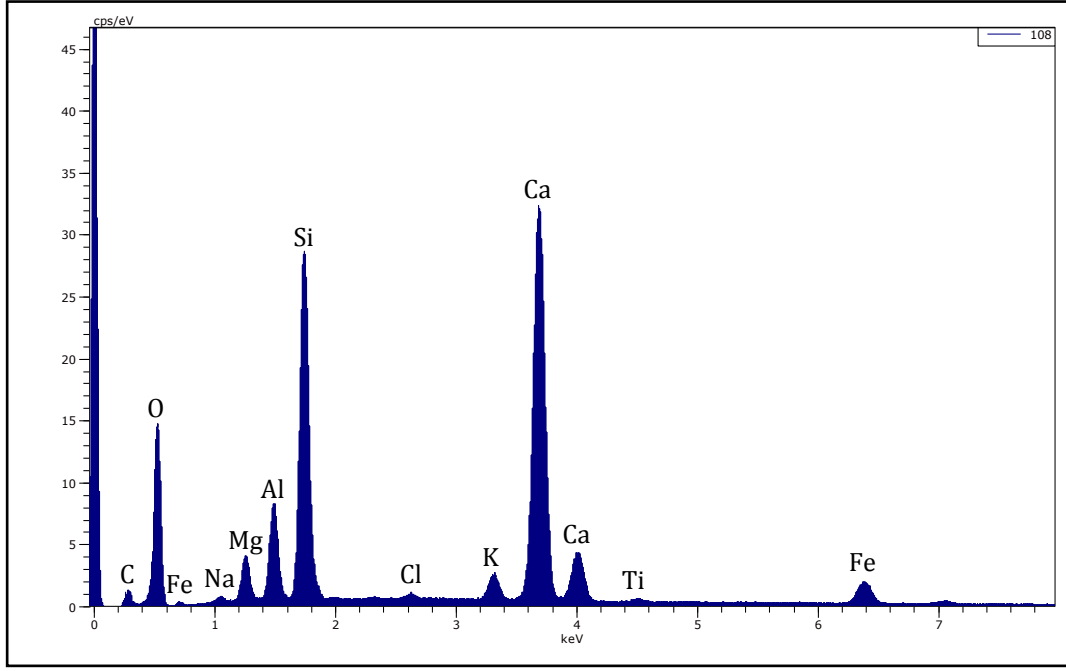


(a)

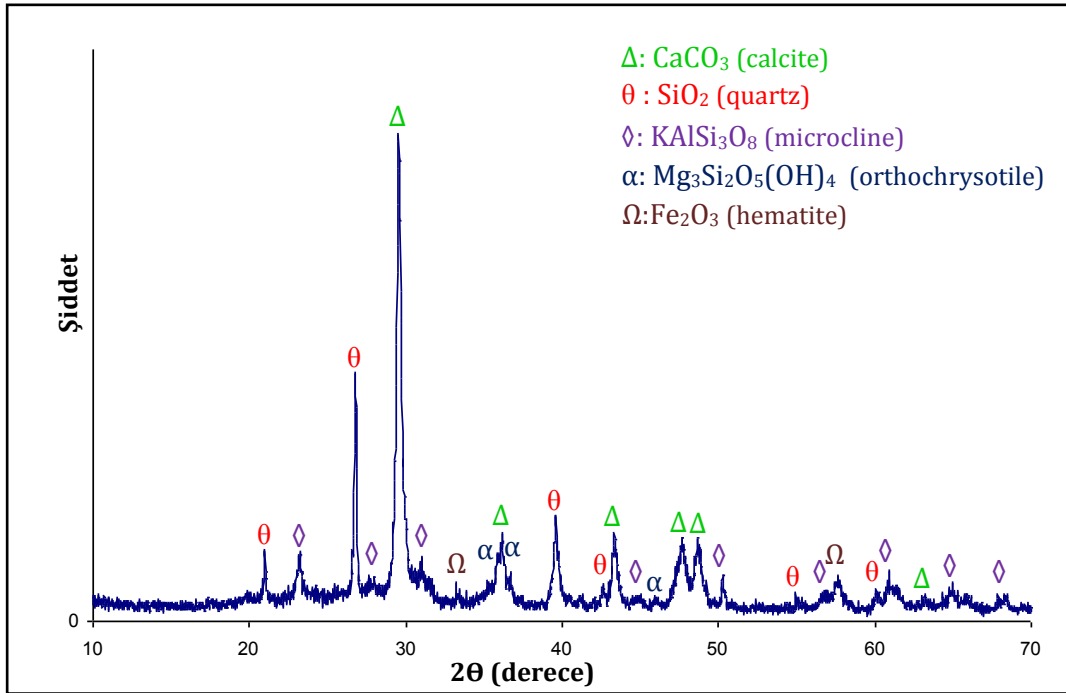


(b)

Şekil 3.22. H12 kodlu harç örneğine ait (a) EDX analizi ve (b) XRD paterni

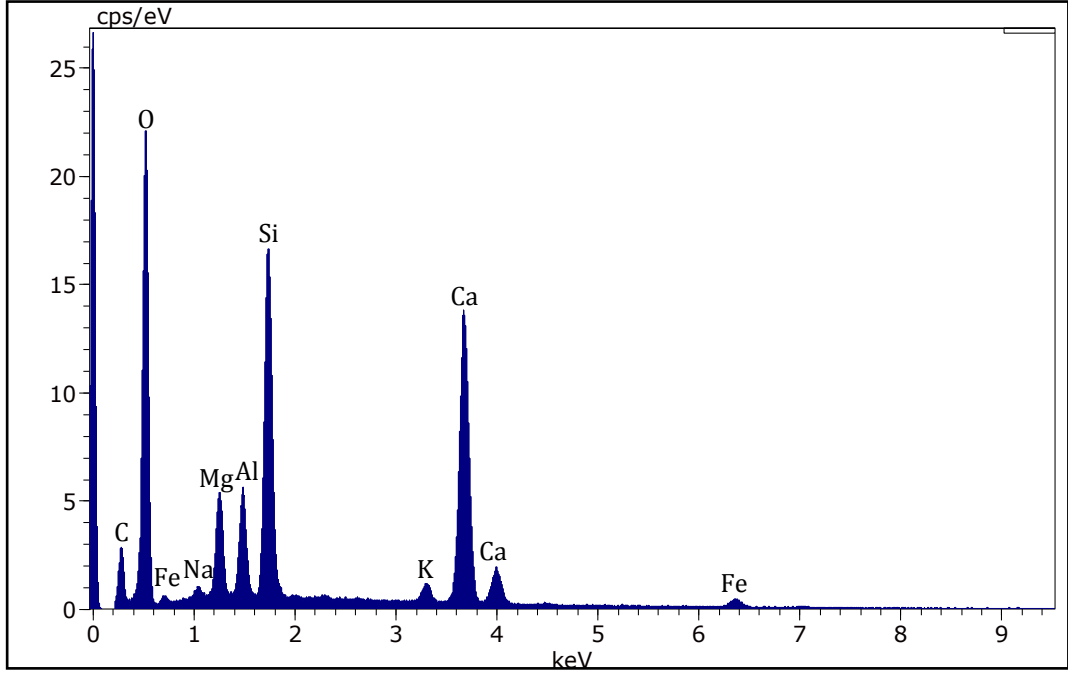


(a)

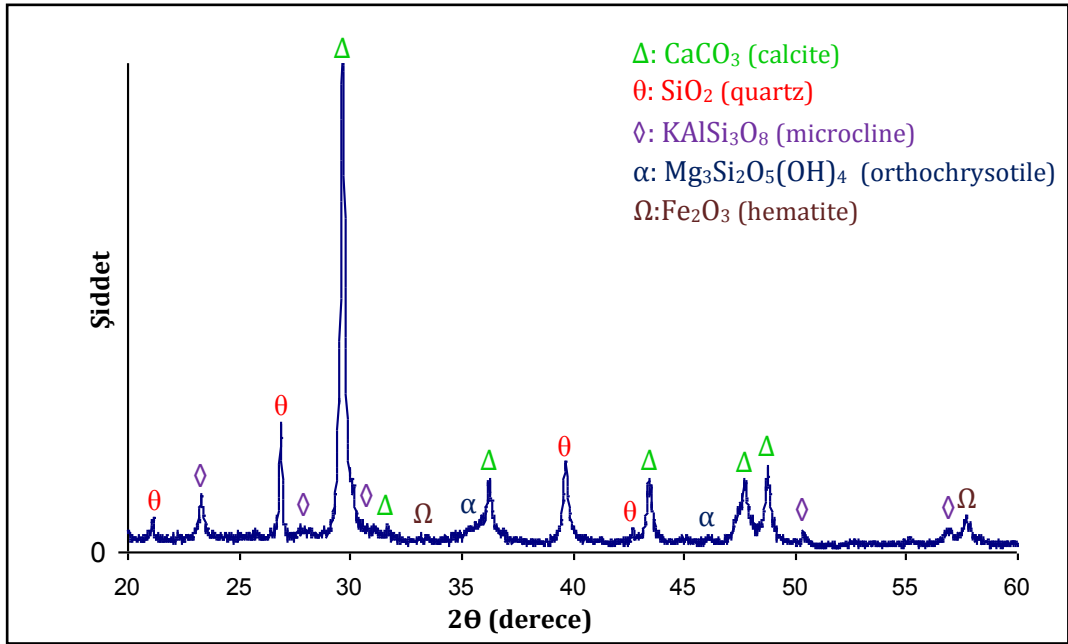


(b)

Şekil 3.23. H13 kodlu harç örneğine ait (a) EDX analizi ve (b) XRD paterni



(a)



(b)

Şekil 3.24. H14 kodlu harç örneğine ait (a) EDX analizi (b) XRD paterni

### 3.3. XRF Analizleri ve Sonuçları

Bu bölümde, kum ve seramik katkılı harç örnekleri ile yapılmış XRF analizlerinde elde edilen oksit yüzdeleri Çizelge 3.1 ve 3.2’de verilmiştir.

#### 3.3.1. Kum katkılı harç örneklerine ait XRF sonuçları

Çizelge 3.1. XRF analizlerinden elde edilen oksit yüzdeleri (Ağırlıkça %)

|                                    | H1    | H2    | H3    | H4    | H5    | H6    |
|------------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| <i>CaO</i>                         | 54.81 | 93.13 | 63.53 | 60.10 | 61.62 | 56.65 |
| <i>MgO</i>                         | 5.80  | 1.21  | 5.03  | 6.16  | 5.07  | 6.53  |
| <i>SiO<sub>2</sub></i>             | 31.52 | 3.43  | 24.19 | 25.49 | 26.56 | 28.89 |
| <i>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></i> | 3.25  | 0.90  | 2.98  | 2.60  | 2.59  | 2.83  |
| <i>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></i> | 3.14  | 0.72  | 2.68  | 2.78  | 2.46  | 2.71  |
| <i>K<sub>2</sub>O</i>              | 0.34  | 0.04  | 0.44  | 0.34  | 0.39  | 0.56  |
| <i>Na<sub>2</sub>O</i>             | 0.21  | ----  | ----  | 0.23  | 0.41  | 0.42  |
| <i>TiO<sub>2</sub></i>             | 0.23  | ----  | 0.22  | 0.23  | 0.15  | 0.24  |
| <i>MnO</i>                         | 0.15  | ----  | 0.10  | 0.10  | 0.10  | 0.11  |
| <i>P<sub>2</sub>O<sub>5</sub></i>  | 0.06  | 0.15  | 0.27  | 0.12  | 0.08  | 0.08  |
| <i>SO<sub>3</sub></i>              | 0.11  | 0.19  | 0.23  | 0.16  | 0.25  | 0.42  |
| <i>Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub></i> | 0.21  | 0.08  | 0.14  | 0.81  | 0.15  | 0.10  |
| <i>PbO</i>                         | ----  | ----  | ----  | 0.66  | ----  | ----  |
| <i>ZrO<sub>2</sub></i>             | ----  | ----  | ----  | ----  | ----  | ----  |
| <i>NiO</i>                         | 0.05  | 0.04  | 0.05  | 0.04  | 0.04  | 0.05  |
| <i>CuO</i>                         | ----  | ----  | 0.02  | 0.02  | 0.02  | ----  |
| <i>SrO</i>                         | 0.05  | 0.04  | 0.05  | 0.05  | 0.04  | 0.05  |

### 3.3.2. Seramik katkılı harç örneklerine ait XRF sonuçları

Çizelge 3.2. XRF analizlerinden elde edilen oksit yüzdeleri (Ağırlıkça %)

|                                    | H7    | H8    | H9    | H10   | H11   | H12   | H13   | H14   |
|------------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| <i>CaO</i>                         | 40.55 | 54.99 | 43.29 | 35.45 | 39.39 | 43.28 | 37.40 | 43.91 |
| <i>MgO</i>                         | 4.41  | 4.58  | 6.69  | 5.07  | 6.69  | 5.12  | 5.25  | 6.64  |
| <i>SiO<sub>2</sub></i>             | 35.46 | 25.97 | 30.02 | 38.27 | 35.87 | 33.04 | 38.04 | 32.32 |
| <i>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></i> | 9.57  | 6.30  | 6.15  | 10.15 | 7.95  | 7.70  | 8.96  | 7.56  |
| <i>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></i> | 6.01  | 4.53  | 4.59  | 7.00  | 5.66  | 5.79  | 5.96  | 5.55  |
| <i>K<sub>2</sub>O</i>              | 1.77  | 0.91  | 1.18  | 1.29  | 2.07  | 1.93  | 1.84  | 1.82  |
| <i>Na<sub>2</sub>O</i>             | 0.56  | 0.96  | 3.40  | 1.13  | 0.56  | 0.57  | 0.95  | 0.70  |
| <i>TiO<sub>2</sub></i>             | 0.55  | 0.39  | 0.44  | 0.62  | 0.50  | 0.43  | 0.57  | 0.41  |
| <i>MnO</i>                         | 0.11  | 0.09  | 0.13  | 0.14  | 0.13  | 0.13  | 0.12  | 0.11  |
| <i>P<sub>2</sub>O<sub>5</sub></i>  | 0.36  | 0.13  | 0.16  | 0.21  | 0.22  | 0.18  | 0.18  | 0.18  |
| <i>SO<sub>3</sub></i>              | 0.35  | 0.27  | 1.13  | 0.27  | 0.61  | 0.69  | 0.23  | 0.43  |
| <i>Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub></i> | 0.12  | 0.07  | 0.10  | 0.20  | 0.14  | 0.70  | 0.12  | 0.10  |
| <i>PbO</i>                         | ----  | ----  | ----  | ----  | ----  | 0.21  | 0.03  | ----  |
| <i>ZrO<sub>2</sub></i>             | 0.01  | 0.01  | ----  | 0.01  | 0.01  | ----  | 0.01  | ----  |
| <i>NiO</i>                         | 0.04  | 0.05  | 0.05  | 0.06  | 0.06  | 0.05  | 0.04  | 0.05  |
| <i>CuO</i>                         | 0.03  | 0.02  | 0.02  | 0.02  | 0.03  | 0.02  | 0.02  | 0.02  |
| <i>SrO</i>                         | 0.03  | 0.03  | 0.03  | 0.03  | 0.04  | 0.04  | 0.03  | 0.04  |
| <i>ZnO</i>                         | ----  | 0.02  | ----  | 0.01  | ----  | 0.03  | 0.01  | 0.01  |

### 3.4. Harçların Hidroliklik ve Çimentolaşma İndeksleri

Bağlayıcı malzemeler, hidrolik olmayan ve hidrolik olan bağlayıcılar olmak üzere iki grupta toplanabilir. Hidrolik olmayan bağlayıcılar, hava ortamında sertleşebilen ve suya ve neme karşı fazla direnç göstermeyen bağlayıcılardır. Çamur, alçı ve hava kireci bu tür bağlayıcılara örnektir. Hidrolik bağlayıcılar ise hava kirecinin doğal veya doğal olmayan puzolanlarla karıştırılması ile elde edilen bağlayıcılardır. Bu şekilde elde edilen bağlayıcılar su içerisinde ve nemli ortamlarda sertleşebilme özelliğine sahiptirler.

Harçların hidroliklik ve çimentolaşma özelliklerini belirleyen indeksler aşağıdaki denklemler yardımıyla hesaplanmaktadır. Bu indeksler ne kadar büyükse harcın hidroliklik ve çimentolaşma özellikleri de o kadar yüksek olmaktadır [17].

$$H.I. = \frac{(\%Al_2O_3 + \%Fe_2O_3 + \%SiO_2)}{(\%CaO + \%MgO)} \quad (3.1)$$

$$C.I. = \frac{(1.1\%Al_2O_3 + 0.7\%Fe_2O_3 + 2.8\%SiO_2)}{(\%CaO + 1.4\%MgO)} \quad (3.2)$$

Bu bölümde, bütün harç örnekleri için söz konusu indeksler hesaplanmış ve sonuçlar tablo halinde Çizelge 3.3’de verilmiştir. Tablodan da görüldüğü gibi seramik katkılı harç örneklerinin hidroliklik ve çimentolaşma indeksleri kum katkılı harç örneklerine oranla çok daha yüksektir. Hidroliklik indekslerinin değerleri kum katkılı harçlarda 0-0.6 aralığında değişirken, seramik katkılı örneklerde 0.6-1.3 aralığında değişmektedir. Çimentolaşma indekslerinin değerleri ise kum katkılı harçlarda 0-1.5, seramik katkılı harçlarda 1.5-3 aralığında değişmektedir.

Bu değerler, Çizelge 1.2’deki Elsen ve ark. [7]’nin Belçika’daki Tornai katedrali harçları için hesapladıkları değerlerle kıyaslanırsa, Patara Hurmalık Hamamı harçlarının hidrolik özelliklerinin çok daha yüksek olduğu görülmektedir.

**Çizelge 3.3.** Harç örneklerinin agrega özellikleri ile hidroliklik ve çimentolaşma indeksleri

| Numune numarası | Agrega özelliği        | Hidroliklik indeksi | Çimentolaşma indeksi |
|-----------------|------------------------|---------------------|----------------------|
| H1              | Kum katkılı            | 0.625               | 1.494                |
| H2              | Kum katkılı            | 0.053               | 0.117                |
| H3              | Kum katkılı            | 0.435               | 1.032                |
| H4              | Kum katkılı            | 0.465               | 1.108                |
| H5              | Kum katkılı            | 0.473               | 1.148                |
| H6              | Kum katkılı            | 0.545               | 1.305                |
| H7              | Yoğun seramik katkılı  | 1.135               | 2.440                |
| H8              | Seramik+kum katkılı    | 0.615               | 1.348                |
| H9              | Seramik+kum katkılı    | 0.815               | 1.785                |
| H10             | Yoğun seramik katkılı  | 1.367               | 2.896                |
| H11             | Seyrek seramik katkılı | 1.073               | 2.320                |
| H12             | Seramik+kum katkılı    | 0.968               | 2.082                |
| H13             | Yoğun seramik katkılı  | 1.241               | 2.693                |
| H14             | Yoğun seramik katkılı  | 0.898               | 1.930                |

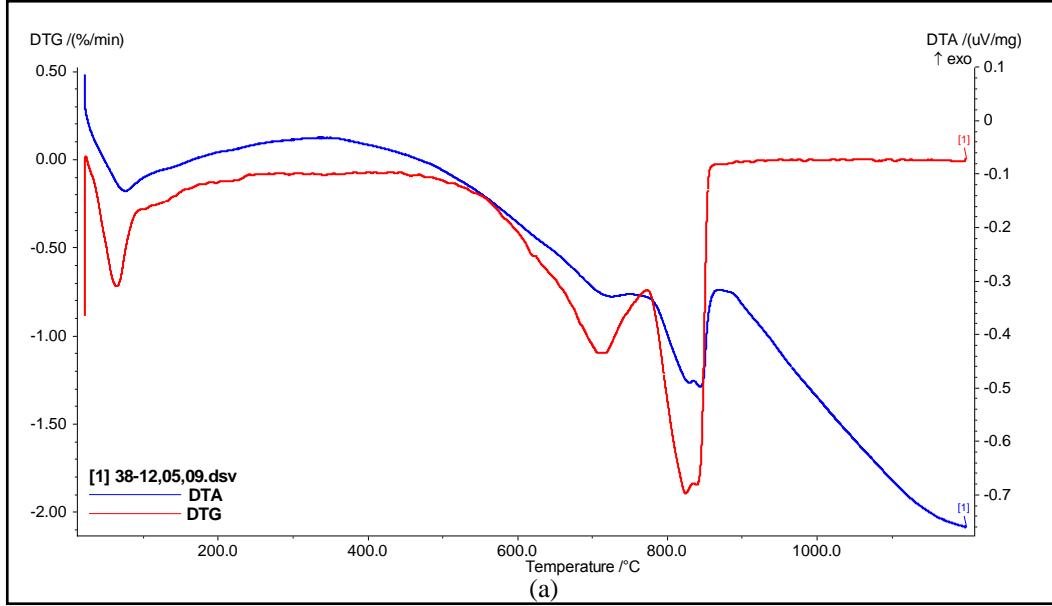
### 3.5. Termal Analiz Sonuçları

Bu bölümde kum ve seramik katkılı harçlarla yapılmış termal analiz sonuçları her iki gruptaki harçlar için ayrı başlıklar altında verilmiştir.

DTA grafikleri, kontrollü ısı program altındaki numune içerisinde gerçekleşen reaksiyonların ilerleme yönlerini ortaya koymaktadır. DTA grafiklerinde yukarı doğru pikler, söz konusu sıcaklık aralığında gerçekleşen reaksiyonun egzotermik, aşağı doğru pikler ise reaksiyonun endotermik bir reaksiyon olduğunu işaret etmektedir. Gerçekleşen reaksiyonlara ait pik sıcaklıkları her bir numune için grafiklerin altında verilmiştir.

TG analizleri uygulanan ısı program altında, belirli sıcaklık aralıklarında numunede gerçekleşen ağırlıkça azalma miktarlarını belirlenmesinde kullanılmıştır. Bu bölümde, ağırlıkça azalma oranları daha açık olarak görüldüğünden, TG grafikleri yerine TG eğrilerinin birinci türevlerinin grafikleri (DTG grafikleri) verilmiştir. DTG grafiklerindeki belirli sıcaklık değerlerindeki pikler numunelerde ağırlıkça azalma olduğunu işaret etmektedir. DTG pik sıcaklıkları her bir numune için grafiklerin altında verilmiştir.

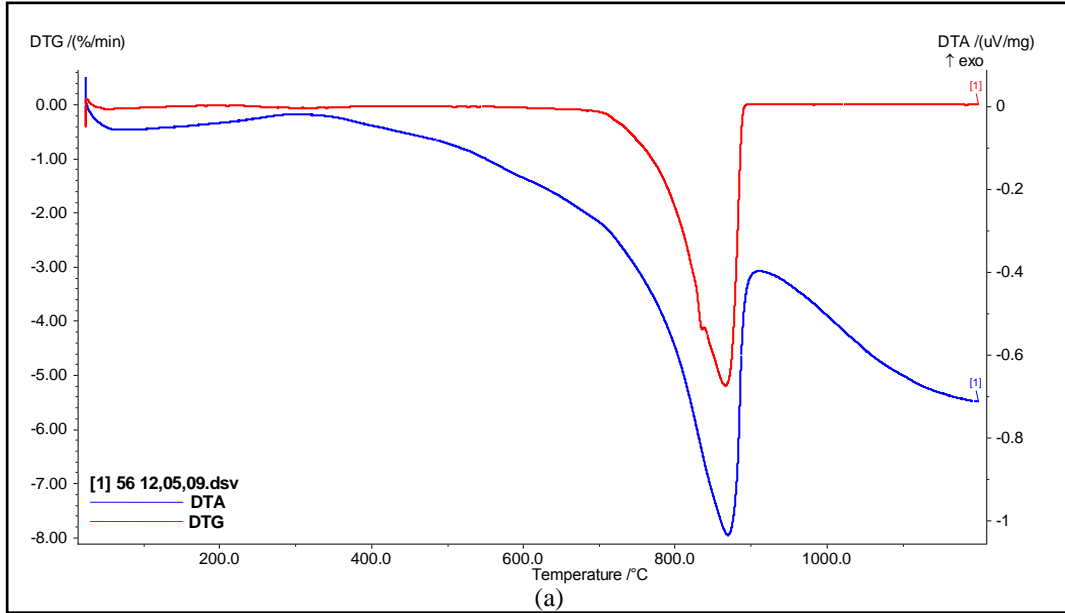
### 3.5.1. Kum katkılı örneklerle ait DTG ve DTA sonuçları



|             |         |          |          |          |
|-------------|---------|----------|----------|----------|
| DTG pikleri | 65.8 °C | 717.9 °C | 825.9 °C | 840.3 °C |
| DTA pikleri | 77.6 °C | 726.1 °C | 830.4 °C | 845.8 °C |

(b)

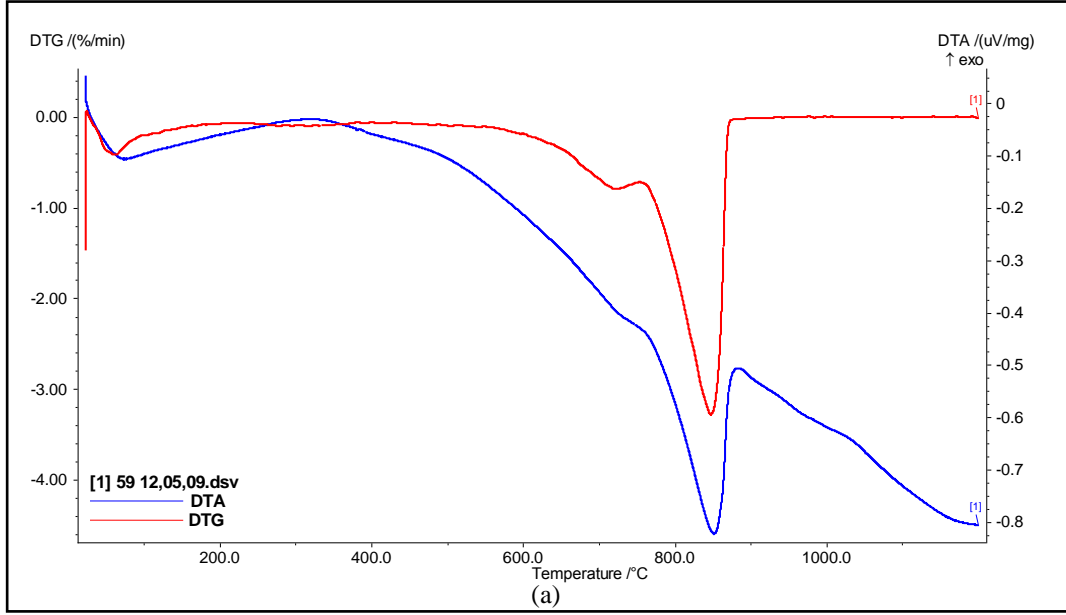
Şekil 3.25. (a) H1 kodlu harç örneğine ait DTG/DTA grafiği, (b) DTG ve DTA pik sıcaklıkları



|             |         |          |          |
|-------------|---------|----------|----------|
| DTG pikleri | 52.9 °C | 839.7 °C | 867.4 °C |
| DTA pikleri | 71.0 °C | ---      | 870.9 °C |

(b)

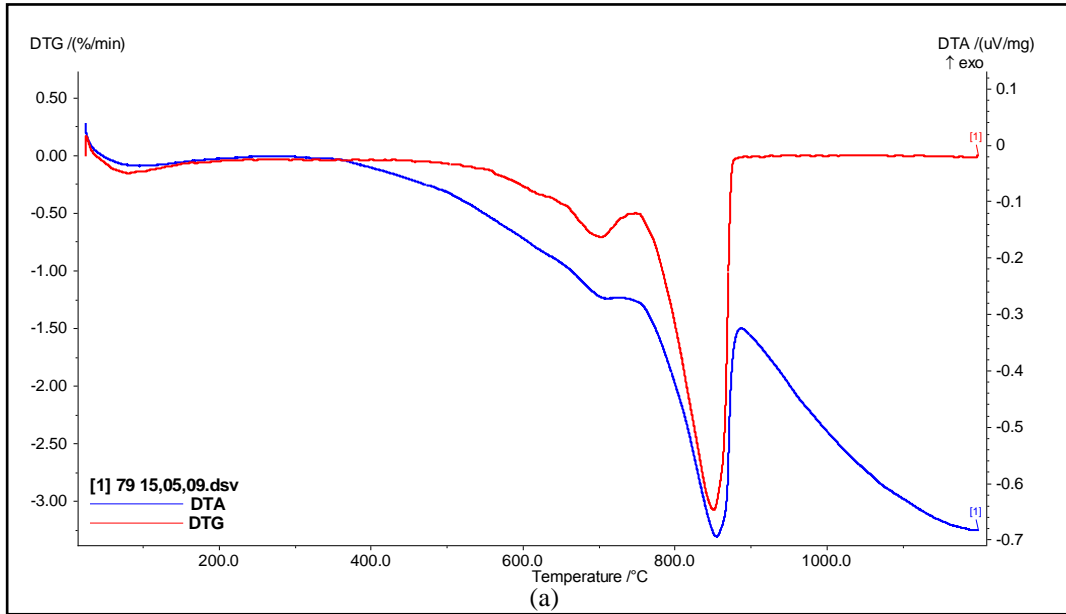
Şekil 3.26. (a) H2 kodlu harç örneğine ait DTG/DTA grafiği, (b) DTG ve DTA pik sıcaklıkları



|             |         |          |          |
|-------------|---------|----------|----------|
| DTG pikleri | 63.3 °C | 722.7 °C | 848.3 °C |
| DTA pikleri | 75.9 °C | 721.0 °C | 852.5 °C |

(b)

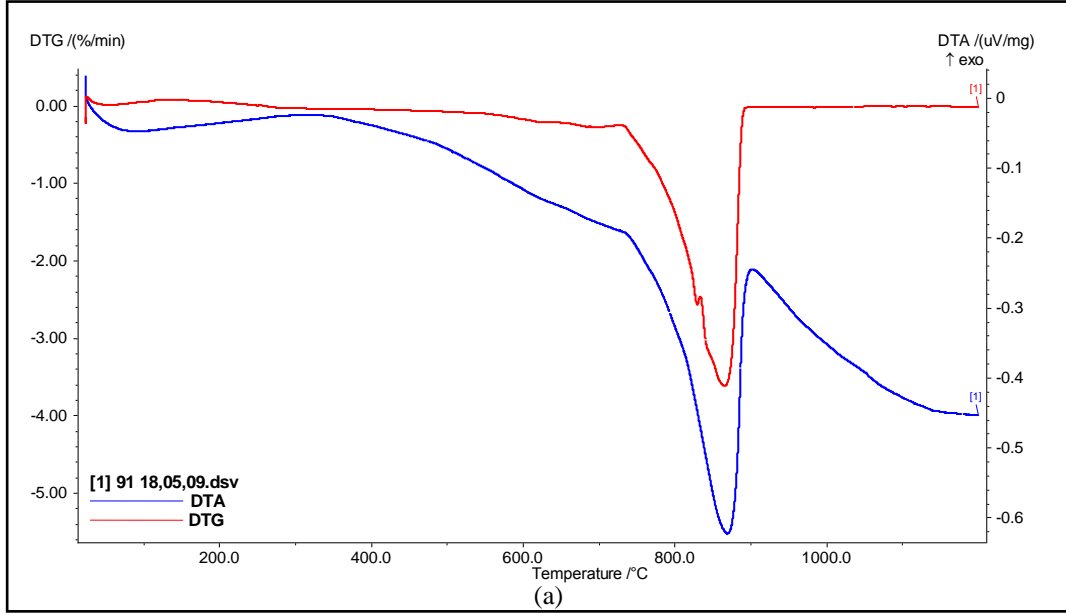
Şekil 3.27. (a) H3 kodlu harç örneğine ait DTG/DTA grafiği, (b) DTG ve DTA pik sıcaklıkları



|             |         |          |          |
|-------------|---------|----------|----------|
| DTG pikleri | 81.0 °C | 703.6 °C | 852.2 °C |
| DTA pikleri | 79.8 °C | 714.0 °C | 856.2 °C |

(b)

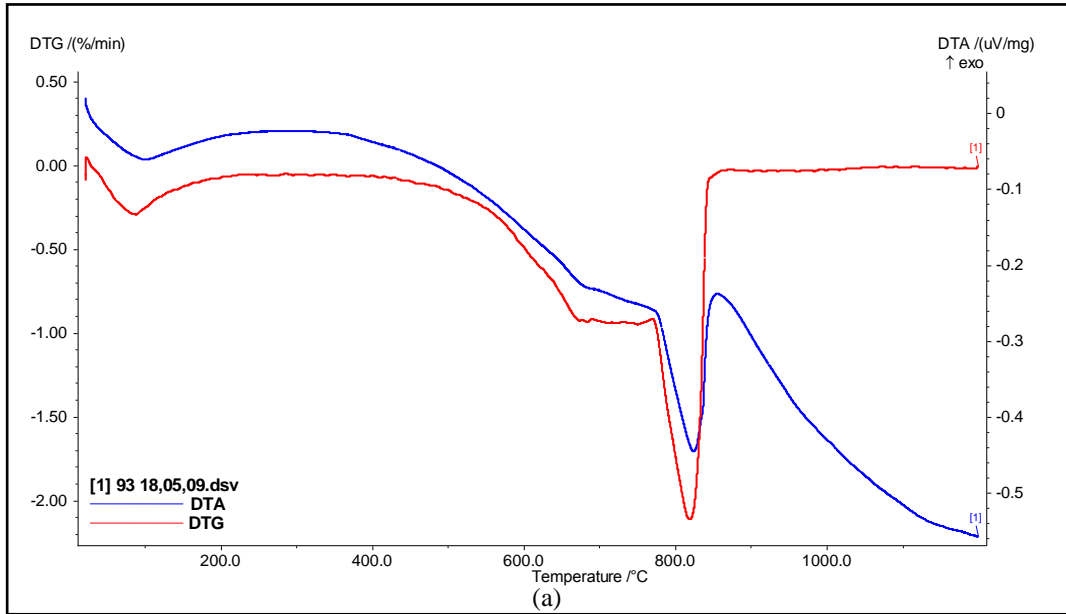
Şekil 3.28. (a) H4 kodlu harç örneğine ait DTG/DTA grafiği, (b) DTG ve DTA pik sıcaklıkları



|             |        |          |          |
|-------------|--------|----------|----------|
| DTG pikleri | 53.2°C | 830.5 °C | 866.5 °C |
| DTA pikleri | 93.2°C | ----     | 870.4 °C |

(b)

Şekil 3.29. (a) H5 kodlu harç örneğine ait DTG/DTA grafiği, (b) DTG ve DTA pik sıcaklıkları

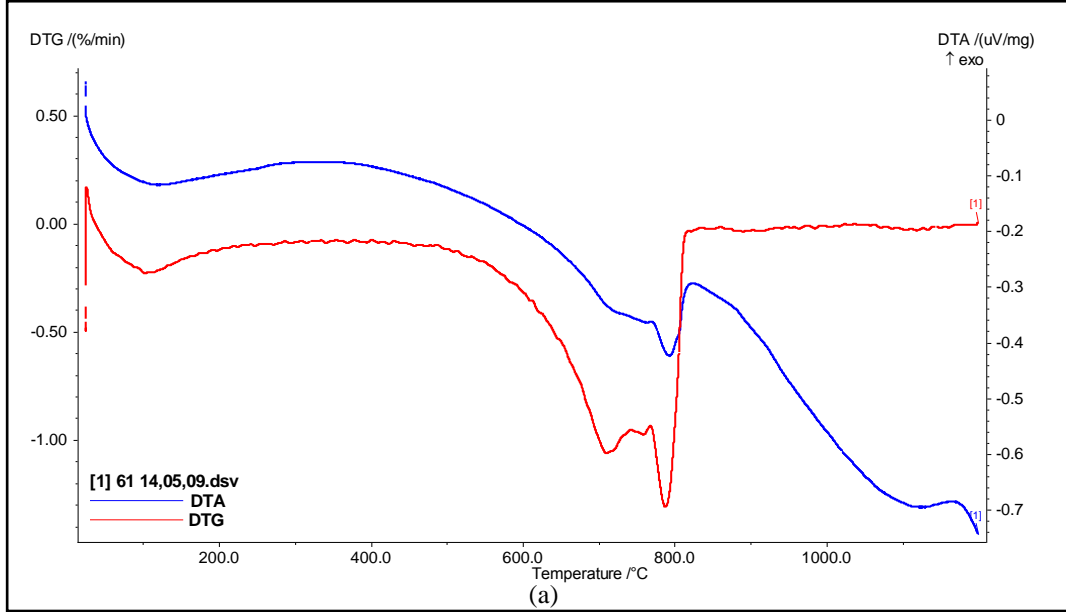


|             |          |          |          |
|-------------|----------|----------|----------|
| DTG pikleri | 89.2 °C  | 684.6 °C | 820.0 °C |
| DTA pikleri | 100.9 °C | 693.8 °C | 825.3 °C |

(b)

Şekil 3.30. H6 kodlu harç örneğine ait DTG/DTA grafiği, (b) DTG ve DTA pik sıcaklıkları

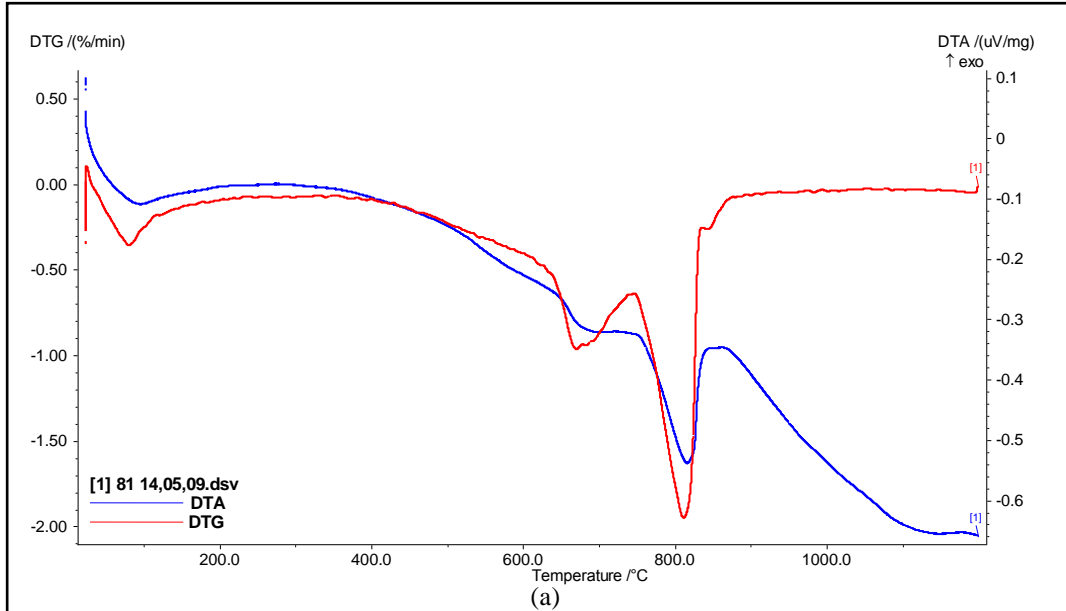
### 3.5.2. Seramik katkılı örneklerle ait DTG ve DTA sonuçları



|             |          |          |          |          |
|-------------|----------|----------|----------|----------|
| DTG pikleri | 103.6 °C | 711.0 °C | 759.6 °C | 788.5 °C |
| DTA pikleri | 119.8 °C | 734.0 °C | ----     | 793.9 °C |

(b)

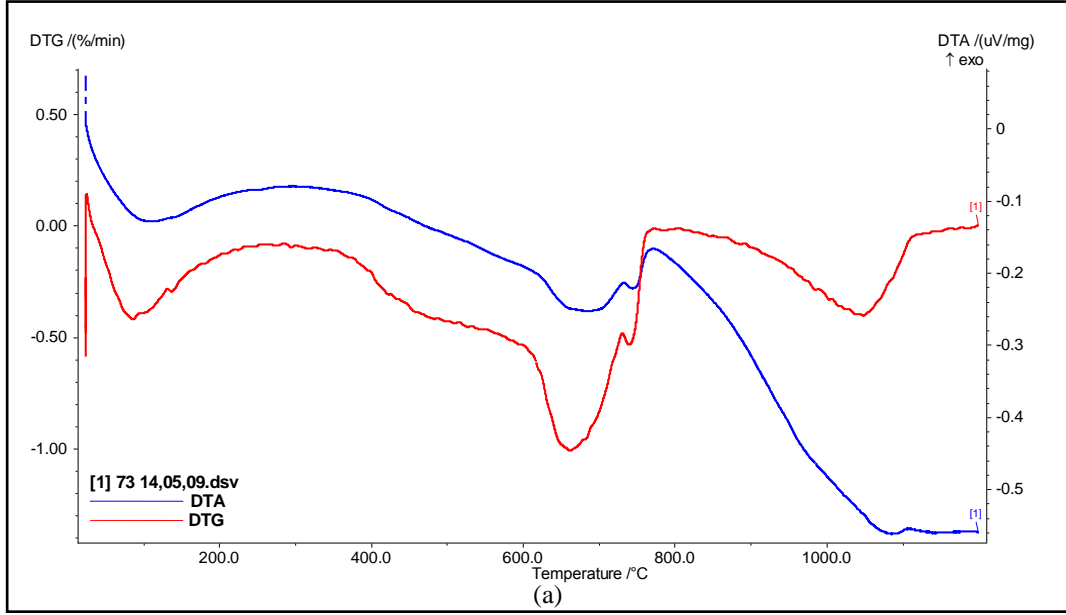
Şekil 3.31. (a) H7 kodlu harç örneğine ait DTG/DTA grafiği, (b) DTG ve DTA pik sıcaklıkları



|             |         |          |          |
|-------------|---------|----------|----------|
| DTG pikleri | 81.0 °C | 671.3 °C | 812.4 °C |
| DTA pikleri | 96.3 °C | 687.9 °C | 816.9 °C |

(b)

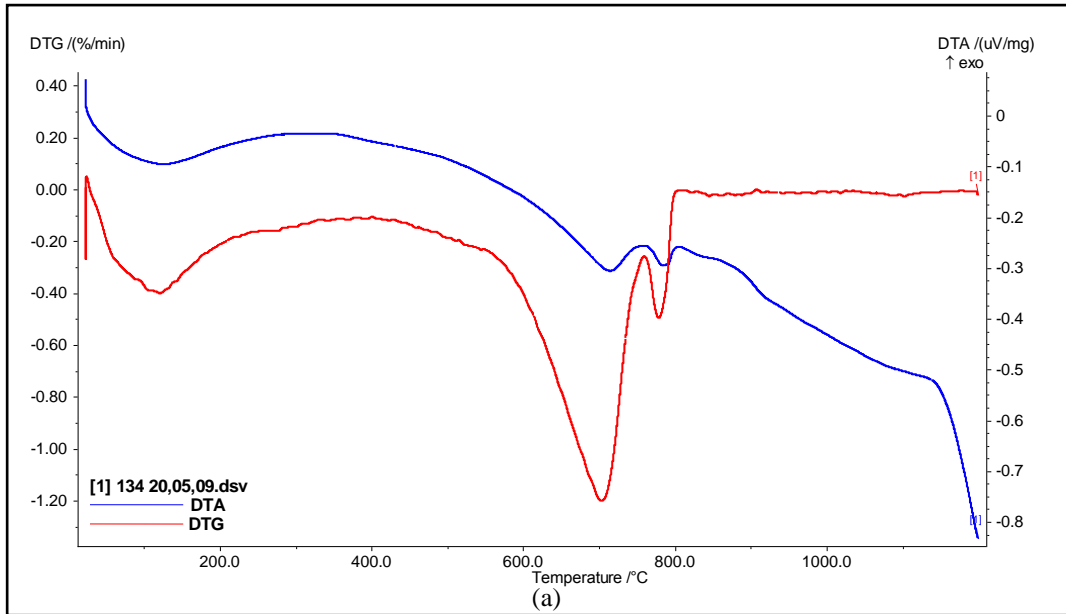
Şekil 3.32. (a) H8 kodlu harç örneğine ait DTG/DTA grafiği, (b) DTG ve DTA pik sıcaklıkları



|             |          |          |          |           |
|-------------|----------|----------|----------|-----------|
| DTG pikleri | 87.3 °C  | 662.8 °C | 740.6 °C | 1049.3 °C |
| DTA pikleri | 114.1 °C | 683.8 °C | 745.3 °C | 1086.6 °C |

(b)

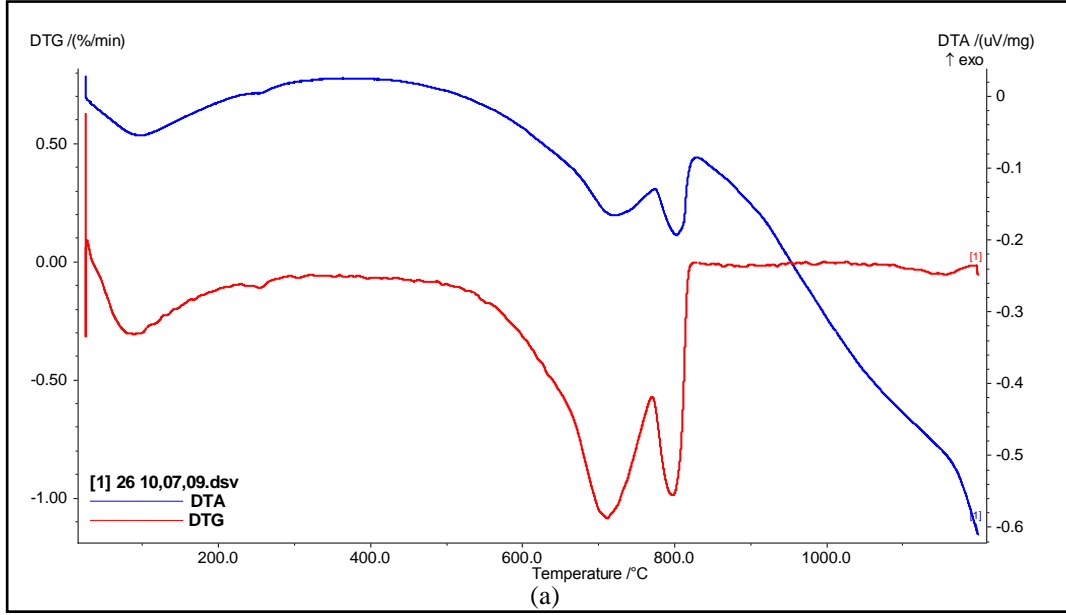
Şekil 3.33. (a) H9 kodlu harç örneğine ait DTG/DTA grafiği, (b) DTG ve DTA pik sıcaklıkları



|             |          |          |          |
|-------------|----------|----------|----------|
| DTG pikleri | 121.9 °C | 703.7 °C | 779.6 °C |
| DTA pikleri | 124.2 °C | 714.4 °C | 785.6 °C |

(b)

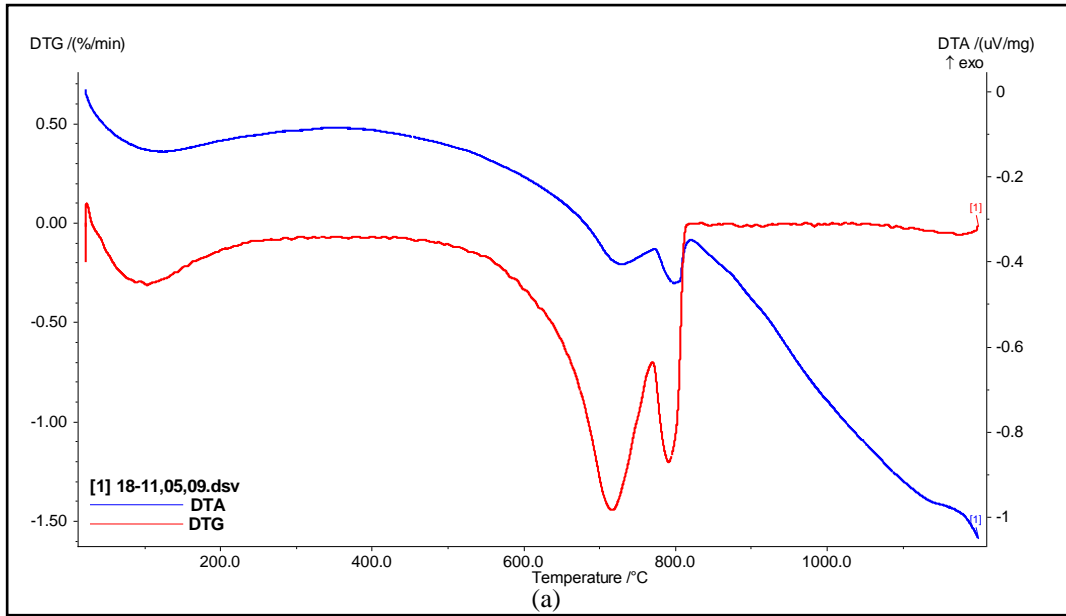
Şekil 3.34. (a) H10 kodlu harç örneğine ait DTG/DTA grafiği, (b) DTG ve DTA pik sıcaklıkları



|             |         |          |          |          |
|-------------|---------|----------|----------|----------|
| DTG pikleri | 90.1 °C | 255.5 °C | 712.5 °C | 798.7 °C |
| DTA pikleri | 98.0 °C | 255.4 °C | 723.5 °C | 804.3 °C |

(b)

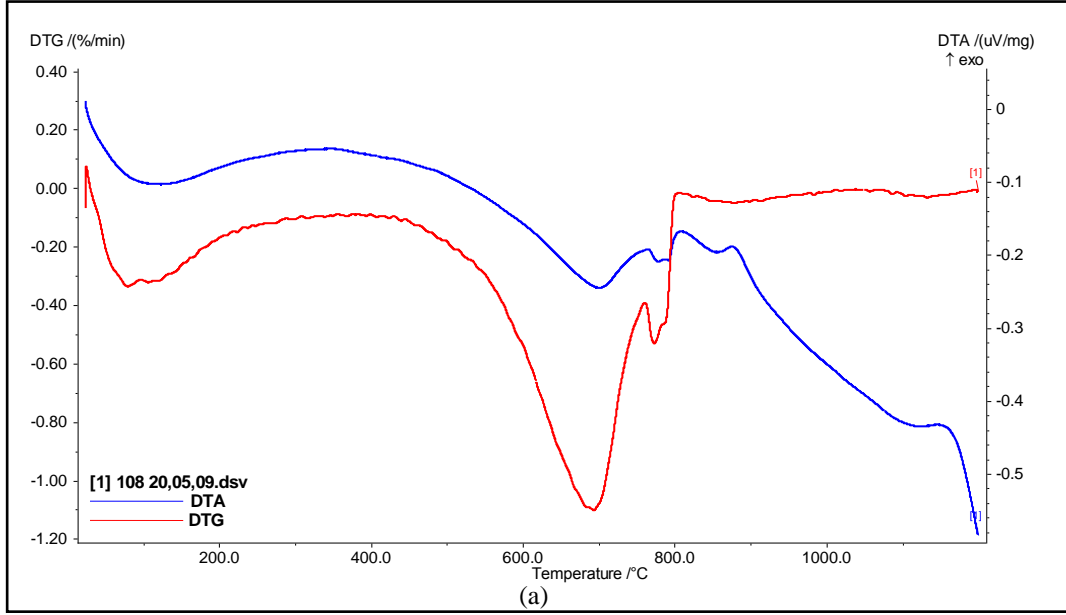
Şekil 3.35. (a) H11 kodlu harç örneğine ait DTG/DTA grafiği, (b) DTG ve DTA pik sıcaklıkları



|             |          |          |          |
|-------------|----------|----------|----------|
| DTG pikleri | 104.6 °C | 718.4 °C | 792.2 °C |
| DTA pikleri | 103.0 °C | 130.2 °C | 799.6 °C |

(b)

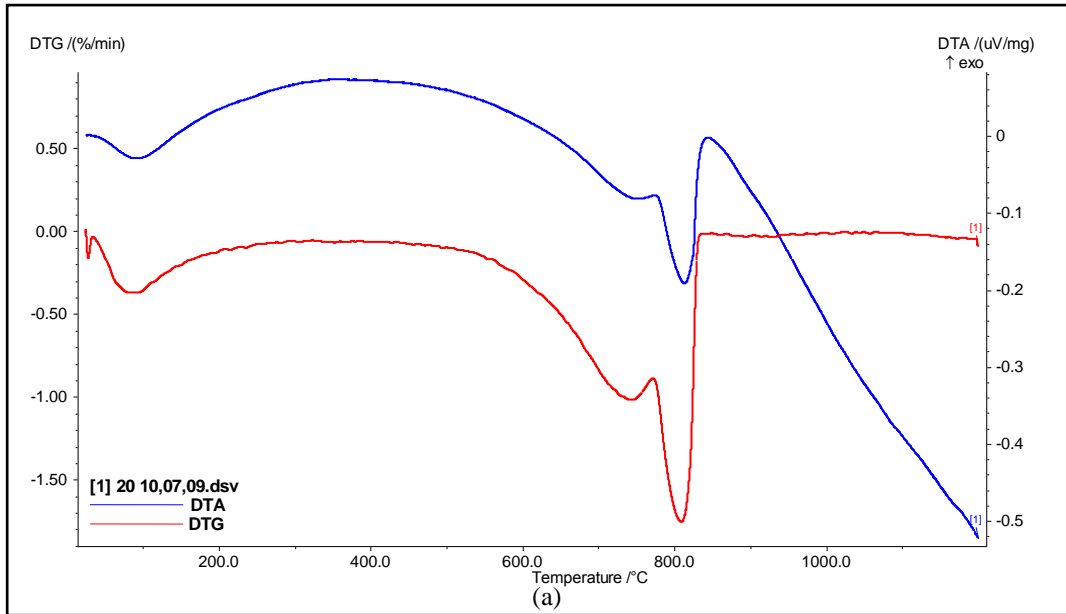
Şekil 3.36. (a) H12 kodlu harç örneğine ait DTG/DTA grafiği, (b) DTG ve DTA pik sıcaklıkları



|             |          |          |          |          |
|-------------|----------|----------|----------|----------|
| DTG pikleri | 80.0 °C  | 693.9 °C | 773.9 °C | ----     |
| DTA pikleri | 105.7 °C | 700.5 °C | 779.0 °C | 856.6 °C |

(b)

Şekil 3.37. (a) H13 kodlu harç örneğine ait DTG/DTA grafiği, (b) DTG ve DTA pik sıcaklıkları



|             |         |          |          |
|-------------|---------|----------|----------|
| DTG pikleri | 91.4 °C | 745.7 °C | 810.0 °C |
| DTA pikleri | 93.7 °C | 754.7 °C | 814.0 °C |

(b)

Şekil 3.38. (a) H14 kodlu harç örneğine ait DTG/DTA grafiği, (b) DTG ve DTA pik sıcaklıkları

Çizelge 3.4’de TG analizlerinde, harçlarda belirli sıcaklık aralıklarında gerçekleşen kütle kayıpları tablo halinde verilmiştir. Bu sonuçlar DTA analizleri ile birlikte değerlendirildiğinde harçlardaki, 0-120°C sıcaklıkları arasında gerçekleşen azalma yapısındaki gözeneklerce absorblanmış olan fiziksel suyun uzaklaşması nedeniyle, 120-200°C sıcaklıkları arasındaki azalma yapısındaki hidrate olmuş tuzların yapısındaki suyun uzaklaşması nedeniyle, 200-600°C sıcaklıkları arasındaki azalma yapısındaki C-S-H ve C-A-H gibi hidrolik fazlarda yapısal olarak bağlı olan suyun (kimyasal su) uzaklaşması nedeniyle, 600-1000°C sıcaklıkları arasındaki azalma ise CaCO<sub>3</sub>’nin yapısındaki karbondioksitin (CO<sub>2</sub>) uzaklaşması nedeniyle oluşmaktadır.

**Çizelge 3.4.** TG analizinde belirli sıcaklık aralıklarında gerçekleşen kütle kayıplarını gösteren çizelge (Ağırlıkça %)

| Numune | 25-120 °C | 120-200 °C | 200-600 °C<br>(Hidrolik H <sub>2</sub> O) | 600-1000 °C<br>(CO <sub>2</sub> ) | CO <sub>2</sub> /Hidrolik<br>H <sub>2</sub> O oranı |
|--------|-----------|------------|---|-----------------------------------|---|
| H1     | 3.16      | 1.43       | 5.07                                      | 25.74                             | 5.07  |
| H2     | 0.52      | 0.32       | 2.09                                      | 41.08                             | 19.65   |
| H3     | 2.11      | 0.93       | 3.88                                      | 30.23                             | 7.79  |
| H4     | 0.71      | 0.64       | 2.89                                      | 29.38                             | 10.16   |
| H5     | 0.28      | 0.44       | 2.43                                      | 31.43                             | 12.93   |
| H6     | 1.59      | 0.97       | 5.06                                      | 25.89                             | 5.11  |
| H7     | 1.05      | 1.28       | 4.81                                      | 17.54                             | 3.65  |
| H8     | 1.71      | 1.03       | 6.28                                      | 22.89                             | 3.64  |
| H9     | 2.21      | 1.76       | 10.56                                     | 14.20                             | 1.34  |
| H10    | 2.19      | 2.41       | 6.89                                      | 13.96                             | 2.02  |
| H11    | 1.78      | 1.41       | 4.18                                      | 16.32                             | 3.90  |
| H12    | 1.75      | 1.69       | 4.57                                      | 18.98                             | 4.15  |
| H13    | 2.04      | 1.94       | 6.76                                      | 15.37                             | 2.27  |
| H14    | 2.10      | 1.51       | 4.02                                      | 20.42                             | 5.07  |

Kum ve seramik katkılı harç örnekleri için 25-1000°C sıcaklık aralıklarında hesaplanan ateş zayıtının yüzde değerleri Çizelge 3.5 ve 3.6'da verilmiştir. Görüldüğü gibi hesaplanan değerler TG analizlerinde elde edilen değerlerle büyük uyumluluk içerisindedir.

**Çizelge 3.5.** Kum katkılı harç örnekleri ile hesaplanmış ateş zayıtının yüzde değerleri

| H1  | H2  | H3  | H4  | H5  | H6  |
|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| %32 | %43 | %35 | %33 | %33 | %32 |

**Çizelge 3.6.** Seramik katkılı harç örnekleri ile hesaplanmış ateş zayıtının yüzde değerleri

| H7  | H8  | H9  | H10 | H11 | H12 | H13 | H14 |
|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| %24 | %30 | %28 | %21 | %23 | %26 | %24 | %27 |

**Çizelge 3.7.** Eski harçların kimyasal karakterlerini belirlemek amacıyla kullanılan çizelge [18]

Chemical characteristics of historic mortars found in the literature

| Mortar type                               | Adsorbed water (%) | Structurally bound water (%) | CO <sub>2</sub> (%)       | CO <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> O ratio |
|---|--------------------|------------------------------|---------------------------|---|
| Typical lime                              | <1                 | <3                           | >32                       | 10 <sup>a</sup> , 7.5–10 <sup>b</sup>   |
|   | <1                 | 1.1–1.6                      | 31–38                     | 23–29                                   |
| Hydraulic lime                            | >1                 | 3.5–6.5                      | 24–34                     | 4.5–9.5                                 |
|   | >1                 | 4.1–6.1                      | 27–34                     | 4.3–7.9                                 |
| Hydraulic lime with unaltered portlandite | >1                 | 4–12                         | 18–34                     | 1.5–9                                   |
| Artificial pozzolanic                     | 1–4                | 3.5–8.5                      | 22–29, 10–19 <sup>c</sup> | 3–6                                     |
|   | 1–1.8              | 4.1–4.9                      | 23.5–25.3                 | 5.3–5.9                                 |
| Natural pozzolanic                        | 4.5–5              | 5–14                         | 12–20                     | <3                                      |
|   | 1.6–3.2            | 7.6–11.8                     | 17.6–20                   | 1.3–2.4                                 |

<sup>a</sup> Aggregates of calcareous nature.

<sup>b</sup> Aggregates of silicoaluminat nature.

<sup>c</sup> Byzantine "concrete".

Özkaya [16], Roma harçlarının termal özellikleri üzerine yaptığı çalışmada, hidrolik olamayan harçlarda CO<sub>2</sub> miktarının %30'un üzerinde, yapısal suyun miktarı ise %3'ün altında olduğuna, hidrolik harçlarda ise CO<sub>2</sub> miktarının %30'un altında, yapısal suyun miktarı ise %3'ün üzerinde olduğuna ve kireç harçların hidroliklik özelliğinin CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O oranı ile ilişkili olduğuna değinmiştir. Özkaya [16]'nın çalışmasında ayrıca bu oranın hidrolik harçlar için 1 ile 10

arasında, hidrolik olmayan harçlar için 10 ile 35 arasında değiştiği belirtilmektedir.

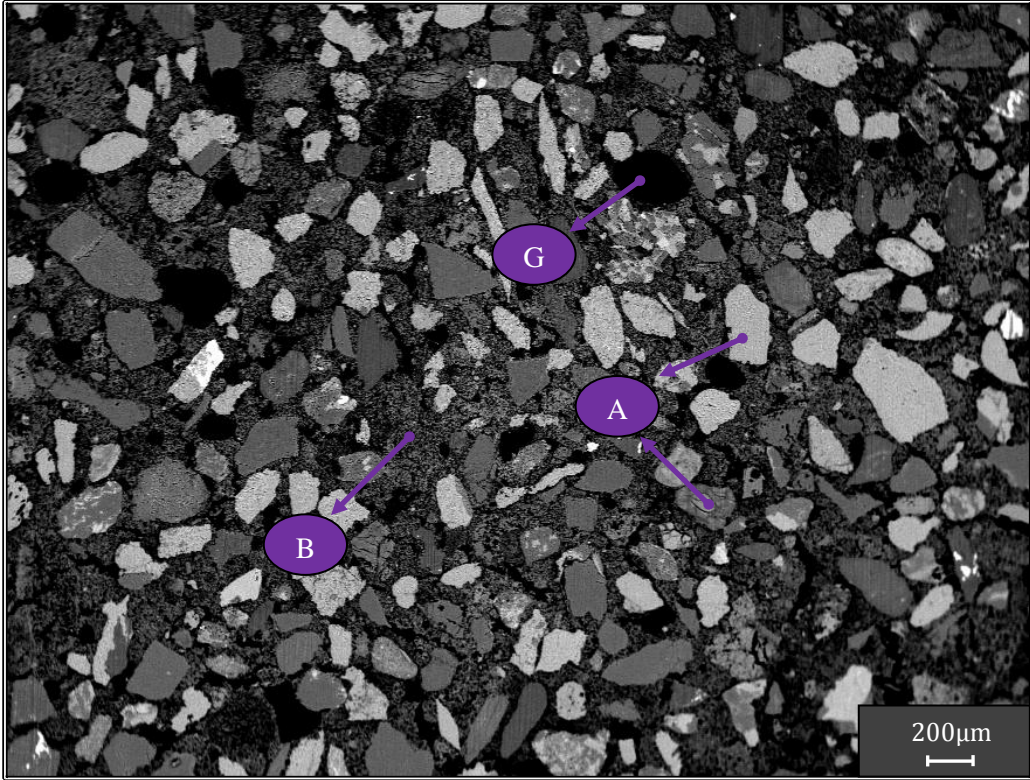
Patara Hurmalık Hamamı harçları için bu değerler göz önünde bulundurulduğunda, seramik katkılı harç örneklerinin (H7-H14) tümünün hidrolik özellik taşıdığı, kum katkılı harçların (H1-H6) hidrolik özelliklerinin daha zayıf olduğu görülmektedir.

Çizelge 3.7 [18]'de eski harçların kimyasal karakterlerini belirlemek amacıyla kullanılan çizelge görülmektedir. Buradaki değerler dikkate alındığında, Kum katkılı harç örnekleri “Typical lime” harç grubuna, seramik katkılı örnekleri ise “Artificial pozzolanic” harç grubuna girmektedir.

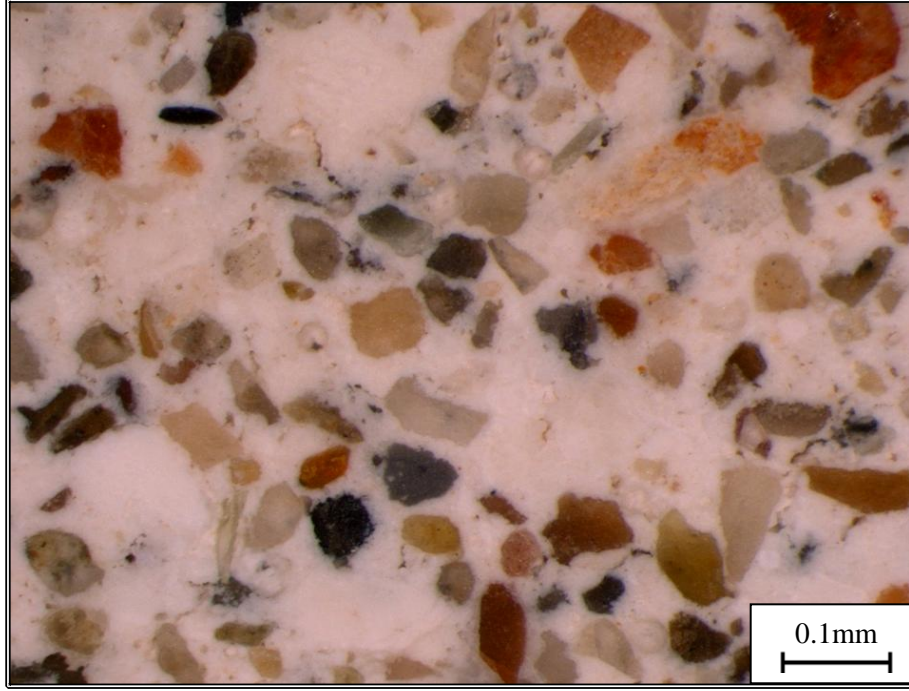
### 3.6. Mikroyapı İncelemeleri ve EDX Analizleri

#### 3.6.1. Kum katkılı harç örneklerine ait sonuçlar

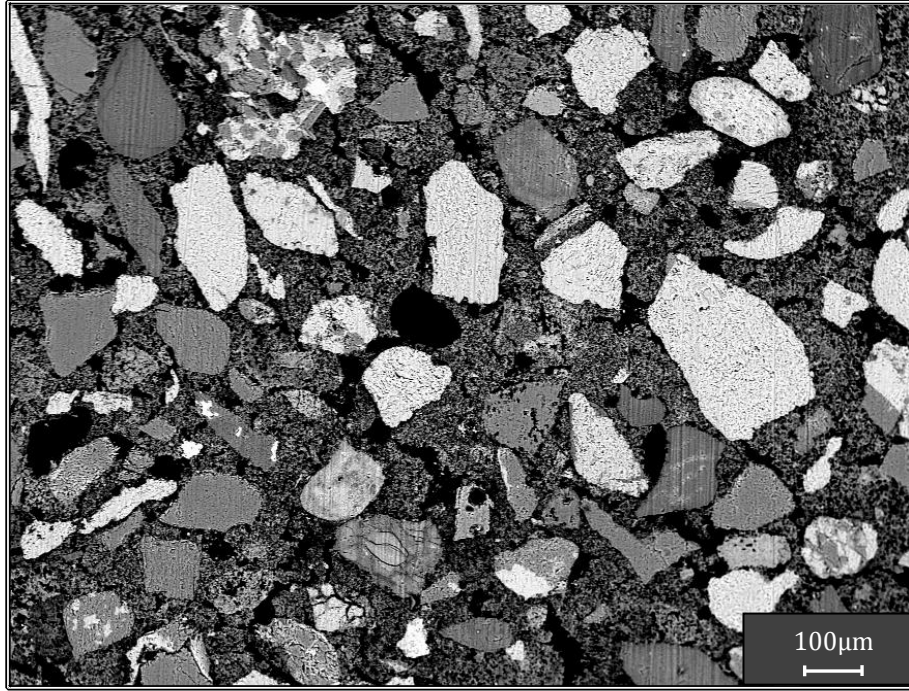
Taramalı elektron mikroskobu, geri yansıyan elektron (BSE) görüntüleme tekniği elementel kompozisyonu farklı olan bölgeler arasında kontrast farklılığı oluşturan bir görüntüleme tekniği olup elementel olarak farklı kompozisyona sahip bölgelerin ayırt edilebilmesine olanak sağlamaktadır. Daha açık kontrastta görülen bölgeler görece olarak ağır elementlerce zengin, koyu olan bölgeler ise görece olarak daha hafif elementlerce zengin olan bölgeleri göstermektedir. BSE görüntülerinde yapıdaki gözenekler ise siyah renkte görülmektedir (Şekil 3.39).



Şekil 3.39. Parlatılmış yüzeyden alınmış BSE görüntüsü (100X), A: Kum agrega, B: Bağlayıcı, G: Yapıdaki gözenekler (Numune H5)



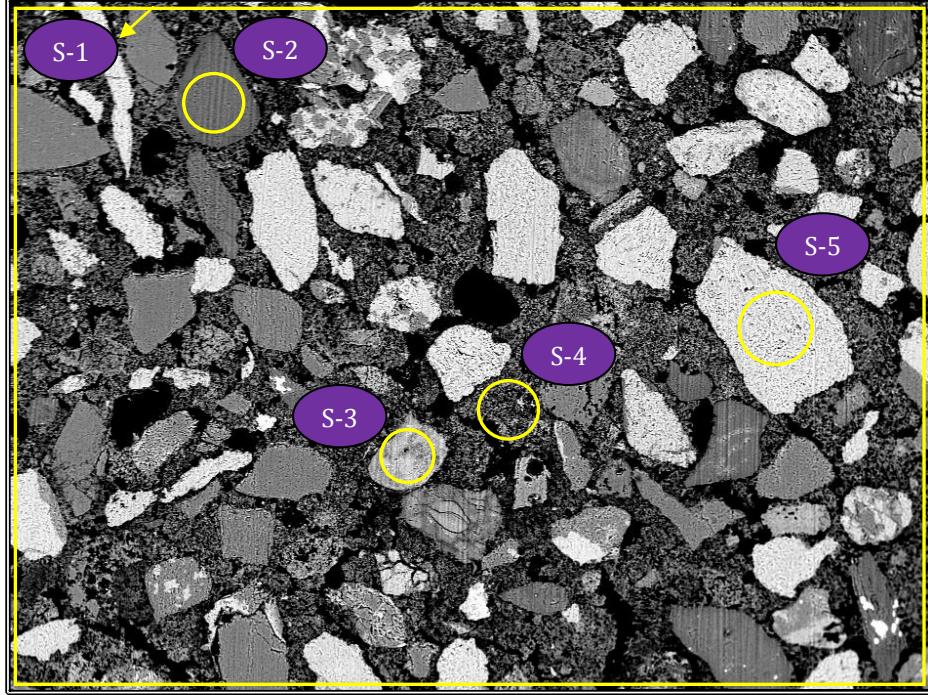
(a)



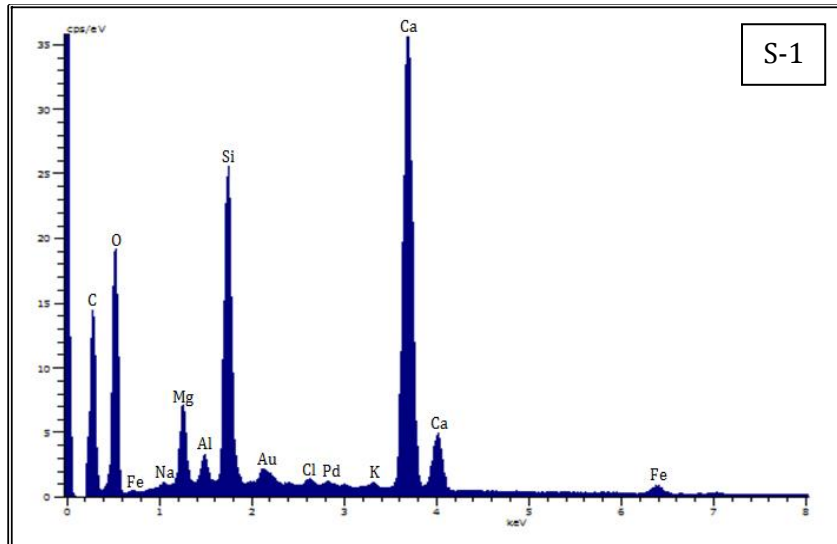
(b)

**Şekil 3.40.** Parlatılmış yüzeyden alınmış (a) stereo mikroskop ve (b) BSE görüntüsü (200X),  
(Numune H5)

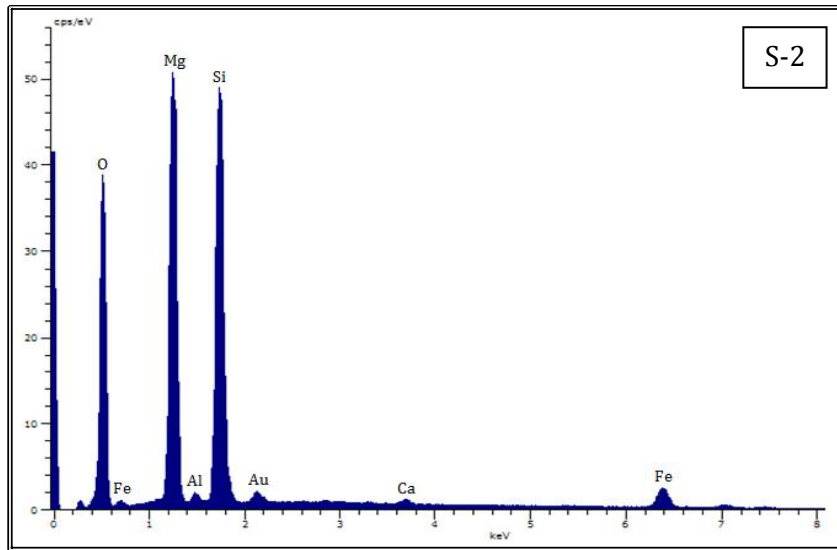
Geri yansıyan elektron görüntüsü üzerinde farklı bölgeler üzerinde yapılmış EDX analizleri sonucunda elde edilen spektrumlar Şekil 3.42’de verilmiştir. Analiz yapılan bölgelerin element ve oksit yüzdeleri ise Çizelge 3.8’da görülmektedir.



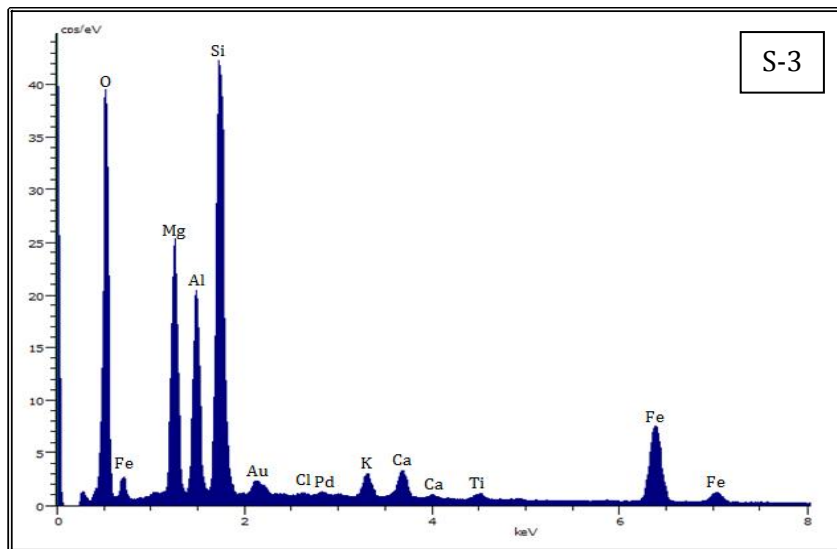
Şekil 3.41. Parlatılmış yüzeyden alınmış BSE görüntüsü, 200X (Numune H5)



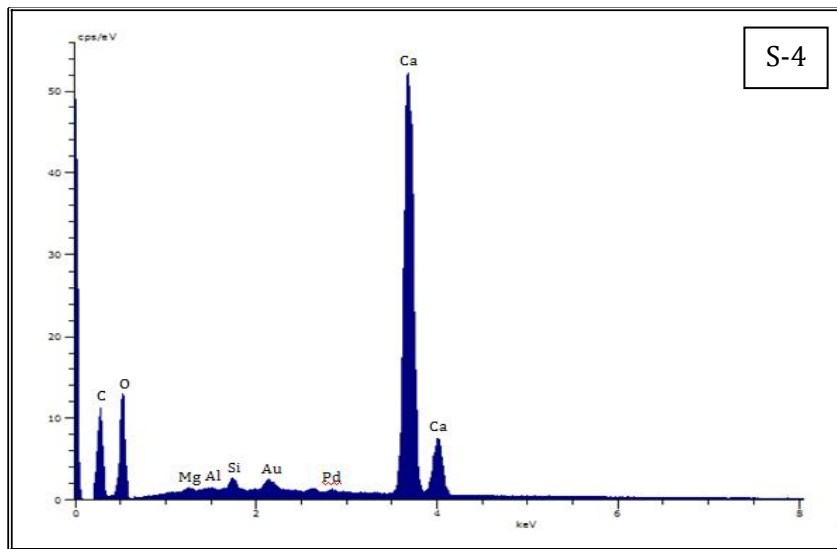
(a)



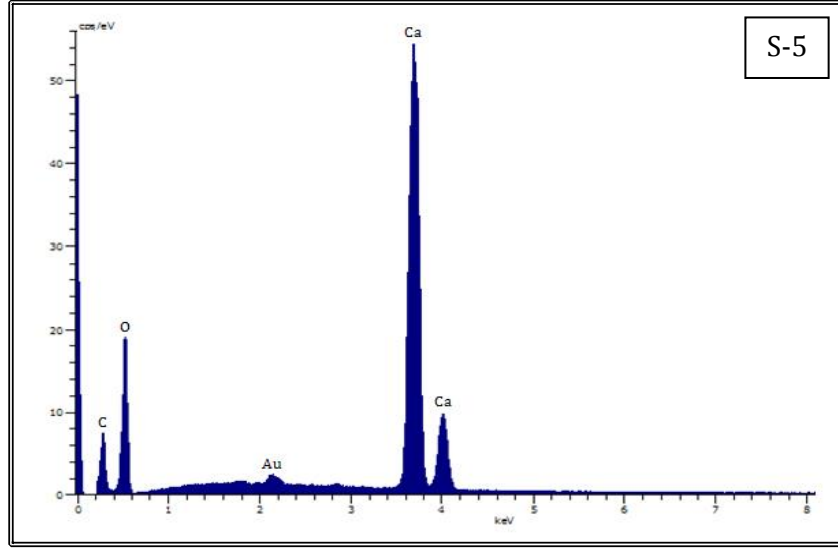
(b)



(c)



(d)



(f)

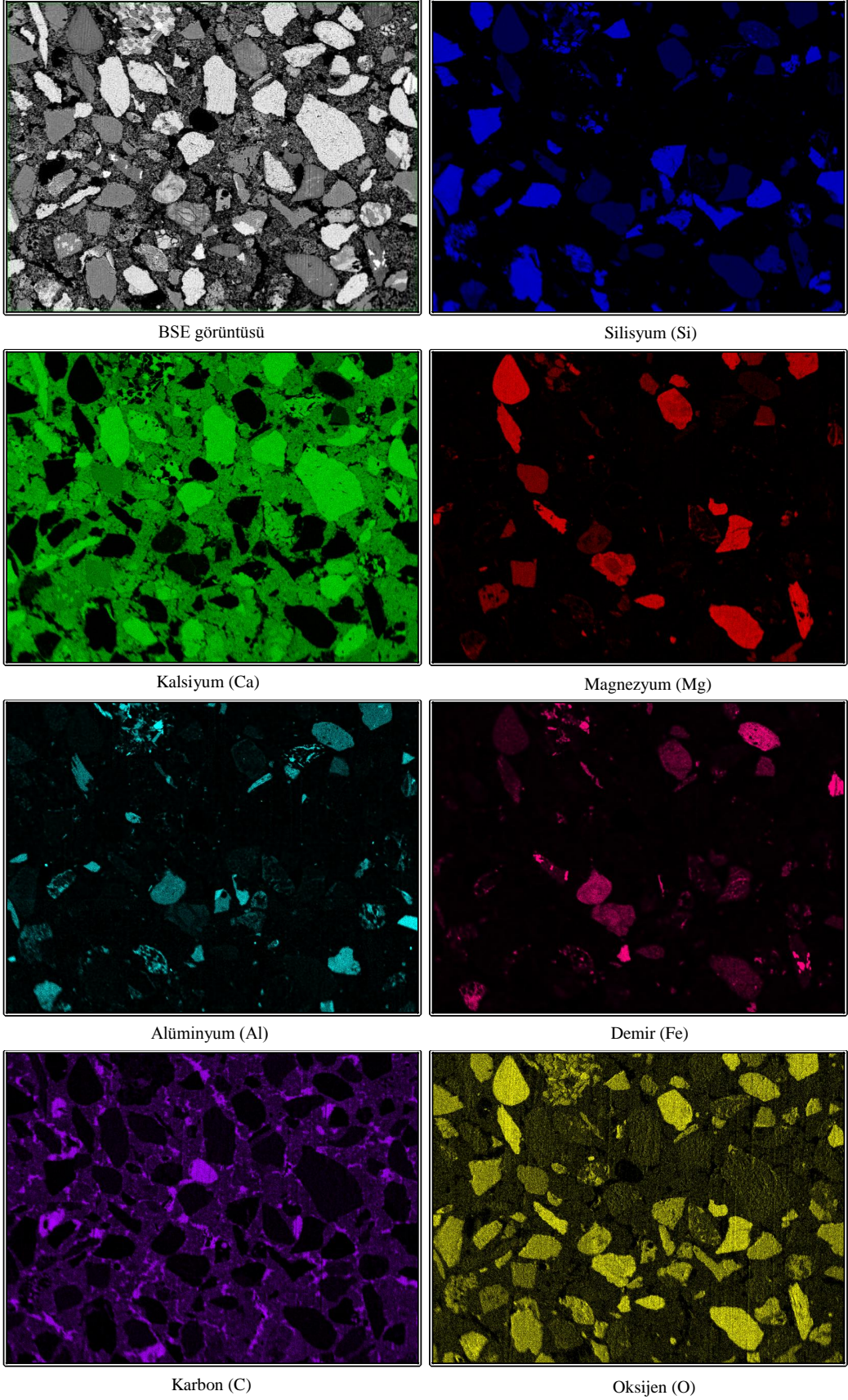
Şekil 3.42. (a-f) EDX analizlerine ait spektrumlar

EDX spektrumlarında görülen altın (Au) ve paladyum (Pd) pikleri numune yüzeyini iletken hale getirmek amacıyla yapılan kaplamadan gelmektedir. Spektrumlarda karbon görülmesine rağmen karbonun yapıya numune hazırlama süreçlerinde farklı kaynaklardan gelmesi olası olduğundan kantitatif element ve oksit yüzdeleri hesaplanırken karbon miktarı analizlerde dikkate alınmamıştır.

Çizelge 3.8. EDX analiz sonucunda elde edilen element ve oksit yüzdeleri (Ağırlıkça %)

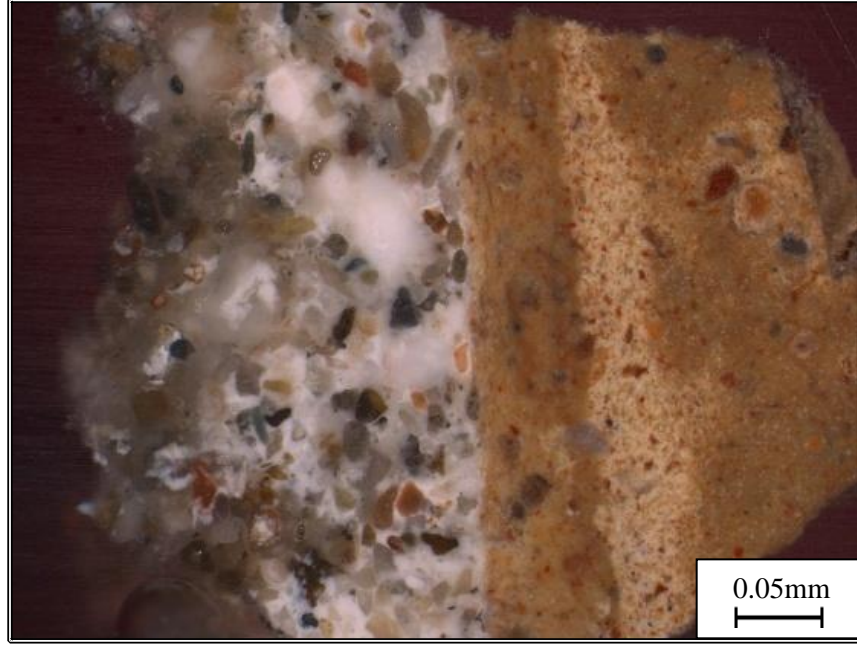
|                                    | S-1   | S-2   | S-3   | S-4   | S-5   |
|------------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|
| <i>Ca</i>                          | 26.98 | 0.31  | 1.49  | 42.92 | 45.23 |
| <i>Mg</i>                          | 3.46  | 21.52 | 10.23 | 0.22  | 0.02  |
| <i>Si</i>                          | 9.61  | 16.95 | 16.99 | 0.50  | ----  |
| <i>Al</i>                          | 1.03  | 0.38  | 7.70  | 0.07  | ----  |
| <i>Fe</i>                          | 1.34  | 3.52  | 13.48 | ----  | ----  |
| <i>K</i>                           | 0.22  | 0.07  | 1.18  | ----  | ----  |
| <i>O</i>                           | 56.80 | 57.25 | 48.55 | 56.28 | 54.75 |
| <i>CaO</i>                         | 55.67 | 0.70  | 2.45  | 97.16 | 99.92 |
| <i>MgO</i>                         | 7.67  | 36.92 | 16.36 | 0.68  | 0.08  |
| <i>SiO<sub>2</sub></i>             | 30.78 | 53.86 | 42.72 | 1.90  | ----  |
| <i>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></i> | 2.73  | 1.12  | 15.99 | 0.27  | ----  |
| <i>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></i> | 3.15  | 7.40  | 19.96 | ----  | ----  |

Aynı görüntü üzerinden alınmış elementel harita Şekil 3.43'de verilmiştir. Agregaların ve bağlayıcı fazın elementel kompozisyonu haritalarlarda açık bir şekilde görülmektedir.

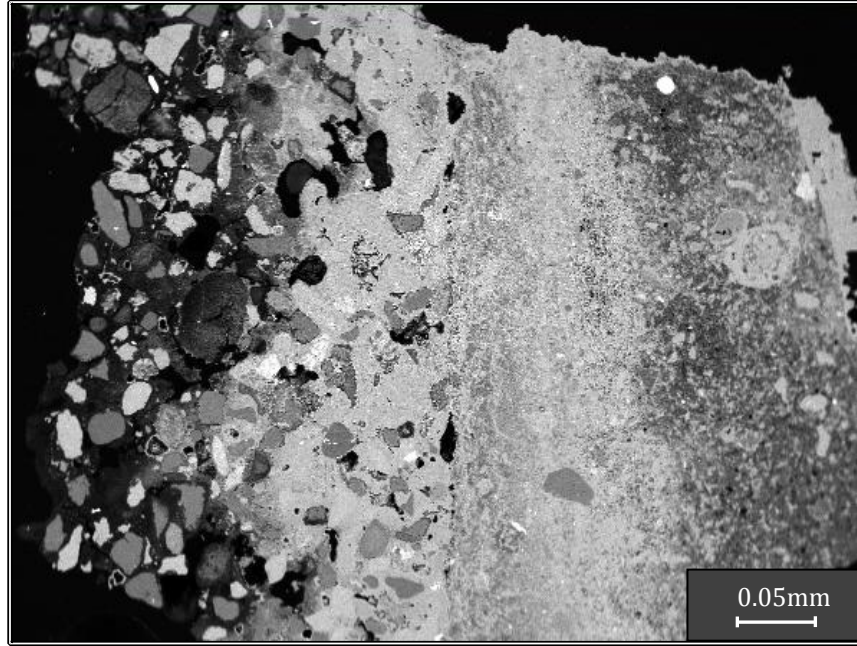


Şekil 3.43. Parlatılmış yüzeyden alınmış elementel harita (Numune H5)

Şekil 3.44'deki stereo ve taramalı elektron mikroskobu görüntülerinde kum katkılı harç örneğinin tuğla ile yaptığı fiziksel bağlanma görülmektedir.



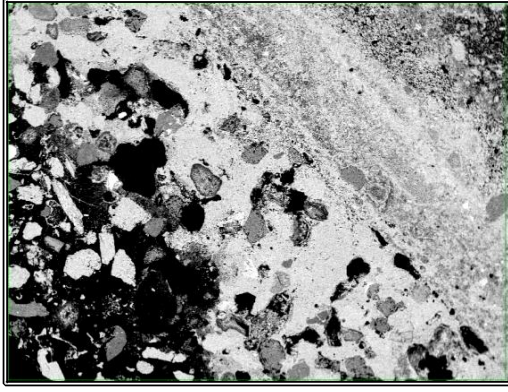
(a)



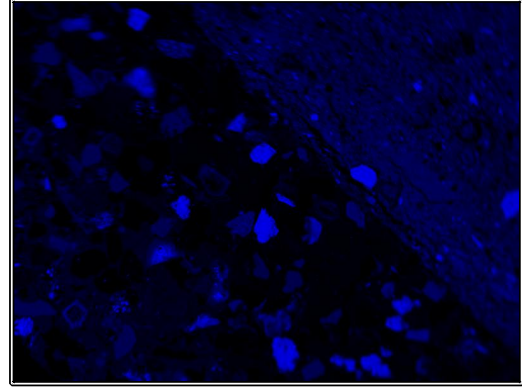
(b)

Şekil 3.44. Harç ile tuğla arasındaki kesitin stereo mikroskop ve BSE görüntüleri (Numune H4)

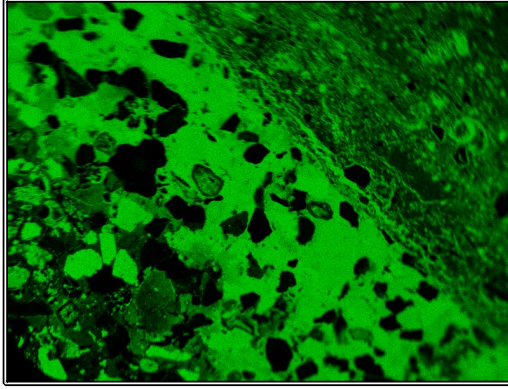
Şekil 3.45'de harç ve tuğla arasındaki bağlanma noktasından alınan kesitin elementel haritalaması verilmiştir.



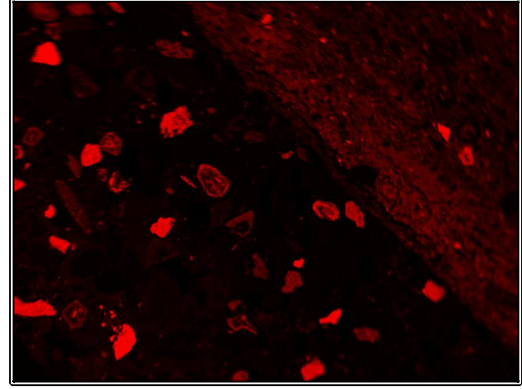
BSE Görüntüsü



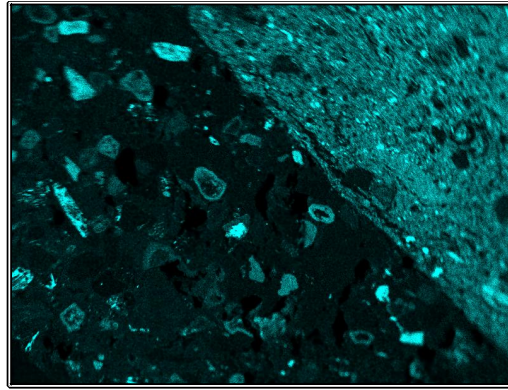
Silisyum (Si)



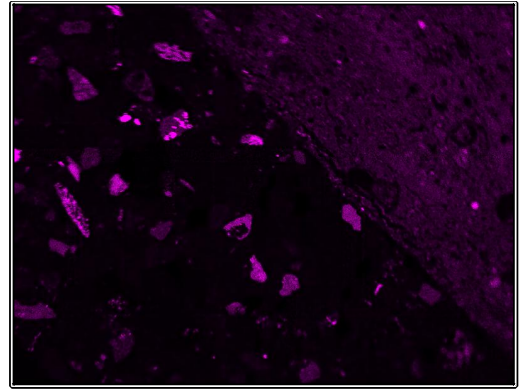
Kalsiyum (Ca)



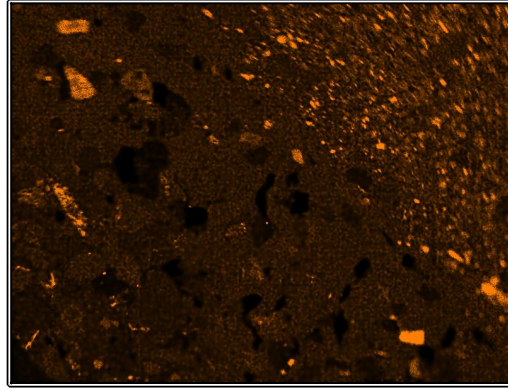
Magnezyum (Mg)



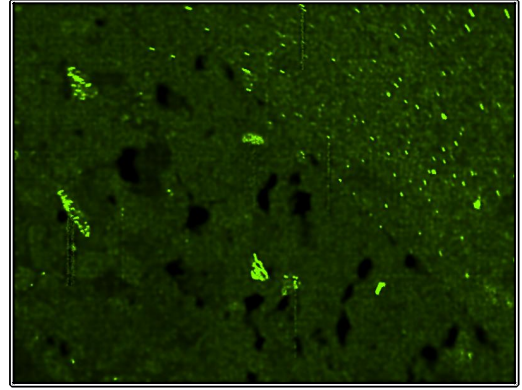
Alüminyum (Al)



Demir (Fe)



Potasyum (K)

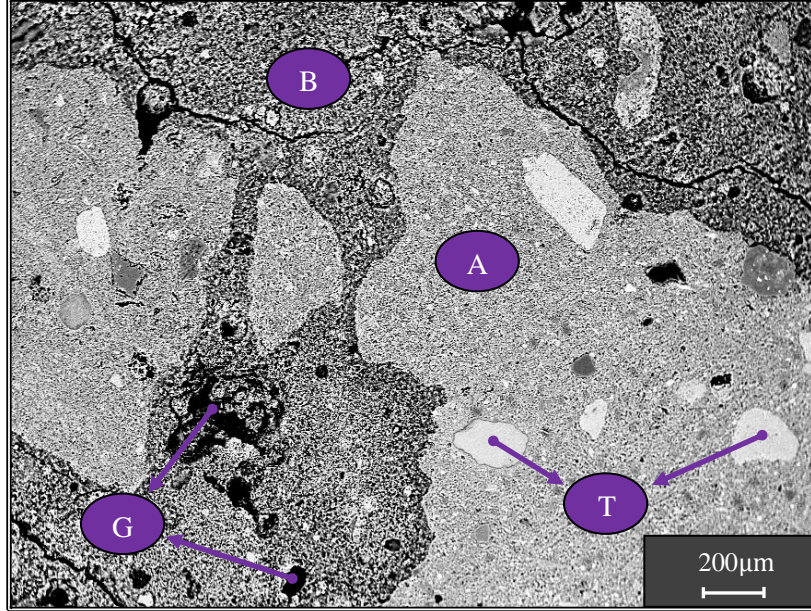


Titanyum (Ti)

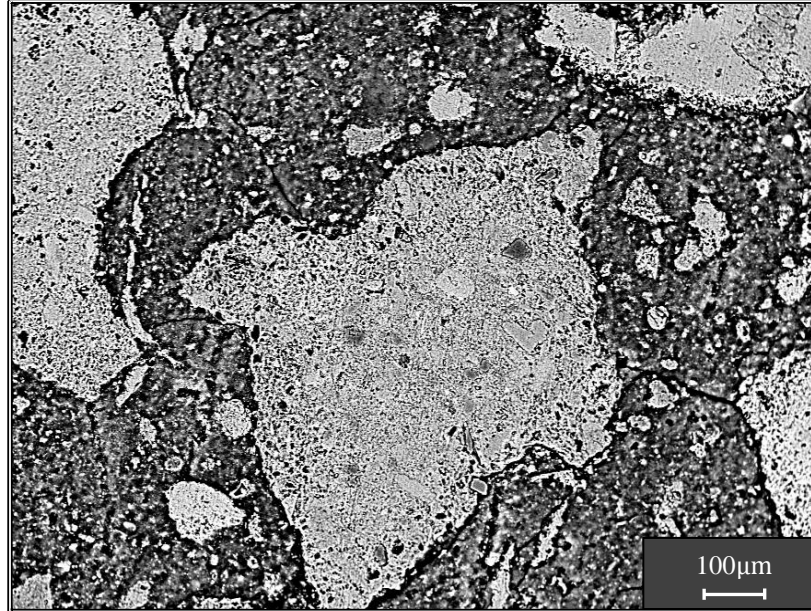
Şekil 3.45. Harç ile tuğla arasındaki kesitin elementel haritası (Numune H4)

### 3.6.2. Seramik katkılı harç örneklerine ait sonuçlar

Şekil 3.46'daki BSE görüntülerinde bağlayıcı faz ve içerisindeki seramik agregalar arasındaki kompozisyon farklılığı açıkça görülmektedir.



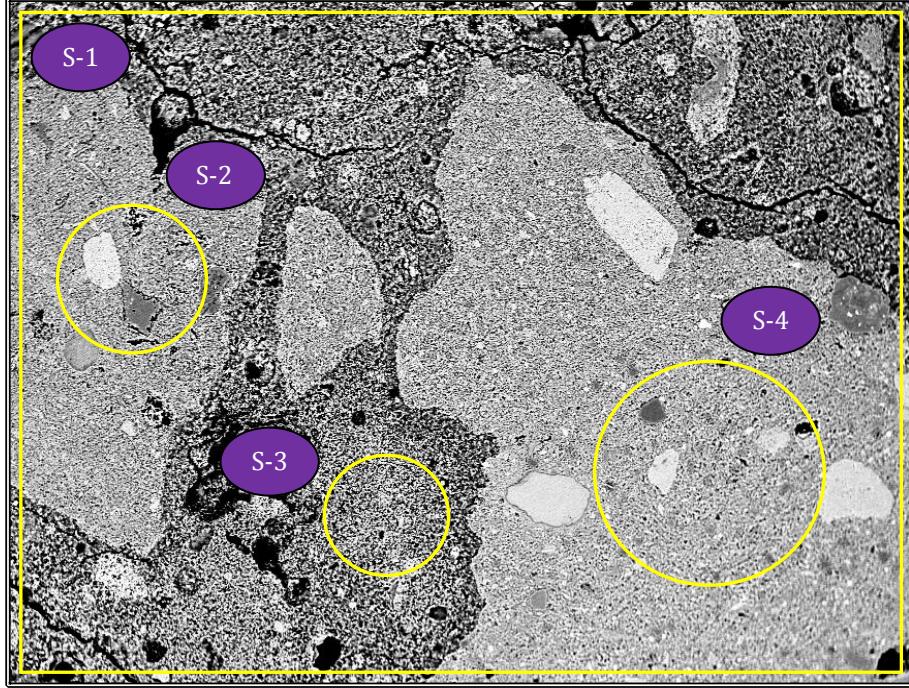
(a)



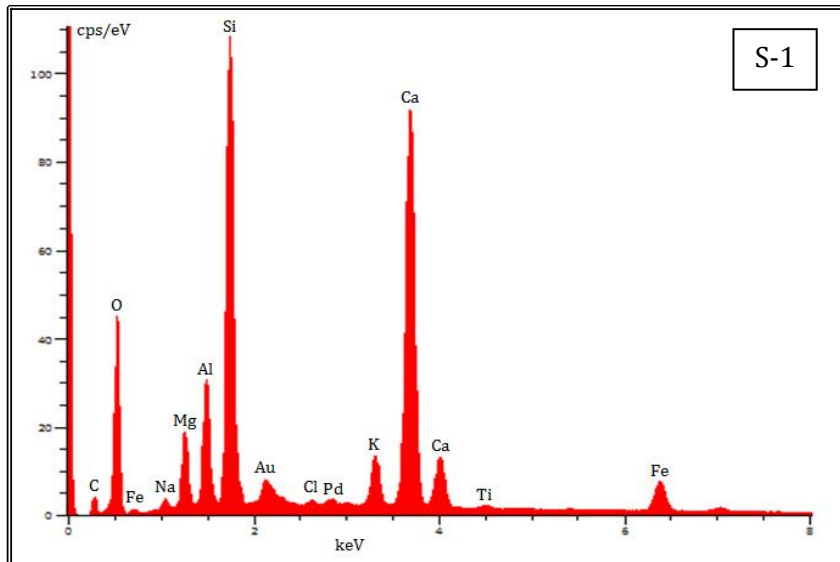
(b)

**Şekil 3.46.** Parlatılmış yüzeyden alınmış geri yansıyan elektron (BSE) görüntüleri. (a) 100X, (Numune H14), A: Seramik agrega, B: Bağlayıcı, T: Agrega içerisindeki taneler, G: Yapıdaki gözenekler, (b) 200X, (Numune H10)

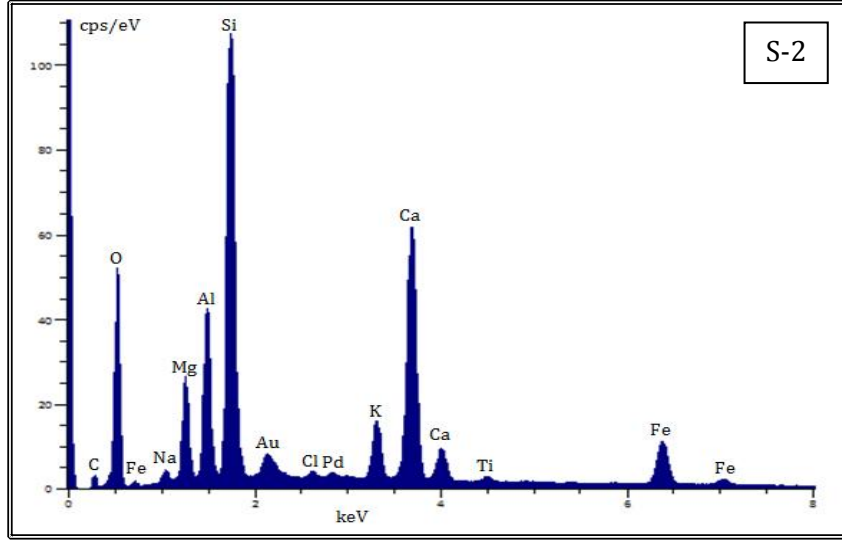
Geri yansıyan elektron görüntüsü üzerinde farklı bölgeler üzerinde yapılmış EDX analizleri sonucunda elde edilen spektrumlar Şekil 3.48’de verilmiştir. Analiz yapılan bölgelerin element ve oksit yüzdeleri ise Çizelge 3.9’da görülmektedir.



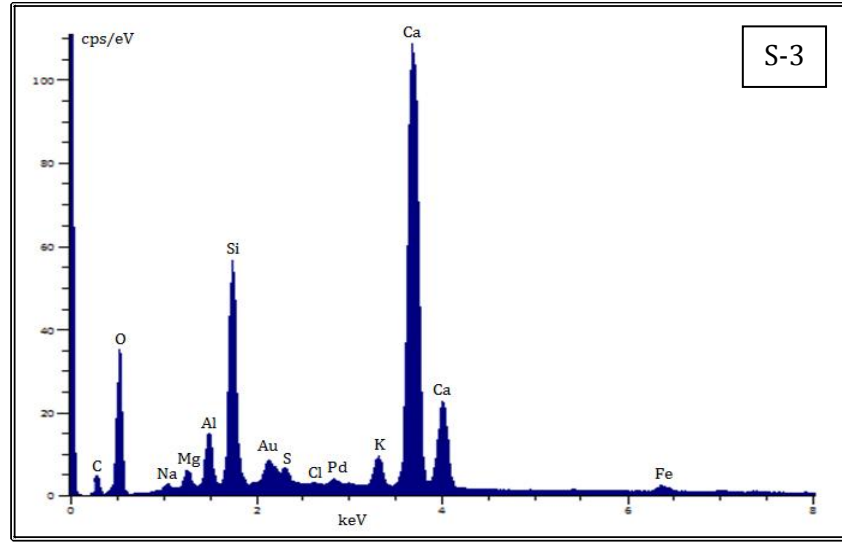
Şekil 3.47. Parlatılmış yüzeyden alınmış BSE görüntüsü, 100X (Numune H14)



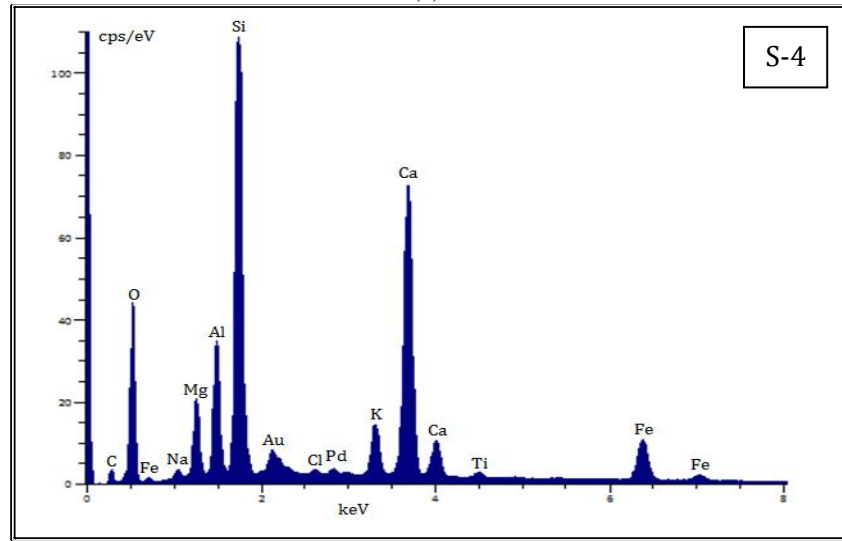
(a)



(b)



(c)



(d)

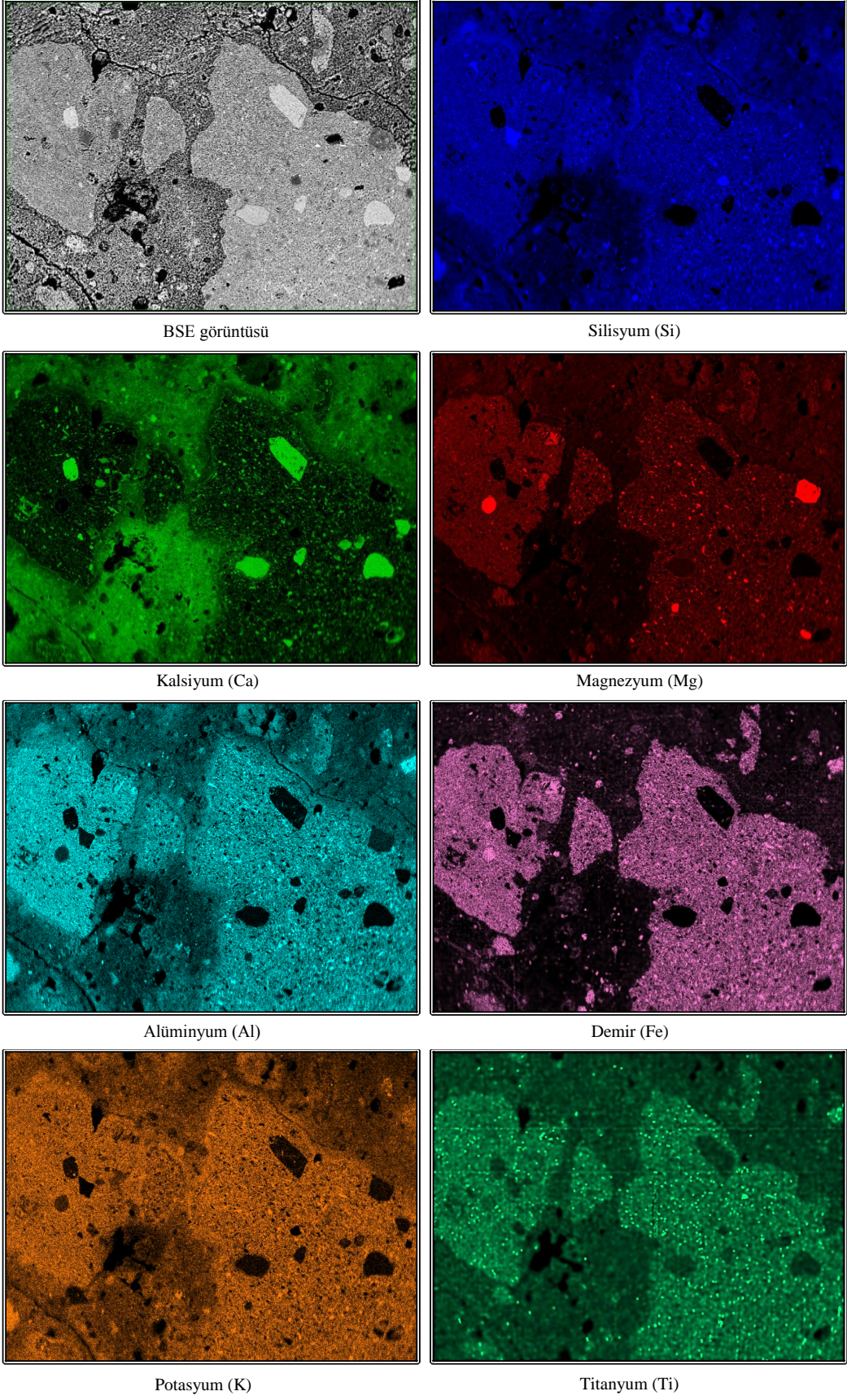
Şekil 3.48. (a-d) EDX analizlerine ait spektrumlar

EDX spektrumlarında görülen altın (Au) ve paladyum (Pd) pikleri numune yüzeyini iletken hale getirmek amacıyla yapılan kaplamadan gelmektedir. Spektrumlarda karbon görülmesine rağmen karbonun yapıya numune hazırlama süreçlerinde farklı kaynaklardan gelmesi olası olduğundan kantitatif element ve oksit yüzdeleri hesaplanırken karbon miktarı analizlerde dikkate alınmamıştır.

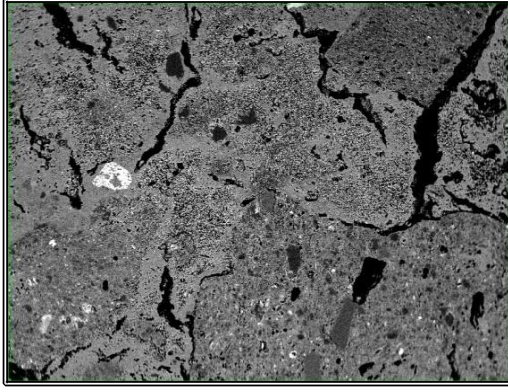
**Çizelge 3.9.** EDX analizleri sonucunda elde edilen element ve oksit yüzdeleri (Ağırlıkça %)

|                                    | S-1   | S-2   | S-3   | S-4   |
|------------------------------------|-------|-------|-------|-------|
| <i>Ca</i>                          | 18.35 | 13.45 | 33.52 | 14.71 |
| <i>Mg</i>                          | 3.22  | 4.77  | 0.72  | 3.68  |
| <i>Si</i>                          | 12.42 | 17.54 | 6.04  | 14.26 |
| <i>Al</i>                          | 4.42  | 6.77  | 1.93  | 5.21  |
| <i>Fe</i>                          | 3.42  | 5.52  | 0.68  | 5.17  |
| <i>K</i>                           | 1.97  | 2.70  | 1.16  | 2.27  |
| <i>Na</i>                          | 0.47  | 0.63  | 0.28  | 0.46  |
| <i>Cl</i>                          | 0.03  | 0.20  | ----  | 0.04  |
| <i>Ti</i>                          | 0.14  | 0.28  | ----  | 0.28  |
| <i>O</i>                           | 55.57 | 48.14 | 55.16 | 53.94 |
|                                    |       |       |       |       |
| <i>CaO</i>                         | 36.15 | 22.39 | 69.55 | 27.66 |
| <i>MgO</i>                         | 6.10  | 7.47  | 1.72  | 6.60  |
| <i>SiO<sub>2</sub></i>             | 36.53 | 43.24 | 19.49 | 39.94 |
| <i>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></i> | 10.56 | 13.40 | 5.37  | 11.78 |
| <i>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></i> | 6.60  | 8.79  | 1.57  | 9.35  |
| <i>K<sub>2</sub>O</i>              | 3.41  | 3.95  | 2.07  | 3.76  |
| <i>TiO<sub>2</sub></i>             | 0.65  | 0.77  | ----  | 0.90  |

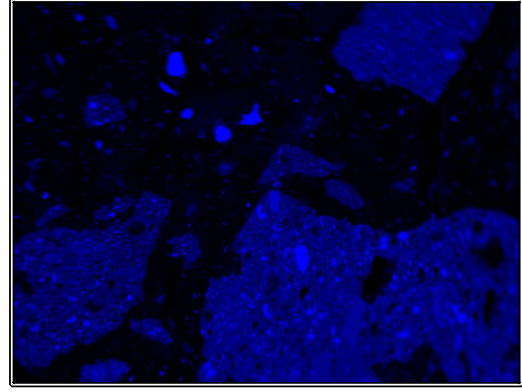
Çizelge 3.9’da seramik katkılı örneğin farklı bölgelerinden alınmış EDX alan analizlerinde elde edilmiş element ve oksitlerin ağırlıkça yüzdeleri görülmektedir. Bu sonuçlar değerlendirilirken kimyasal bilginin yalnızca numune yüzeyinden değil yüzeyden yaklaşık 1 mikron derinlikten de geldiği dikkate alınmalıdır. Spektrum 1 numunenin bütün yüzeyinden, spektrum 2 ve spektrum 4 seramik taneler üzerinden, spektrum 3 ise bağlayıcı fazdan alınan analiz sonuçlarını göstermektedir. Bağlayıcı fazın kimyasal kompozisyonu ile seramik tanelerin kimyasal kompozisyonları arasındaki farklılık sonuçlardan net bir şekilde görülmektedir.



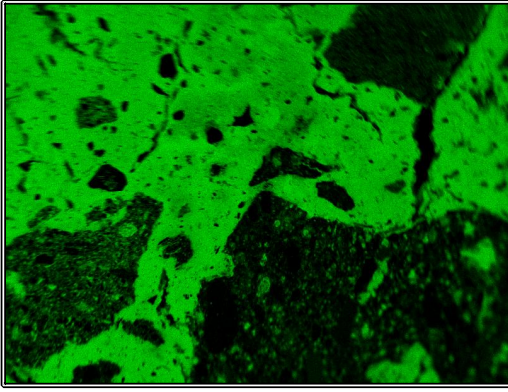
Şekil 3.49. Parlatılmış yüzeyden alınmış elementel harita (Numune H14)



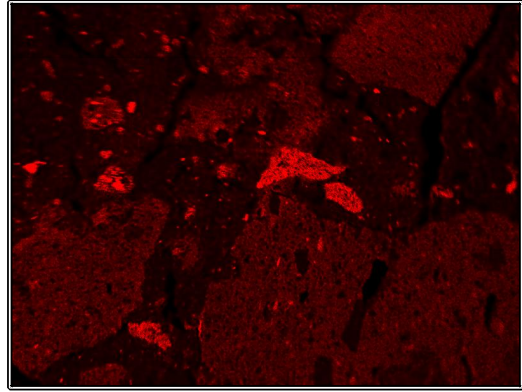
BSE görüntüsü



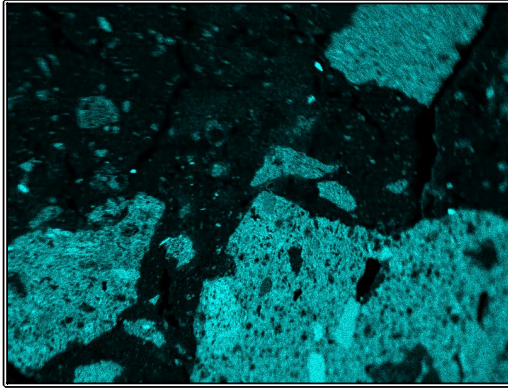
Silisyum (Si)



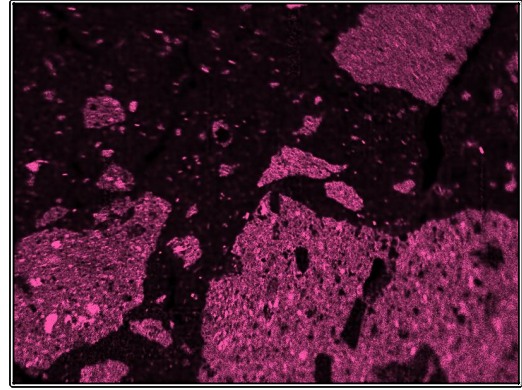
Kalsiyum (Ca)



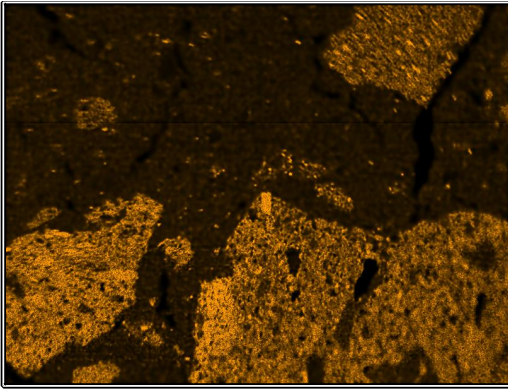
Magnezyum (Mg)



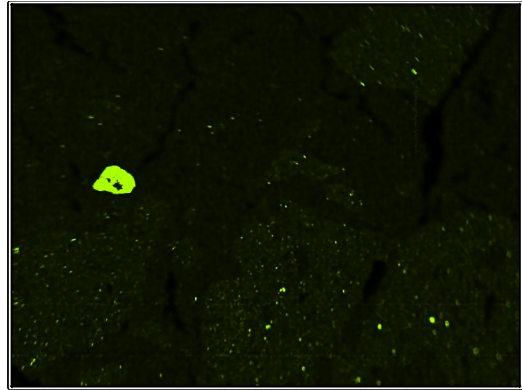
Alüminyum (Al)



Demir (Fe)

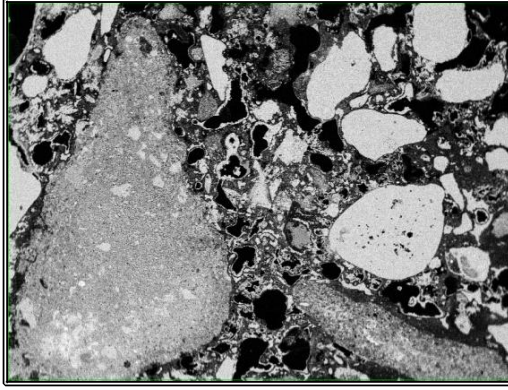


Potasyum (K)

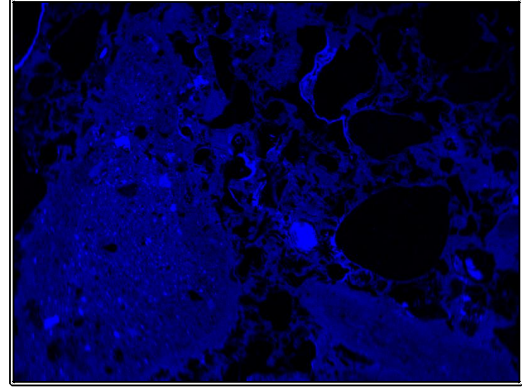


Titanyum (Ti)

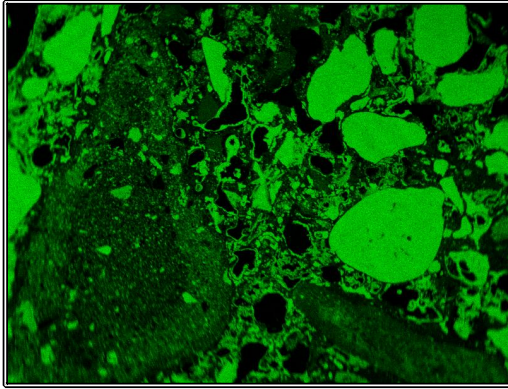
Şekil 3.50. Parlatılmış yüzeyden alınmış elementel harita (Numune H7)



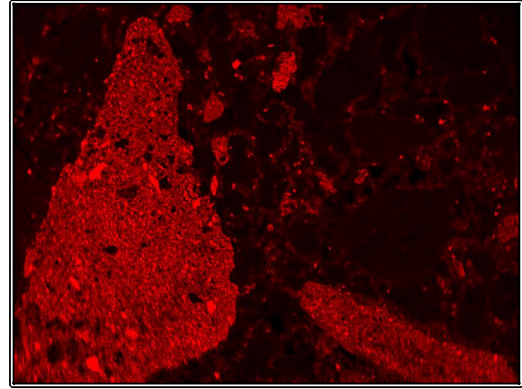
BSE görüntüsü



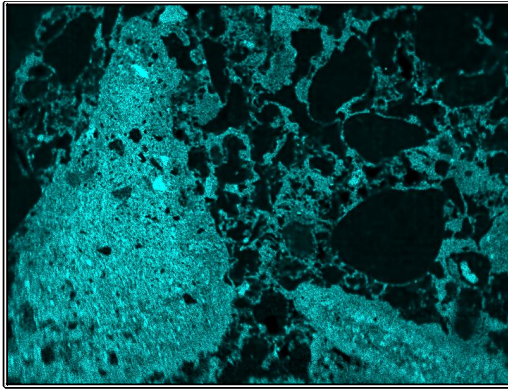
Silisyum (Si)



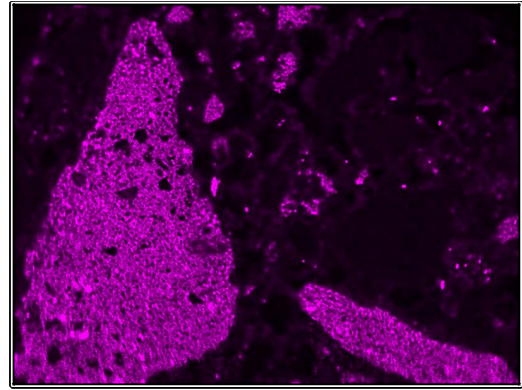
Kalsiyum (Ca)



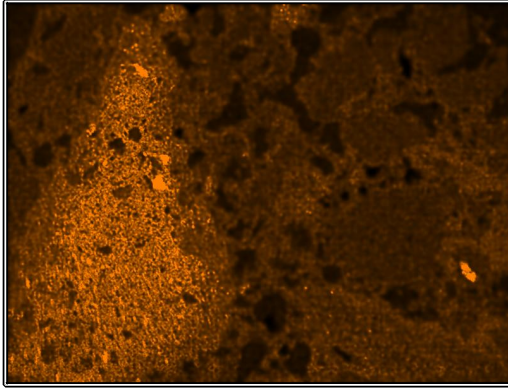
Magnezyum (Mg)



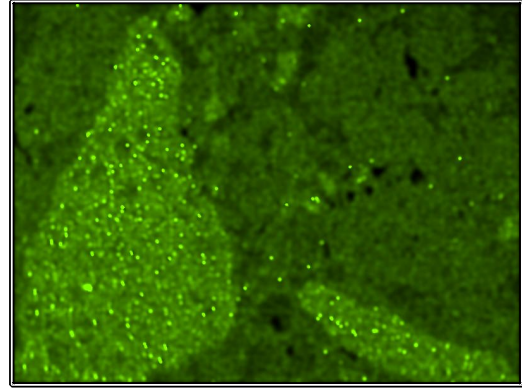
Alüminyum (Al)



Demir (Fe)



Potasyum (K)



Titanyum (Ti)

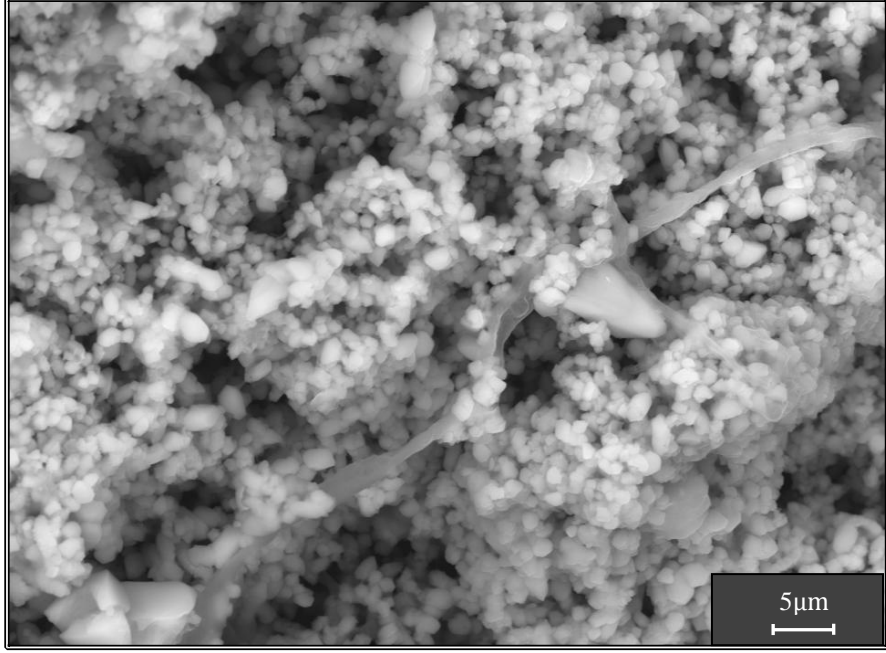
Şekil 3.51. Parlatılmış yüzeyden alınmış elementel harita (Numune H8)

Taramalı elektron mikroskopunda elementel haritalama tekniği, yapı içerisindeki mevcut elementlerin dağılımını görsel olarak ortaya koyan oldukça faydalı bir tekniktir. Şekil 3.49, 3.50 ve 3.51’de seramik katkılı örneklerin parlatılmış yüzeylerinden alınmış elementel haritalara örnekler görülmektedir. Haritalarda, yapı içerisinde bulunan elementlerin dağılımını görülmektedir. Görüntülerde parlak renkte görülen bölgeler, o renk koduna sahip elementin yoğun olarak dağıldığı bölgeleri göstermektedir. Haritalardan görüldüğü gibi, seramik tanelerin Silisyum (Si), magnezyum (Mg), potasyum (K), alüminyum (Al) ve demir (Fe) elementlerince zengin bir kompozisyona sahip oldukları, bağlayıcı fazın ise yüksek oranda kalsiyum (Ca) içerdiği görülmektedir. Elementel haritalarda elde edilen sonuçları EDX analizlerinde elde edilen sonuçlar da doğrulamaktadır.

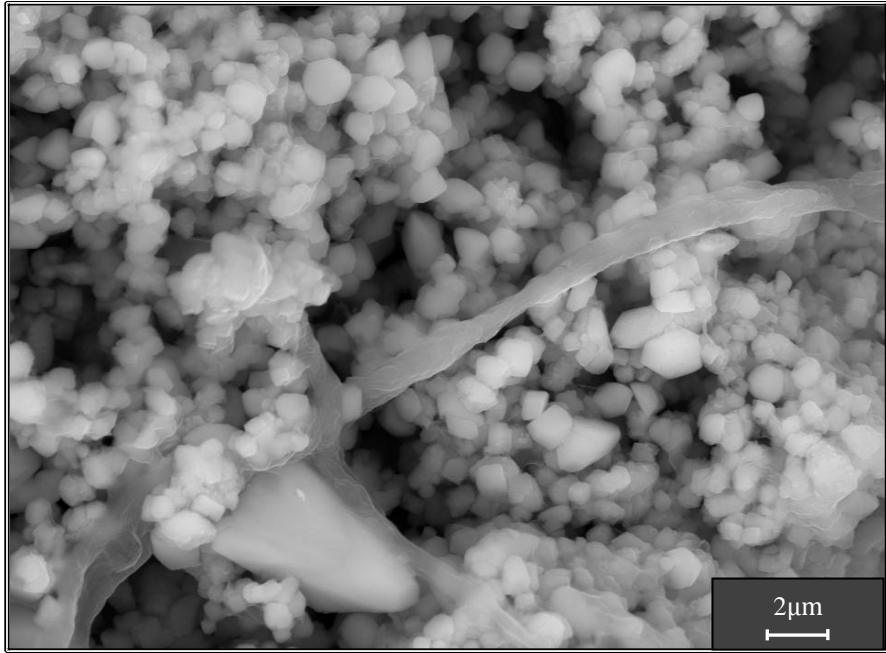
### 3.7. Mikroyapı Görüntüleri

#### 3.7.1. Kum katkıli harç örneklerine ait mikro yapı görüntüleri

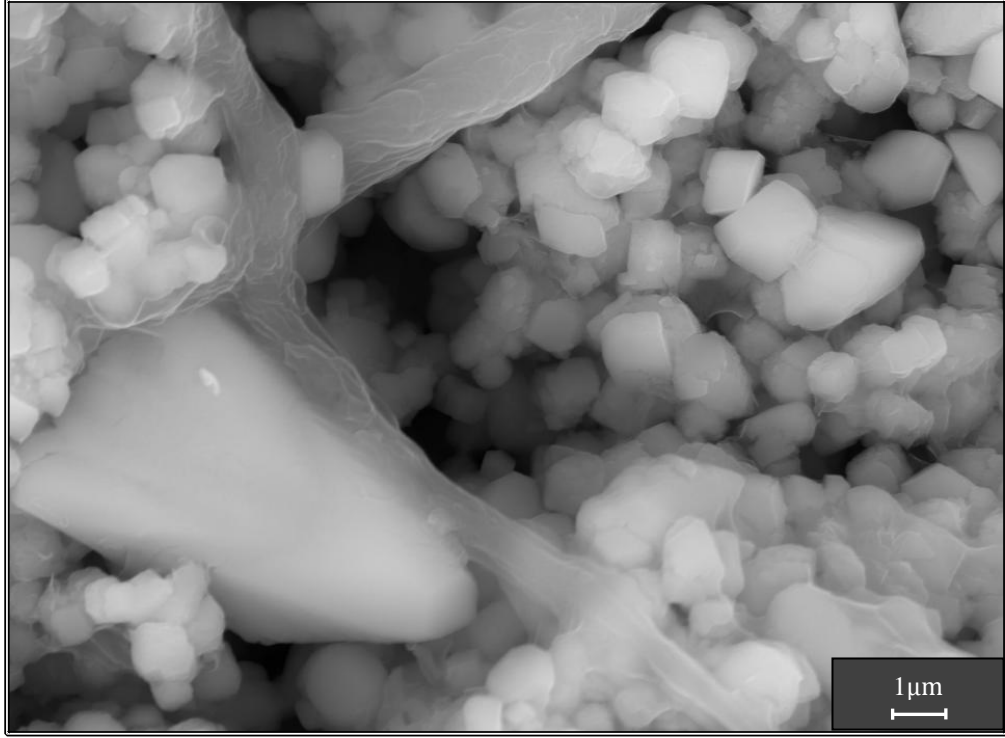
Kum katkıli harç örneklerinin kırık yüzeylerinden alınmış farklı büyütmelerdeki geri yansıyan elektron (BSE) görüntülerinde kalsit taneleri ve aralarda oluşmuş jelsi yapılar görülmektedir (Şekil 3.52a-e).



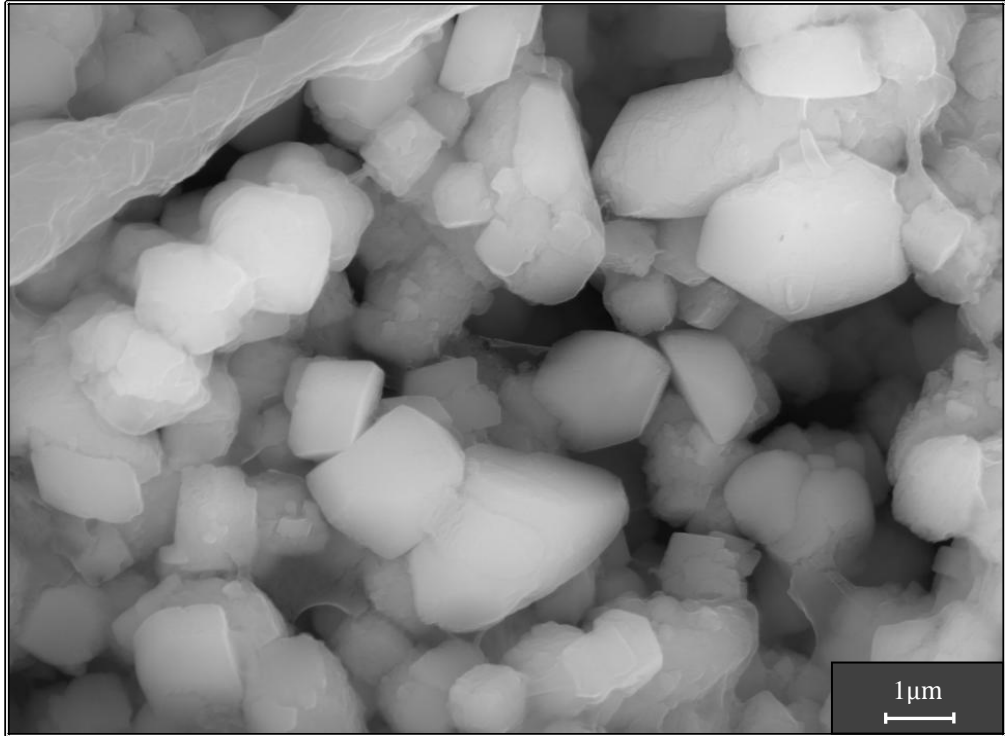
(a)



(b)



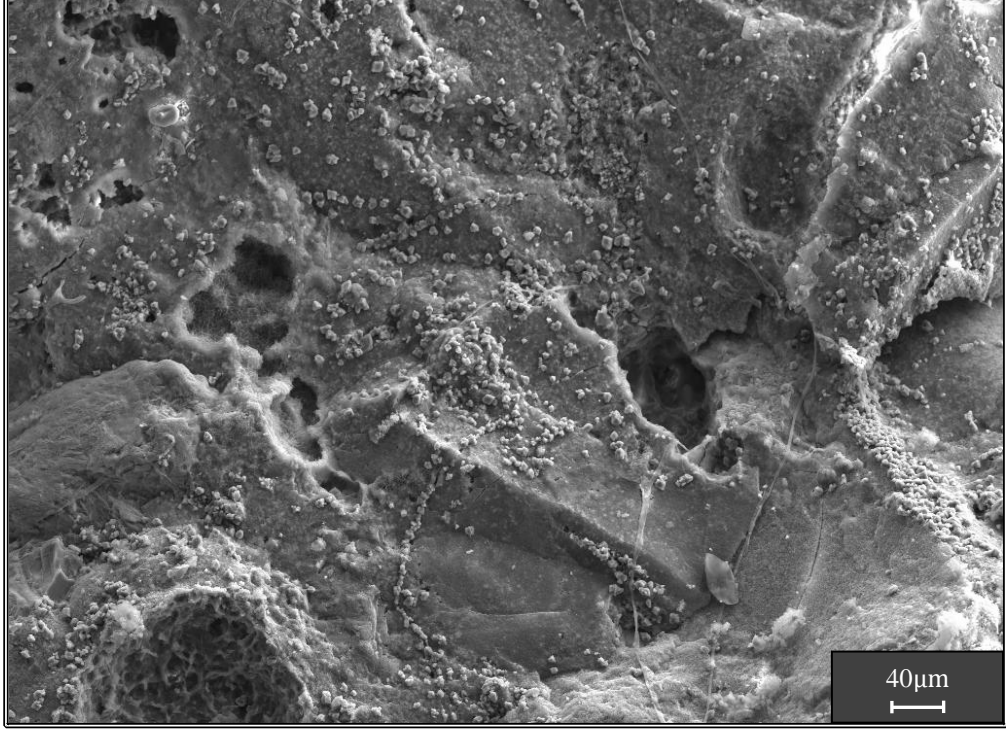
(c)



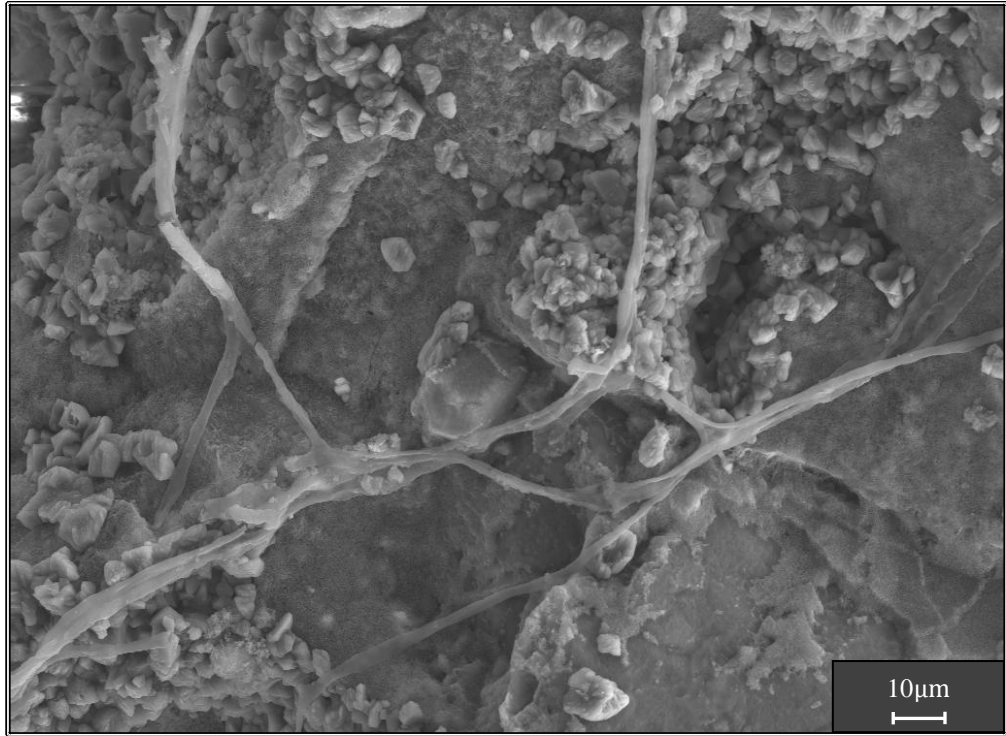
(d)

Şekil 3.52. H2 kodlu numuneden alınmış BSE görüntüleri (a) 5000X, (b) 10 000X, (c) 20 000X, (d) 20 000X

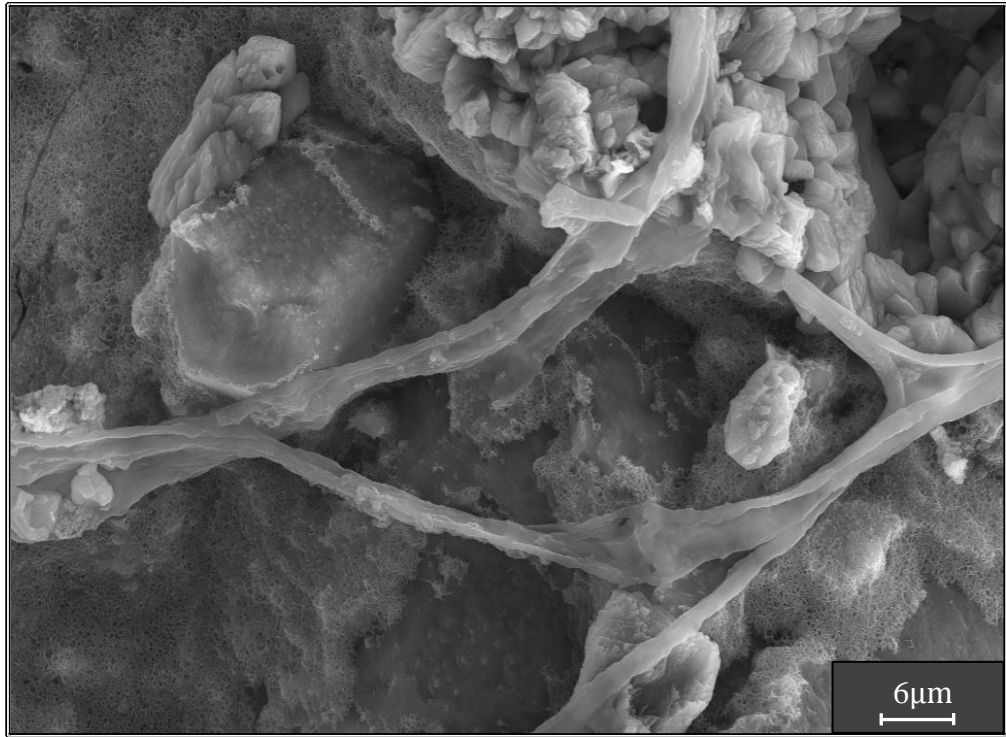
Kırık yüzey SE görüntülerinde kum katkıli harçların morfolojik yapısı görülmektedir (Şekil 3.53a-f).



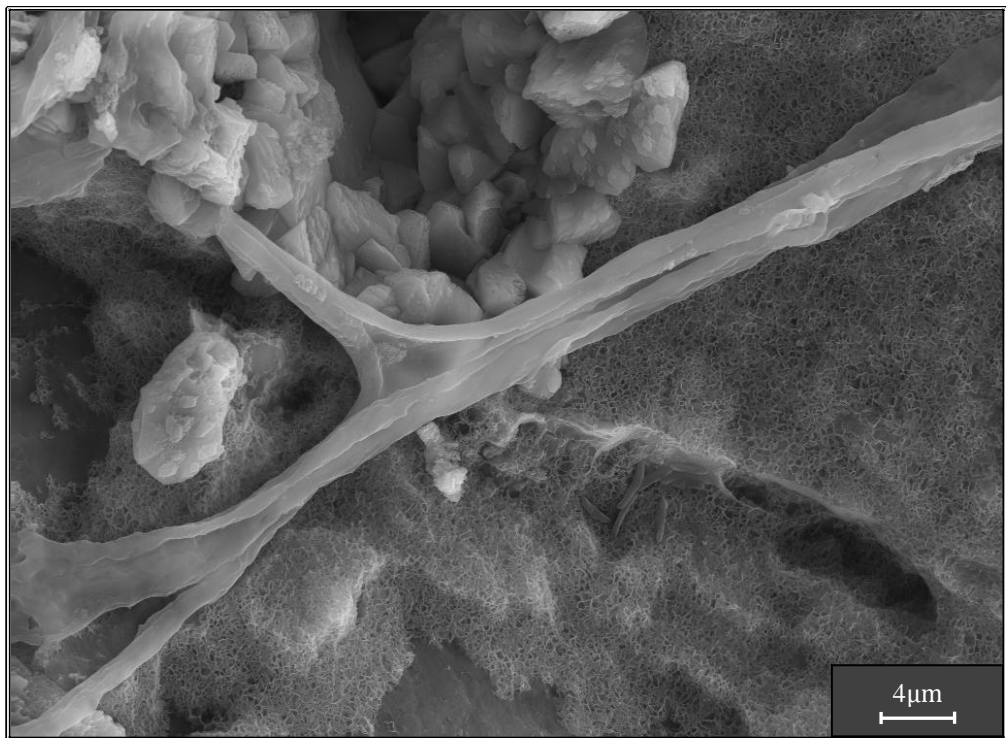
(a)



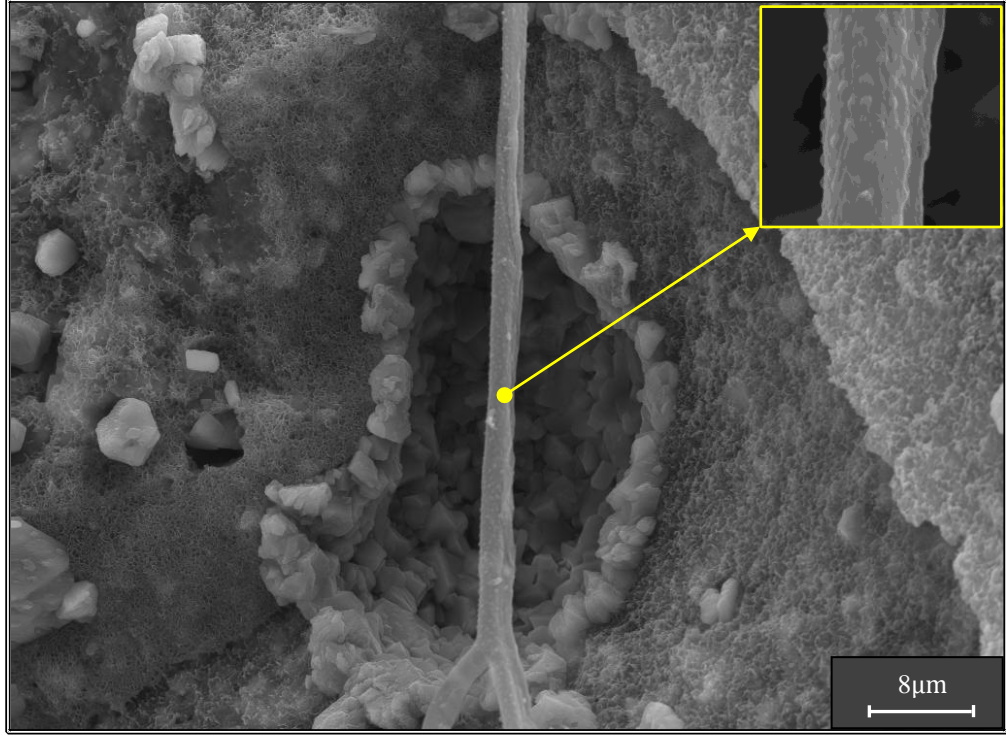
(b)



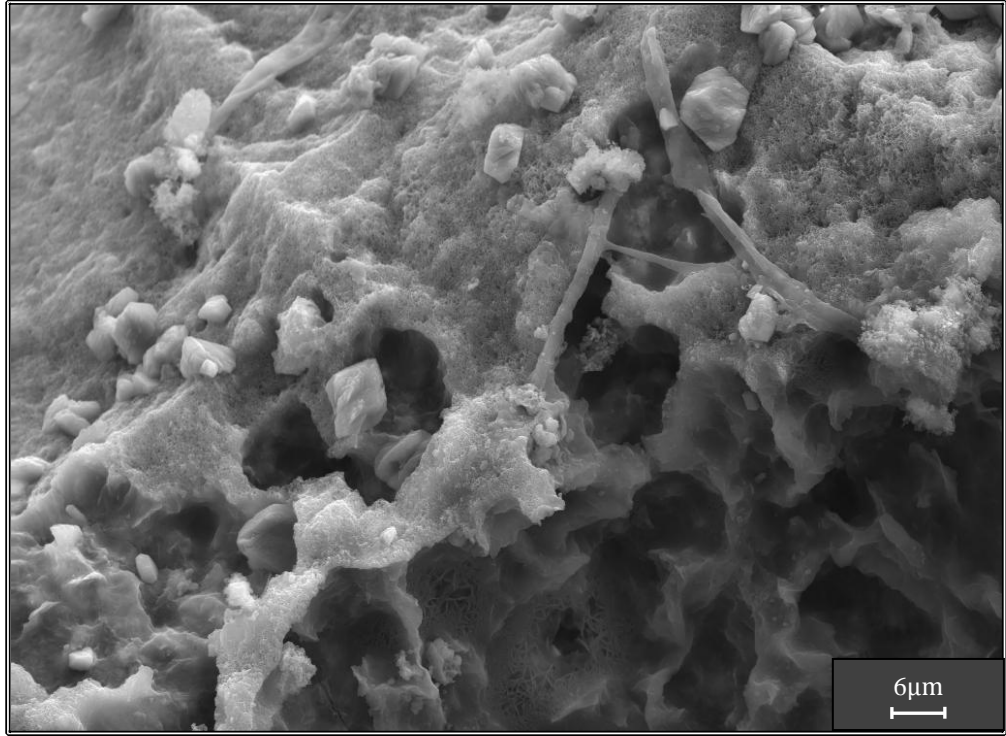
(c)



(d)



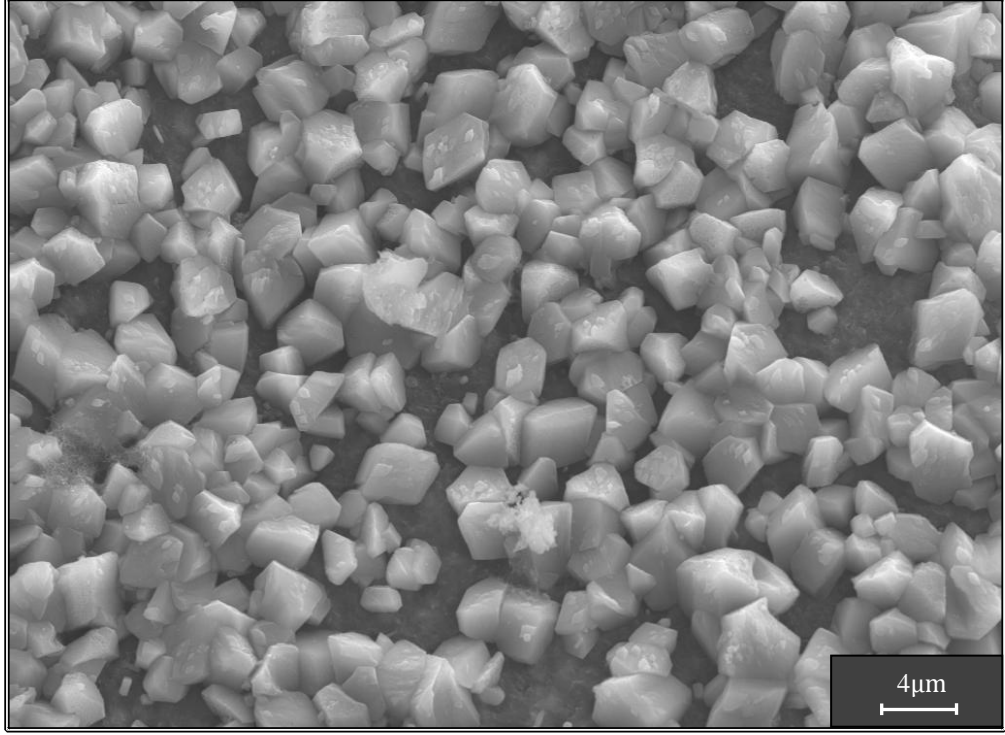
(e)



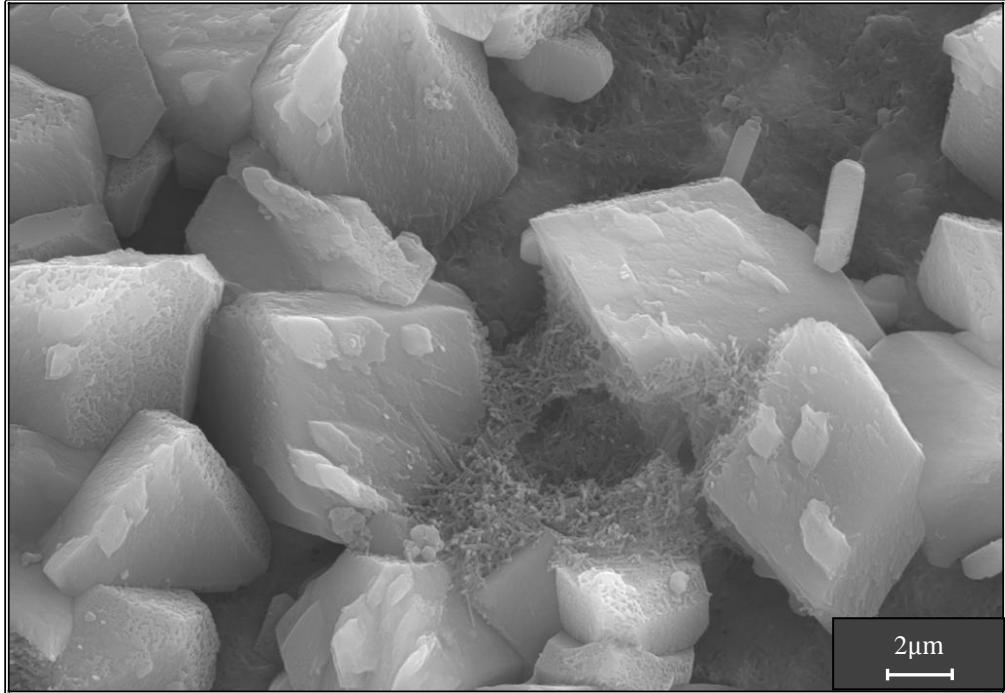
(f)

Şekil 3.53. H1 kodlu harç numunesinden alınmış SE görüntüleri (a) 500X, (b) 2000X, (c) 5000X, (d) 7000X (e) 4380X (f) 3000X

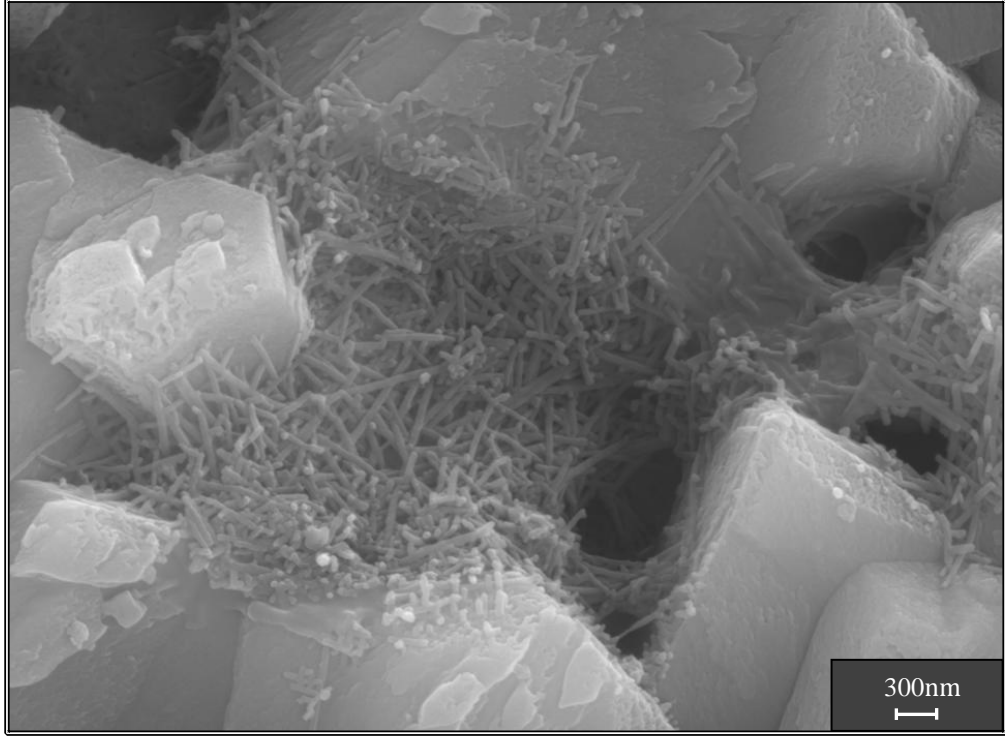
Yapı içerisindeki kalsit kristalleri ve bu kristaller arasında oluşmuş fazlar kırık yüzeyden alınmış ikincil elektron (SE) görüntülerinde görülmektedir (Şekil 3.54(a-c)).



(a)

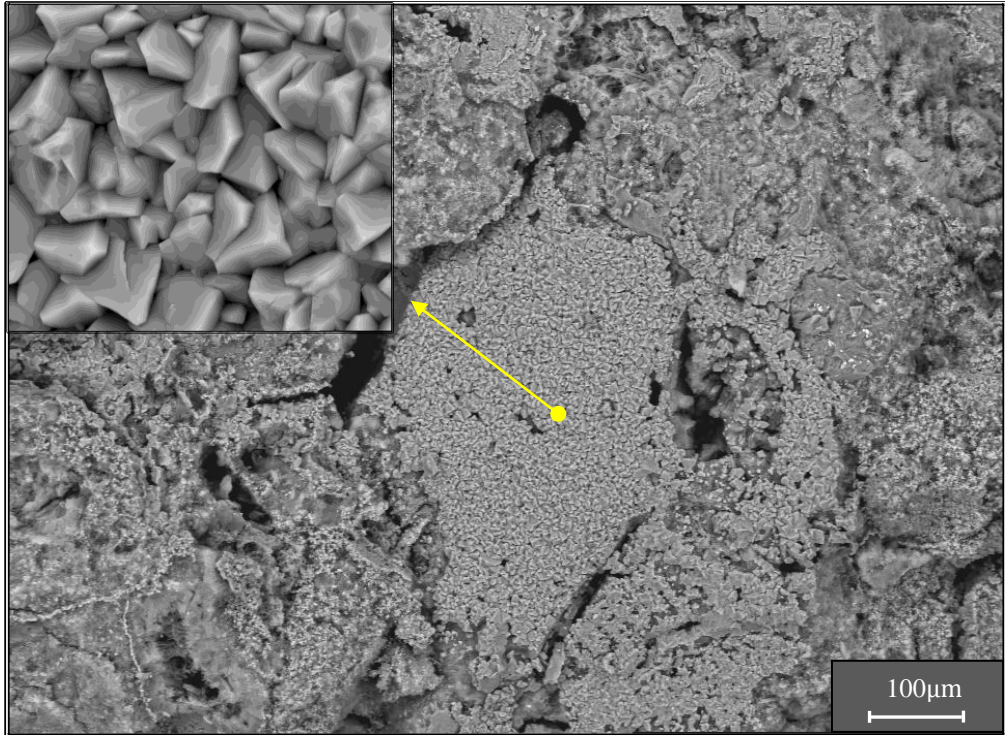


(b)



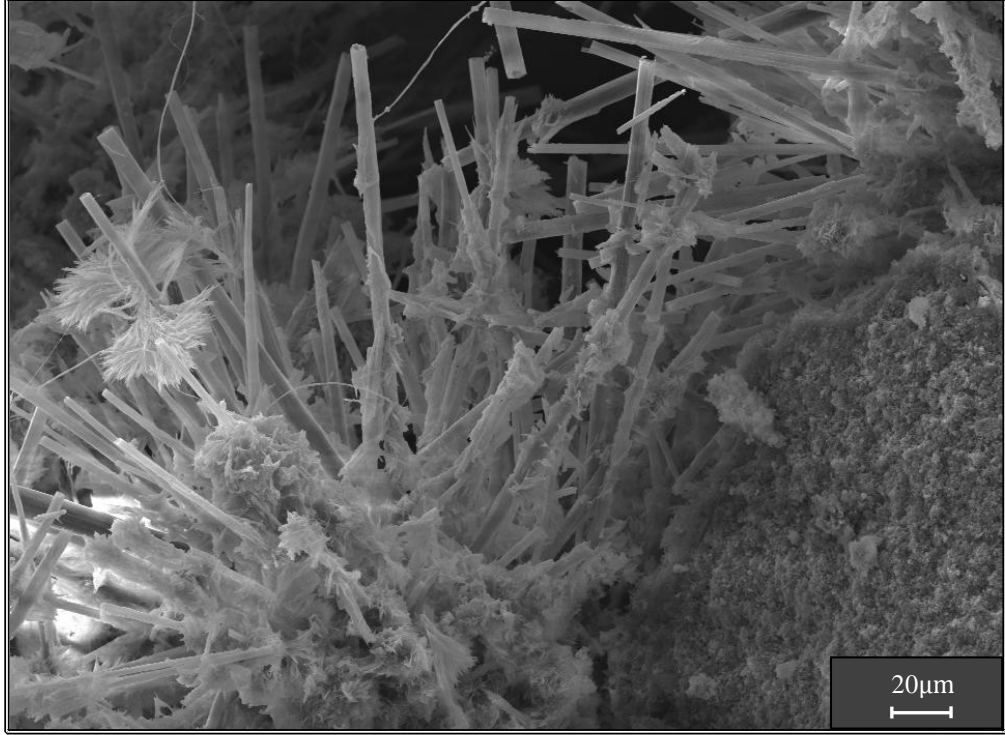
(c)

Şekil 3.54. H1 kodlu numuneden alınmış SE görüntüleri (a) 6370X, (b) 24 120X (c) 50 000X

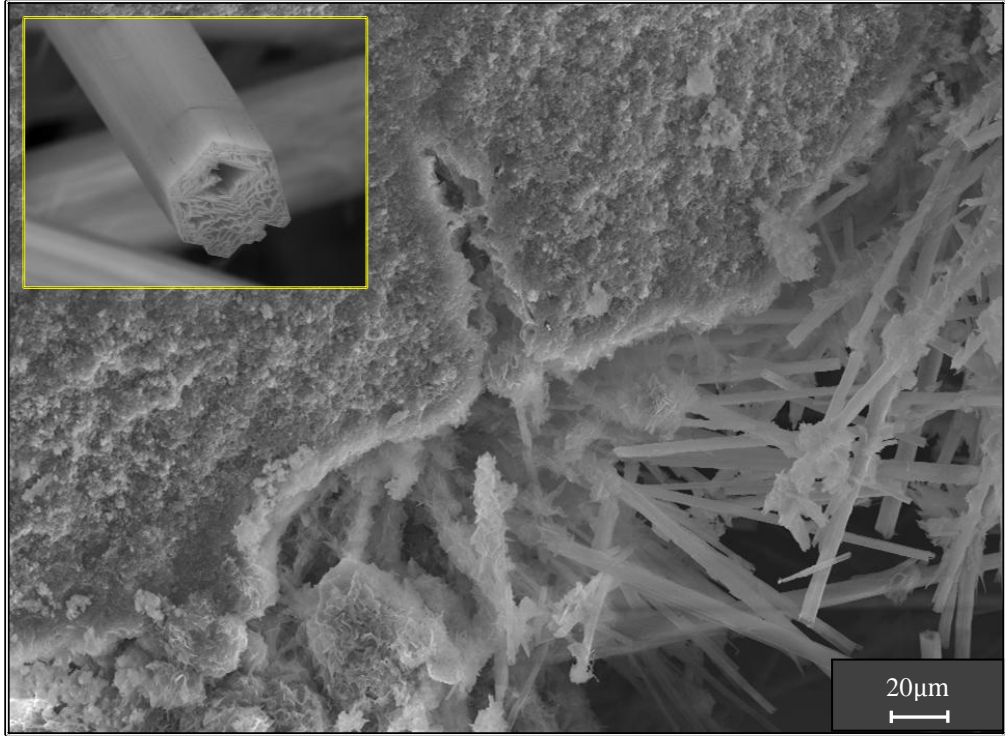


Şekil 3.55. H6 kodlu numuneden alınmış BSE görüntüsü, 300X

Yapı içerisindeki gözeneklerde büyümüş ettringite kristalleri Şekil 3.56'da görülmektedir.



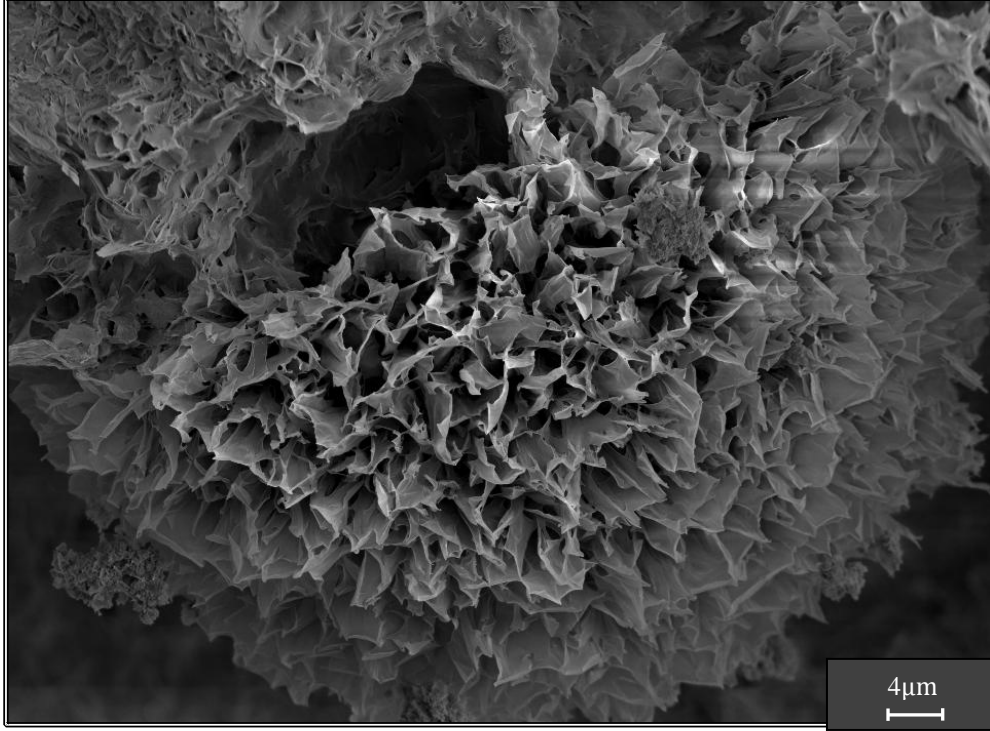
(a)



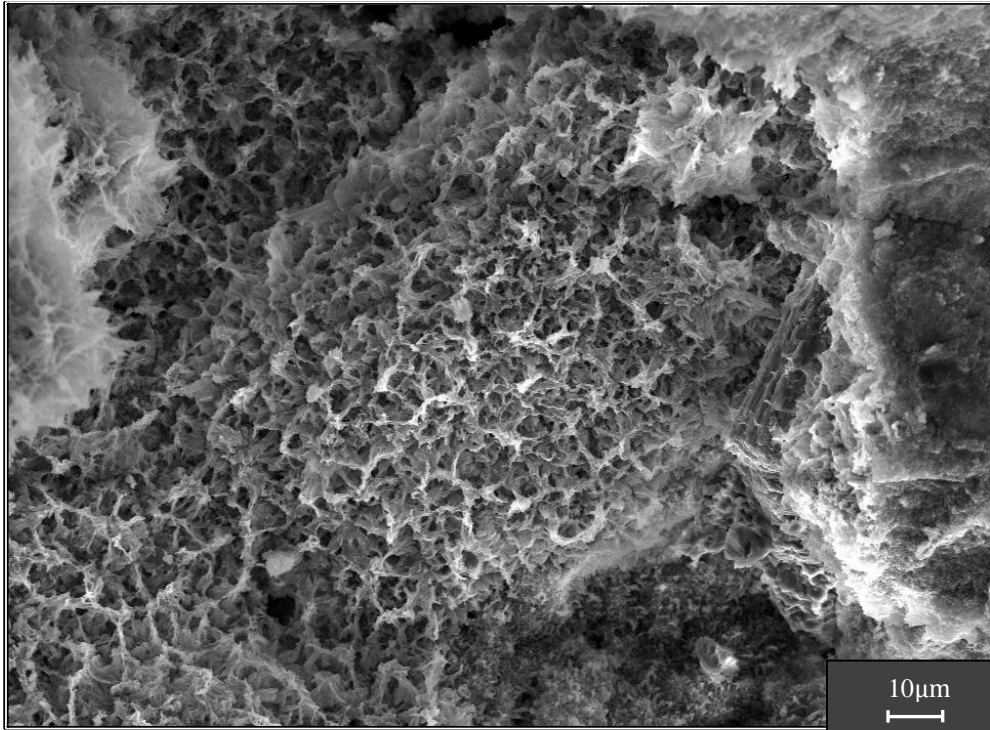
(b)

Şekil 3.56. H6 kodlu numuneden alınmış SE görüntüleri (a) 1000X, (b) 1000X

Kum katkılı harç örneklerinde, kirecin puzolanik özellikteki malzemelerle reaksiyonu ile oluşan kalsiyum silikat yapıları Şekil 3.57a ve b’de görülmektedir.



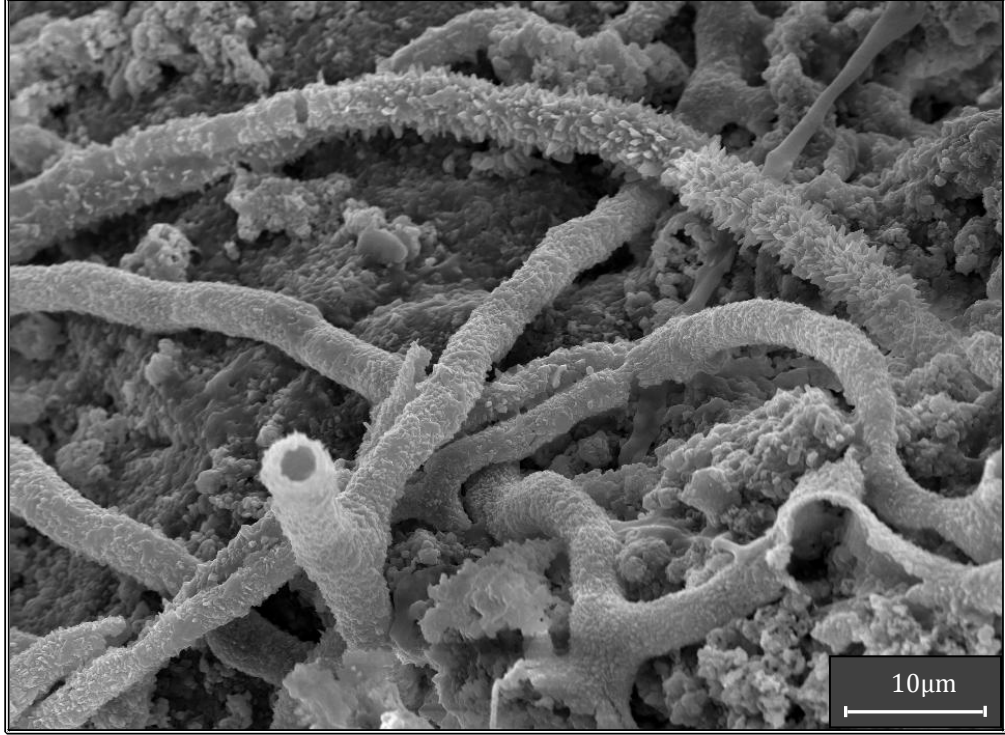
(a)



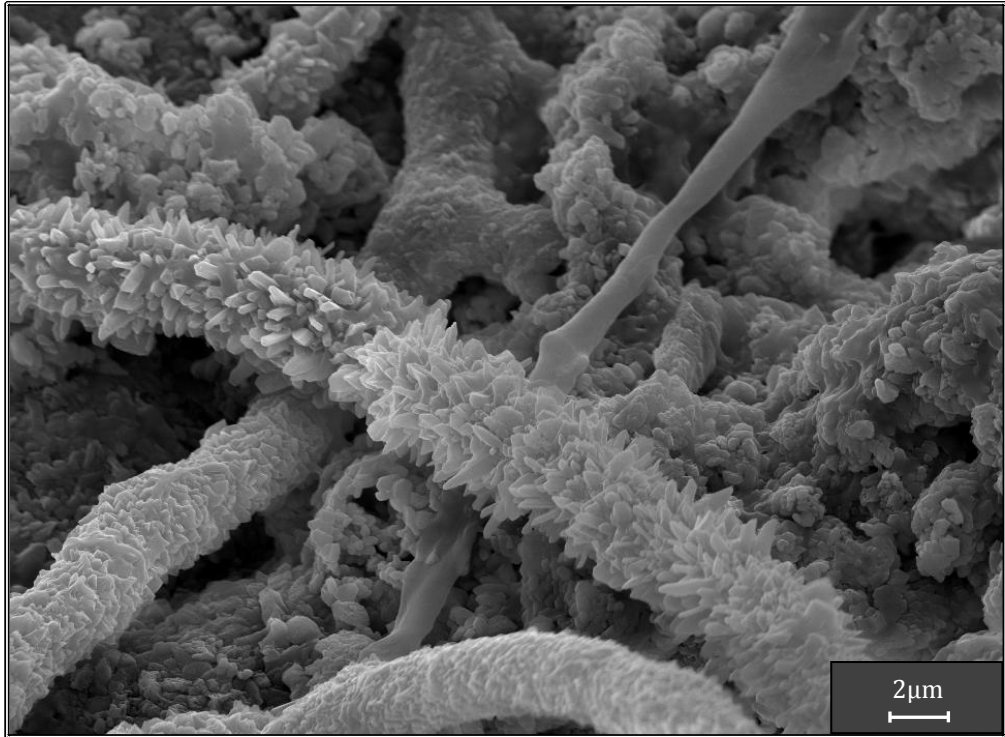
(b)

Şekil 3.57. H6 ve H4 kodlu numunelerden alınmış SE görüntüleri (a) 4610X (b) 2000X

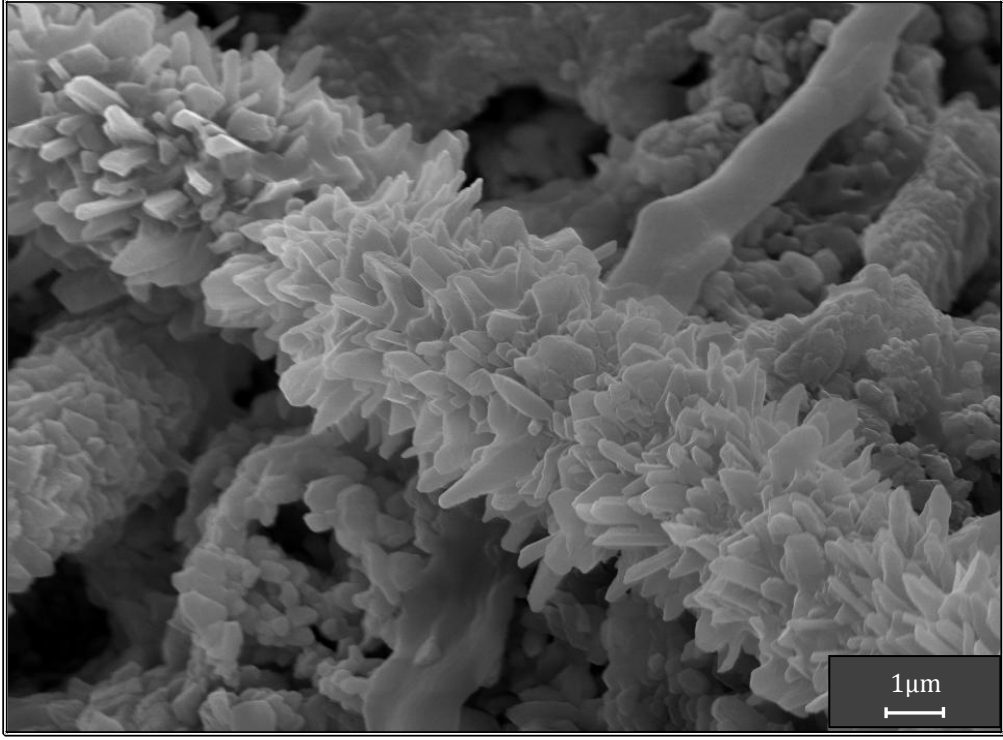
Yapı içerisinde lif şeklinde uzayan jelsi yapılar etrafında büyümüş kalsit kristallerinin SE görüntüleri şekil 3.58a-c'de görülmektedir.



(a)



(b)

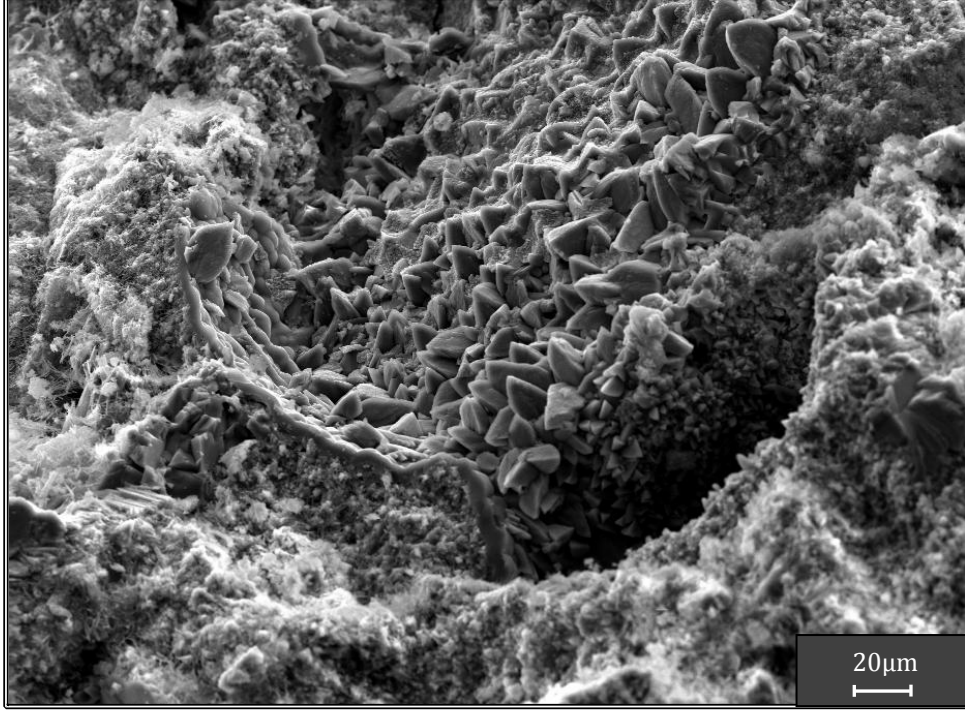


(c)

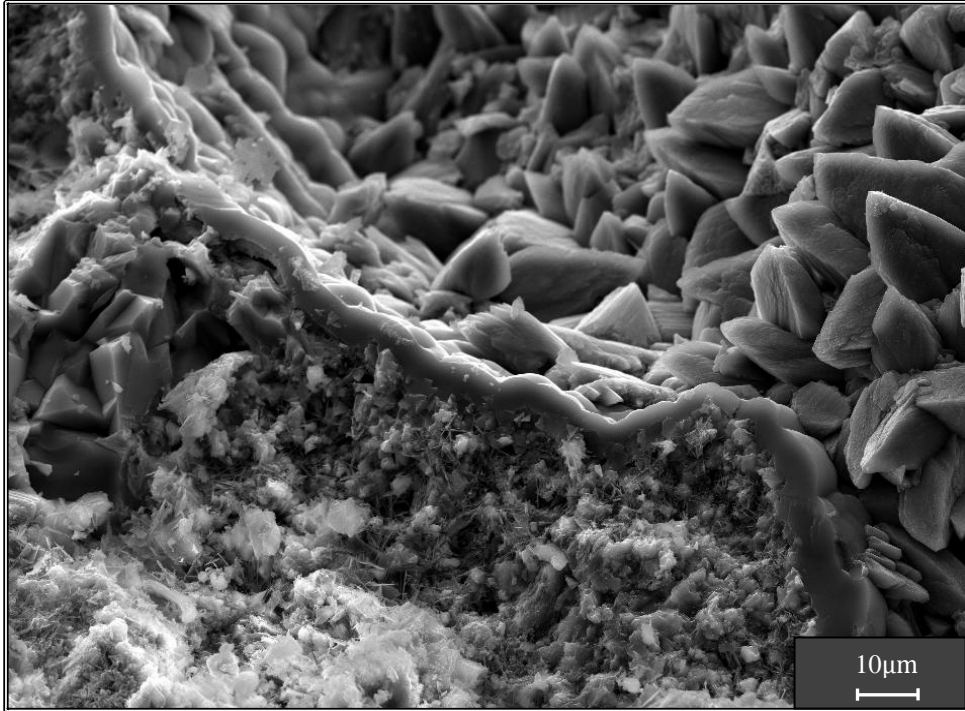
**Şekil 3.58.** H5 kodlu harç numunesinden alınmış SE görüntüleri (a) 5000X (b) 10 000X  
(c) 20 000X

### 3.7.2. Seramik katkıli harç örneklerine ait mikroyapı görüntüleri

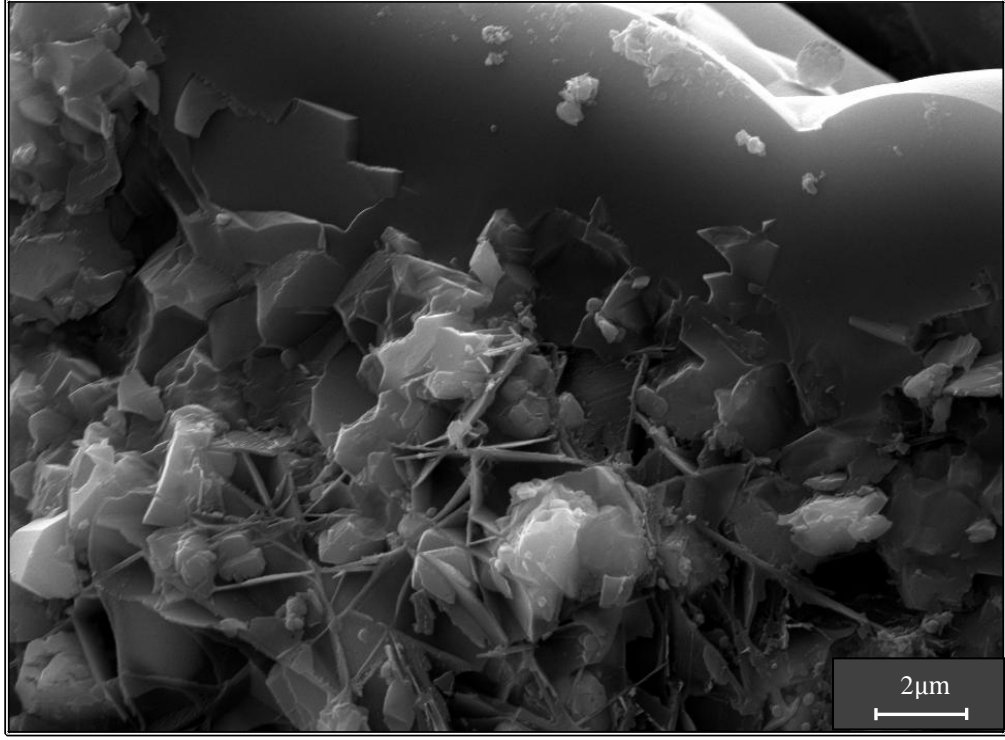
Kırık yüzeyden alınmış taramalı elektron mikroskobu ikincil elektron (SE) görüntülerinde hidrate olmuş kalsiyum silikat yapıları ve yapıdaki gözenekler içerisinde büyümüş kalsit kristalleri görülmektedir (Şekil 3.59a-d ve 3.60a-d).



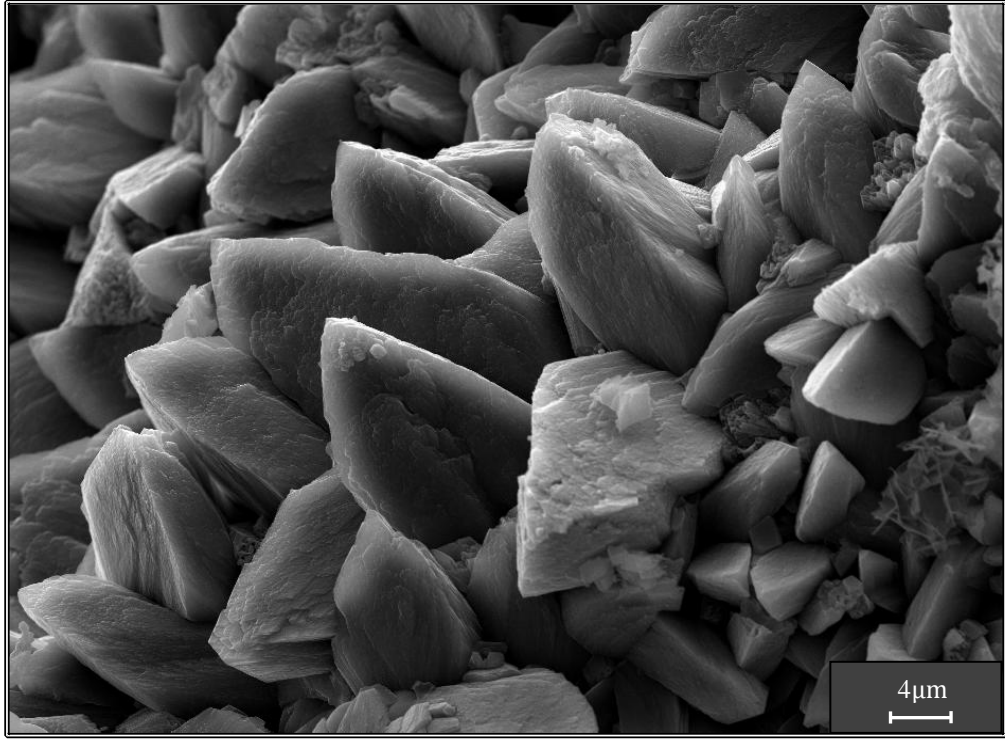
(a)



(b)

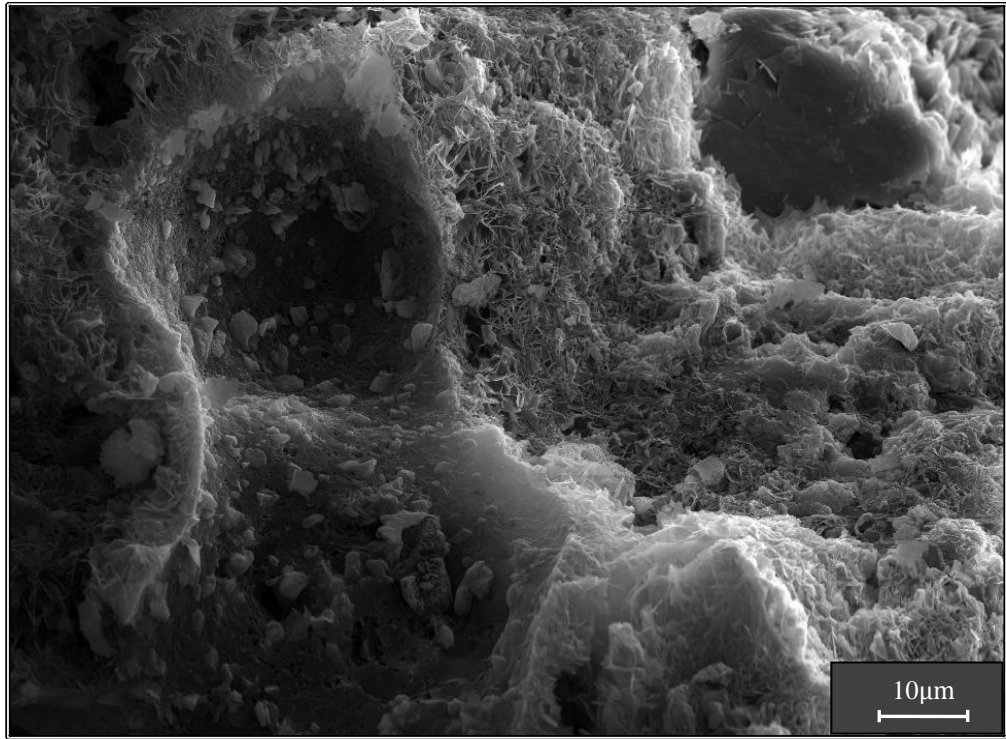


(c)

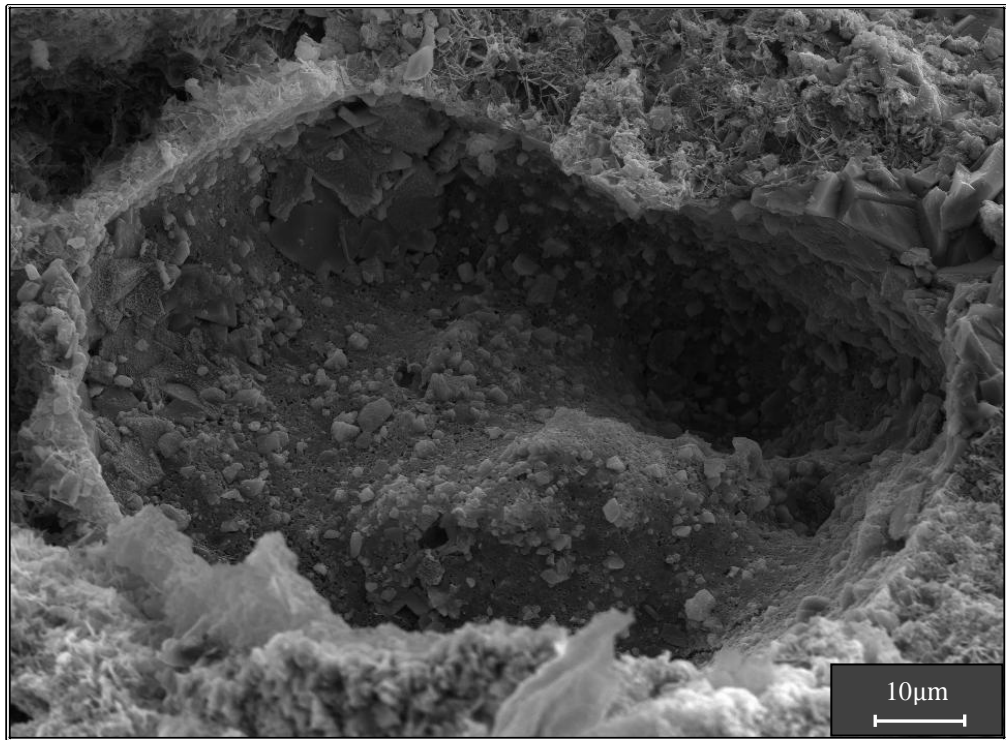


(d)

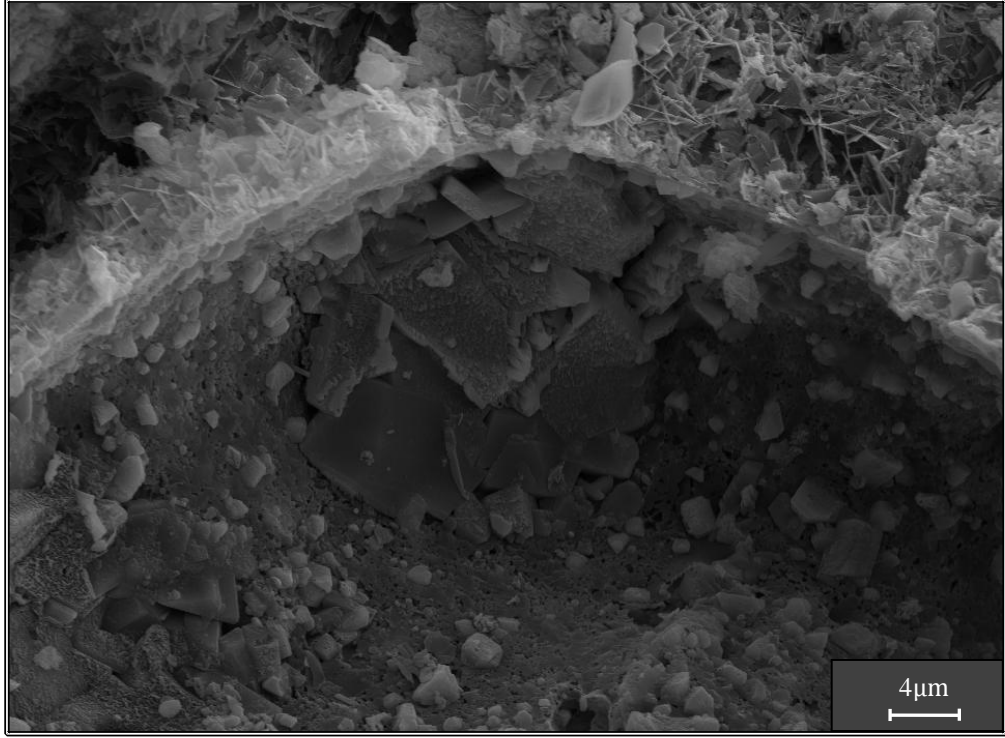
Şekil 3.59. H8 kodlu numuneden alınmış kırık yüzey SE görüntüleri (a) 2000X, (b) 2500X, (c) 16500X, (d), 50000X



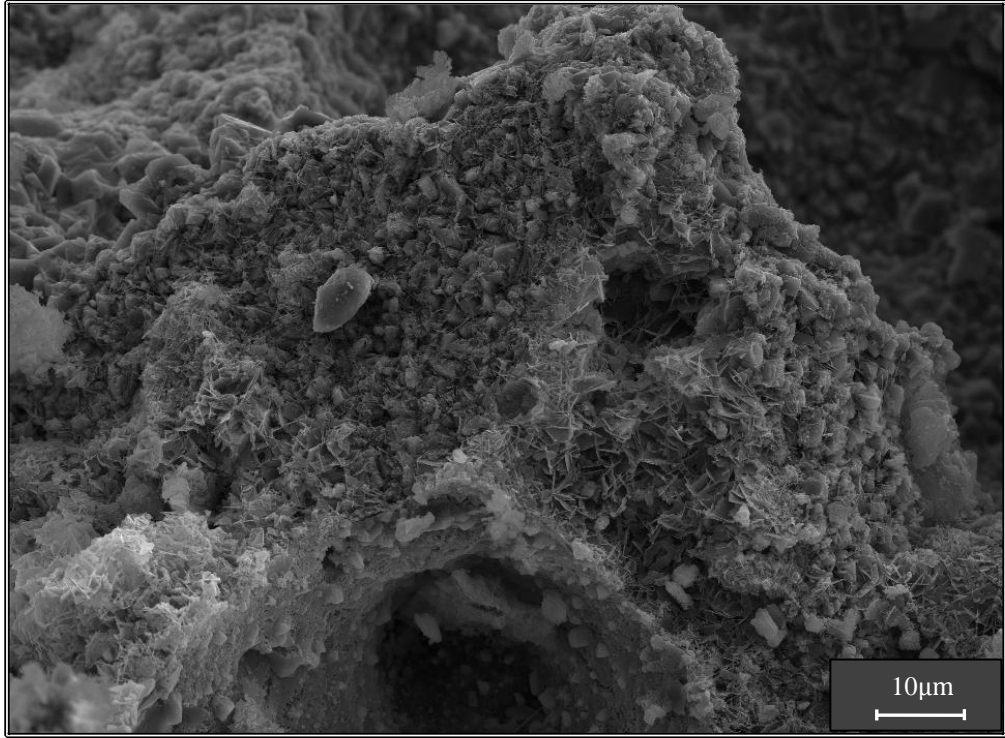
(a)



(b)



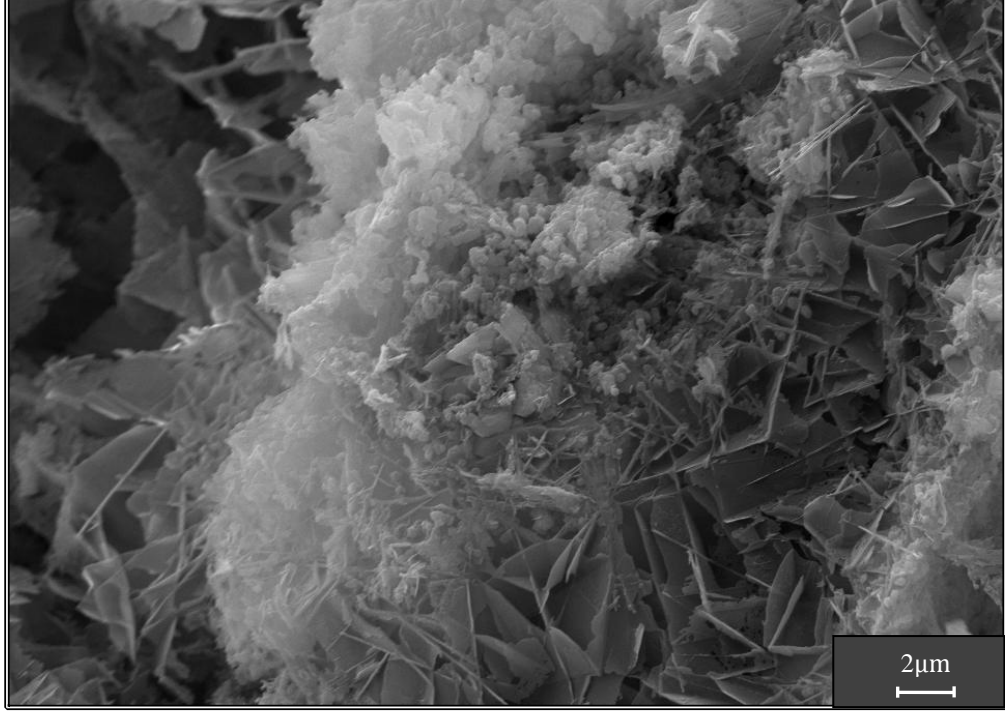
(c)



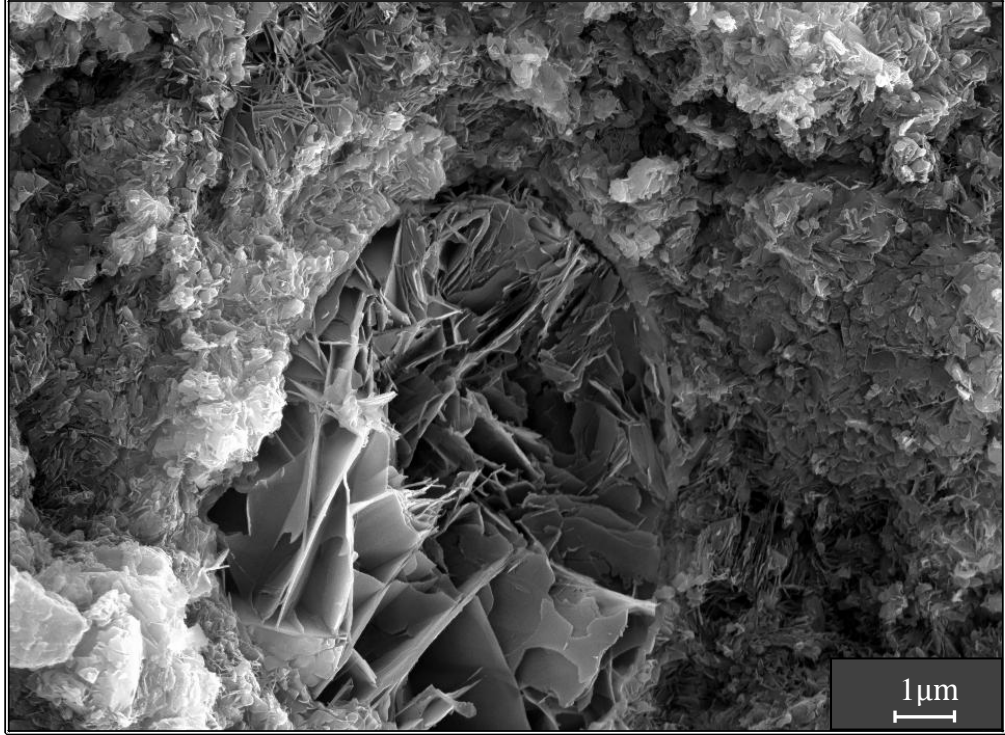
(d)

Şekil 3.60. H8 kodlu numuneden alınmış kırık yüzey SE görüntüleri (a) 1000X, (b) 1000X, (c) 2000X, (d) 1000X

Kalsiyum silikat hidrat yapılarının kristal formları ikincil elektron (SE) görüntülerinde görülmektedir (Şekil 3.61a ve b).



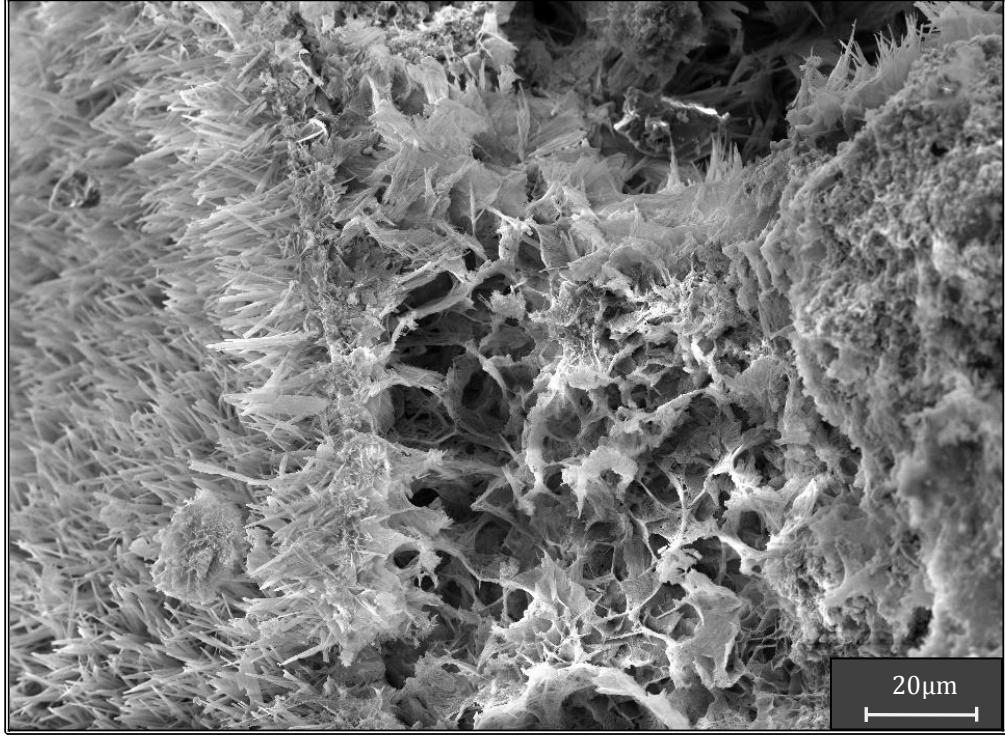
(a)



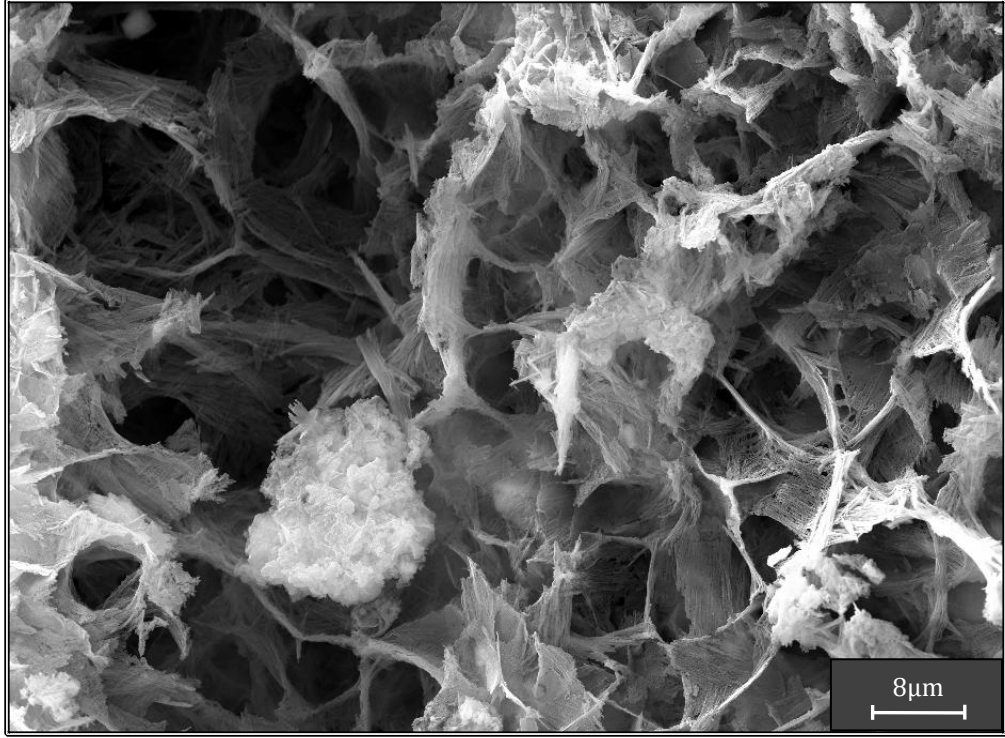
(b)

Şekil 3.61. H8 ve H9 kodlu numuneden alınmış SE görüntüleri (a) 10 000X, , (b) 20 000X

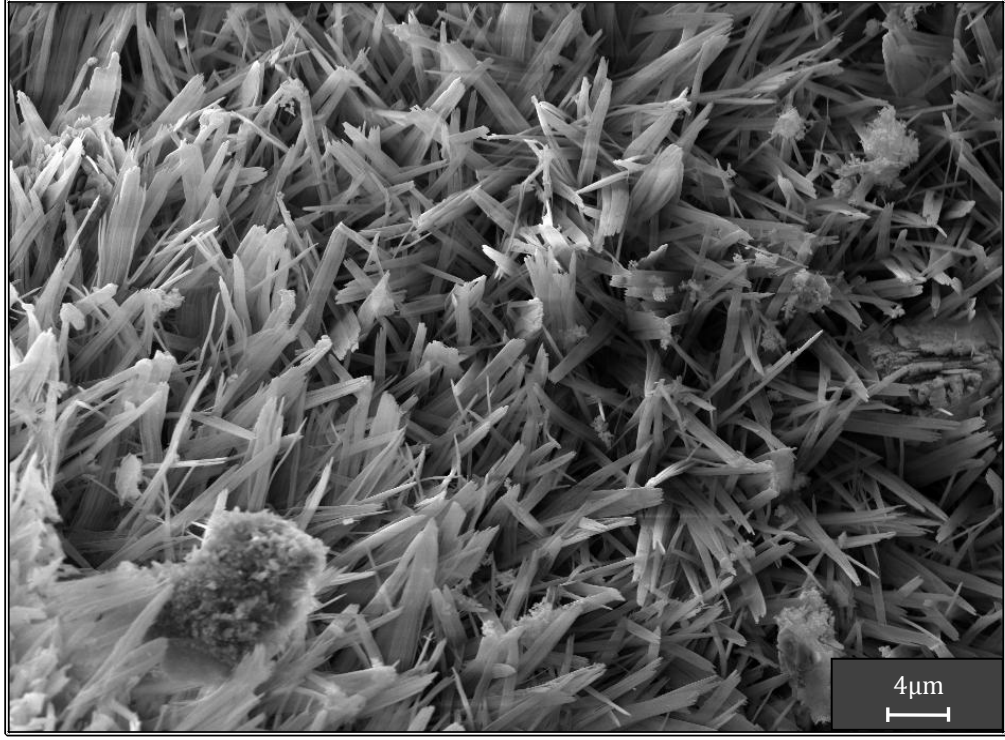
Kirecin seramik agregaların yapısındaki amorf fazlarla reaksiyonu sonucu oluşan kalsiyum silikat ve alüminat hidrat yapıları Şekil 3.62 ve Şekil 3.63'de görülmektedir.



(a)

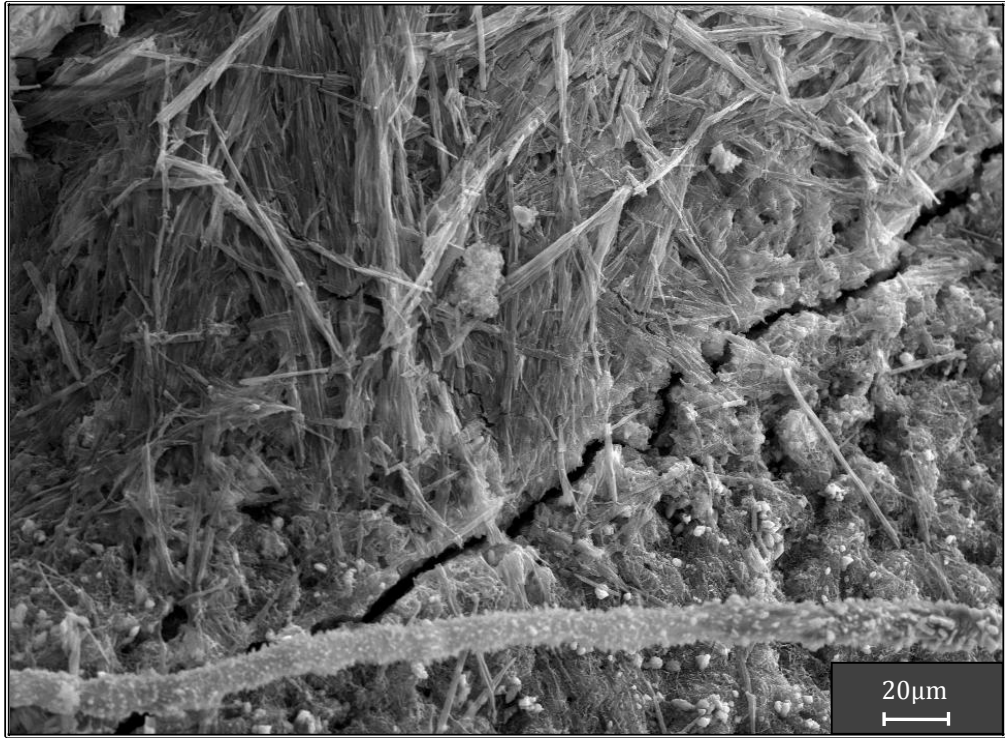


(b)

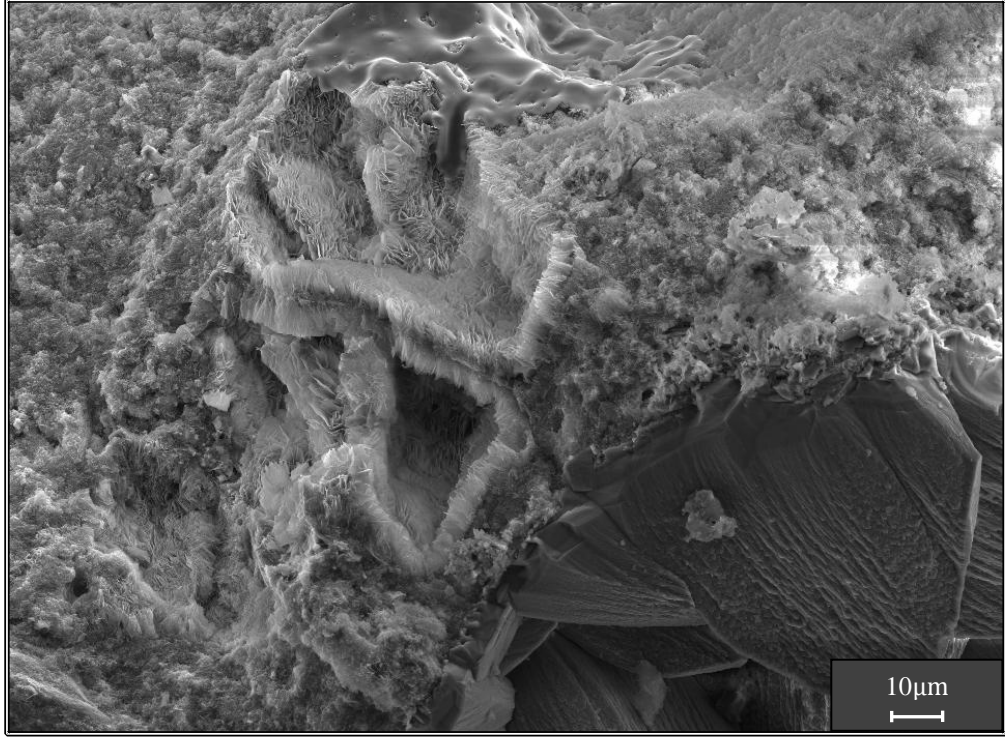


(c)

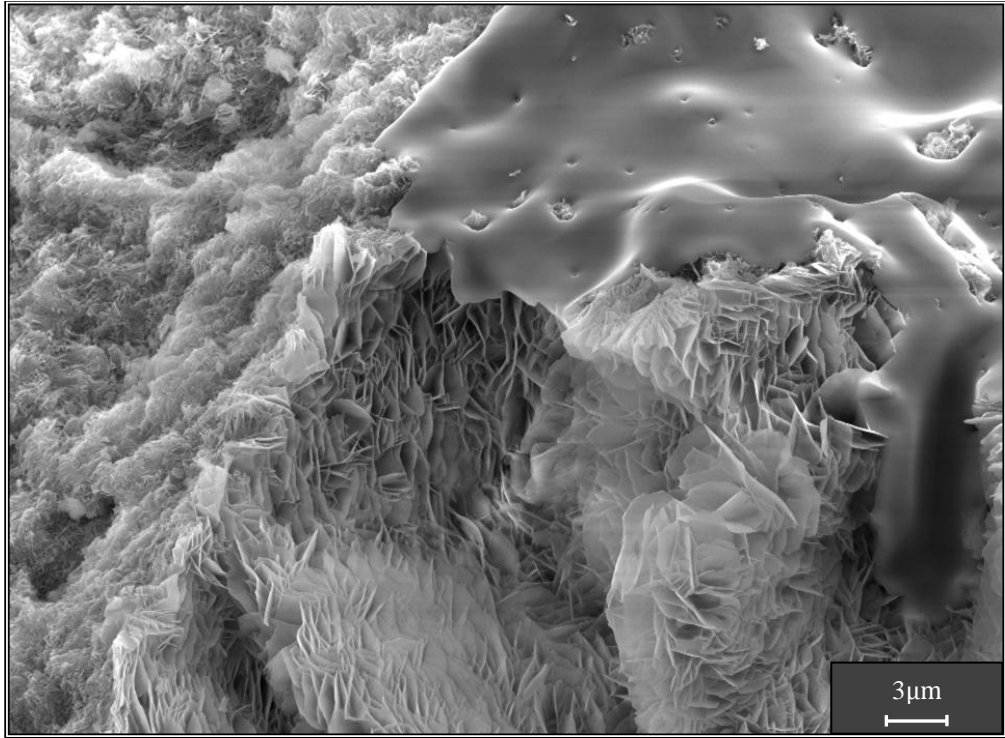
Şekil 3.62. H8 kodlu numuneden alınmış SE görüntüleri (a) 2000X, (b) 5000X, (c) 5000X



Şekil 3.63. H12 kodlu numuneden alınmış SE görüntüsü, 1500X



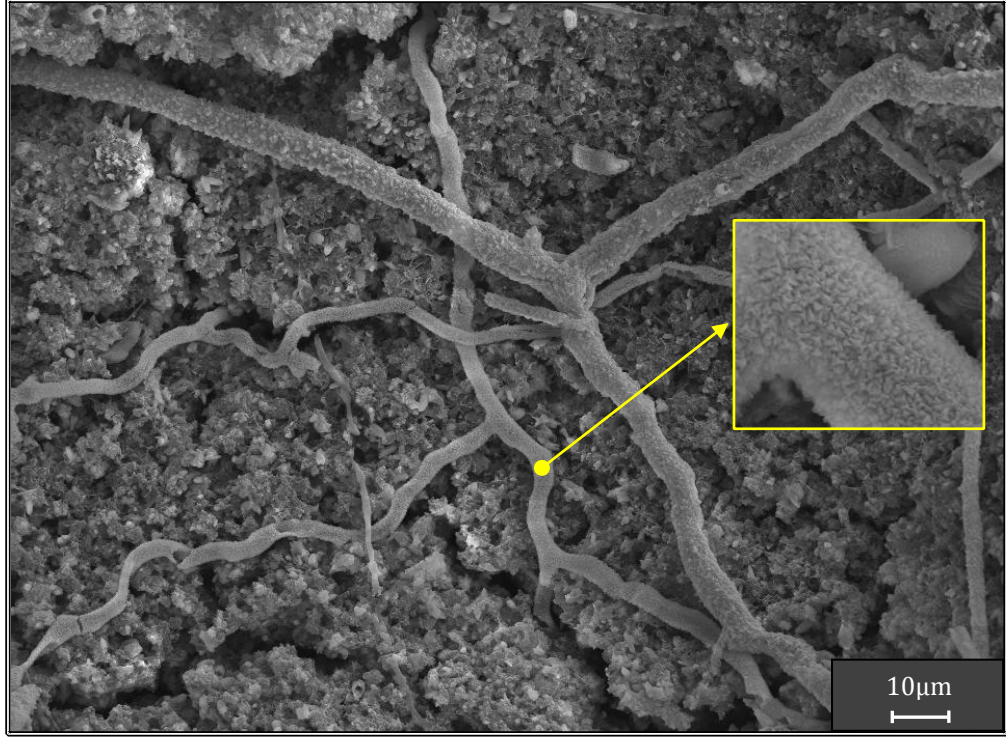
(a)



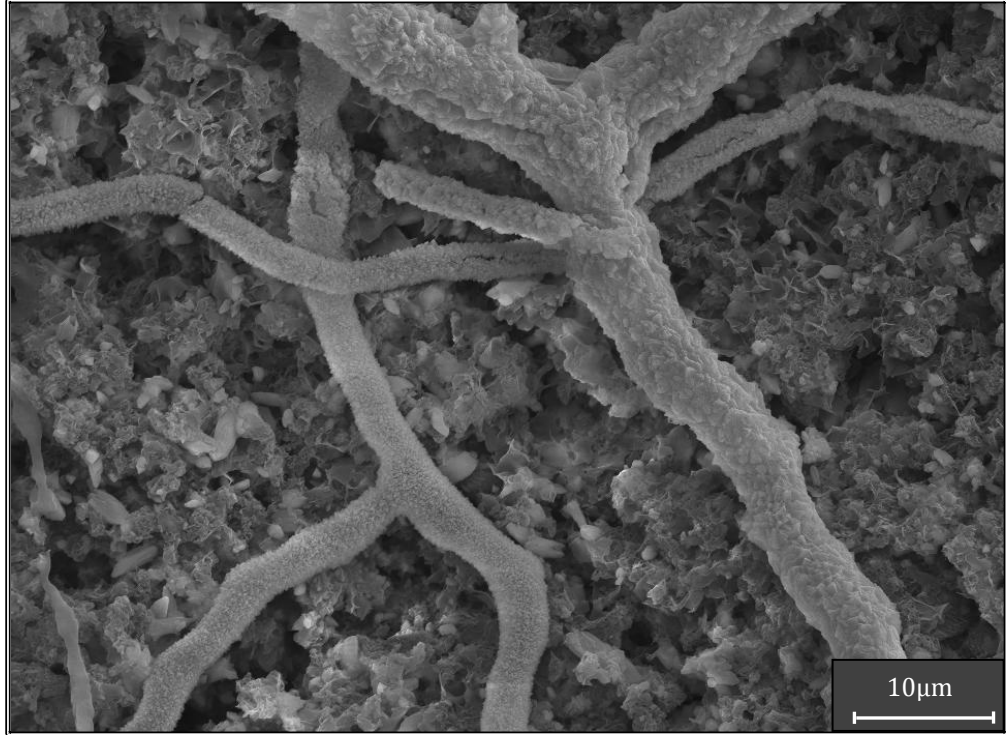
(b)

Şekil 3.64. H9 kodlu numuneden alınmış kırık yüzey SE görüntüleri, (a) 1700X (b) 6300X

Genel yapı içerisinde oluşmuş büyümüş kalsit formları Şekil 3.65’de görülmektedir.

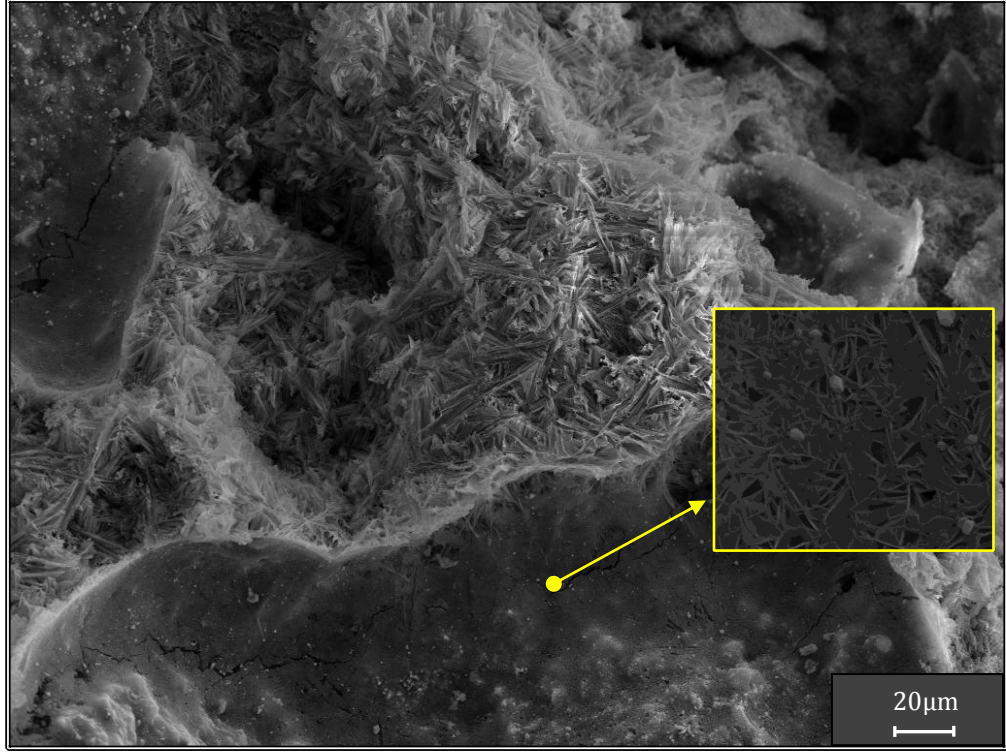


(a)

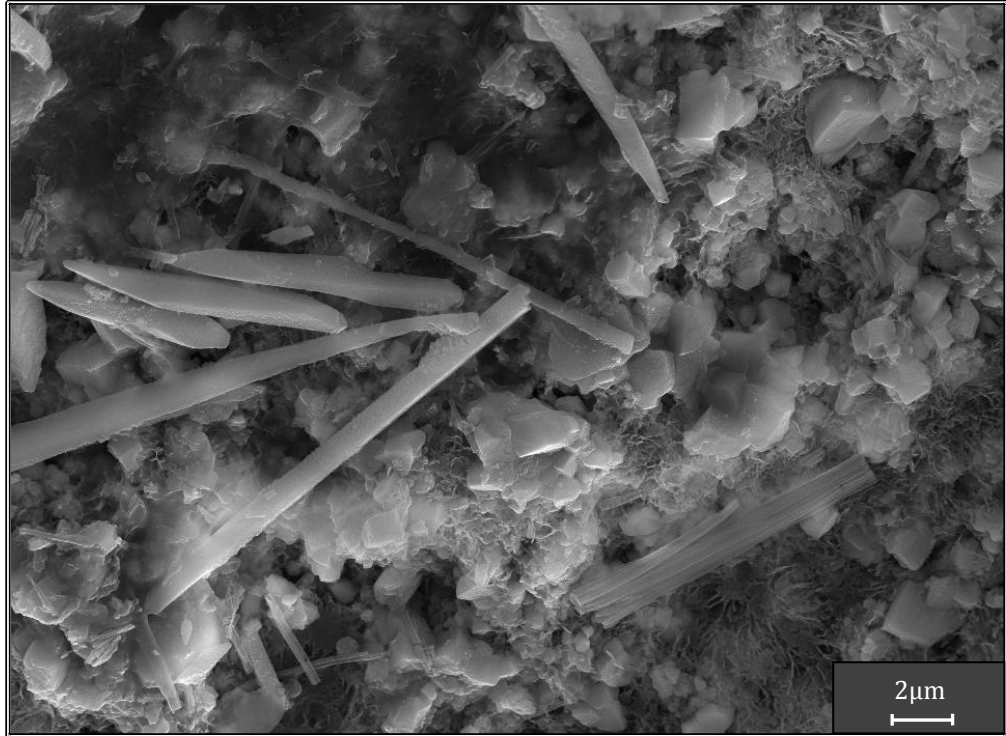


(b)

Şekil 3.65. H12 kodlu numuneden alınmış kırık yüzey SE görüntüleri (a) 2000X, (b) 5000X

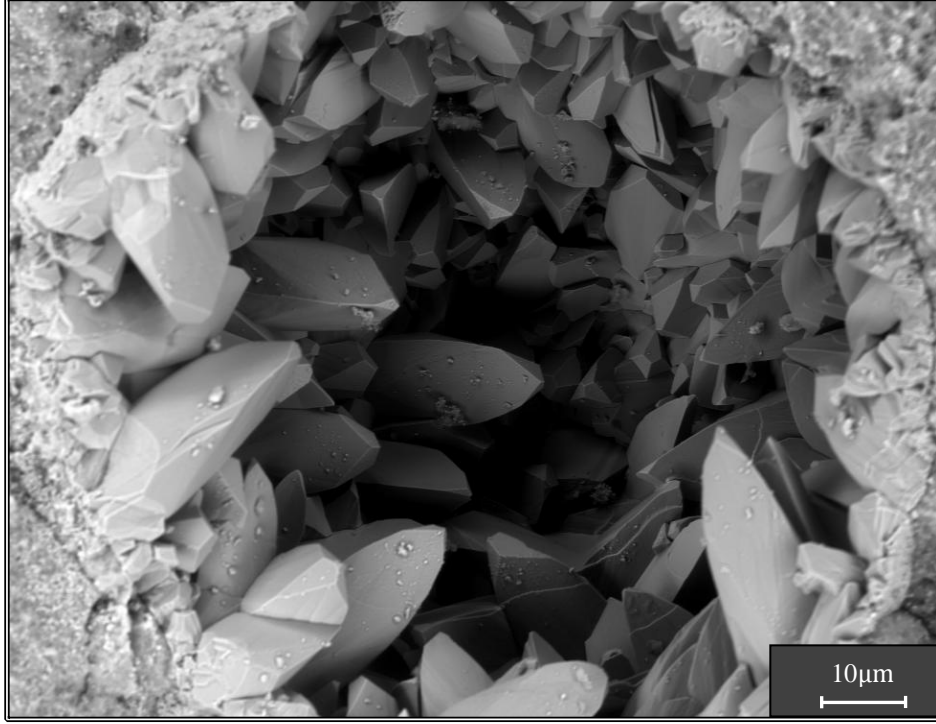


Şekil 3.66. H12 Numaralı numuneden alınmış kırık yüzey SE görüntüsü, 1000X

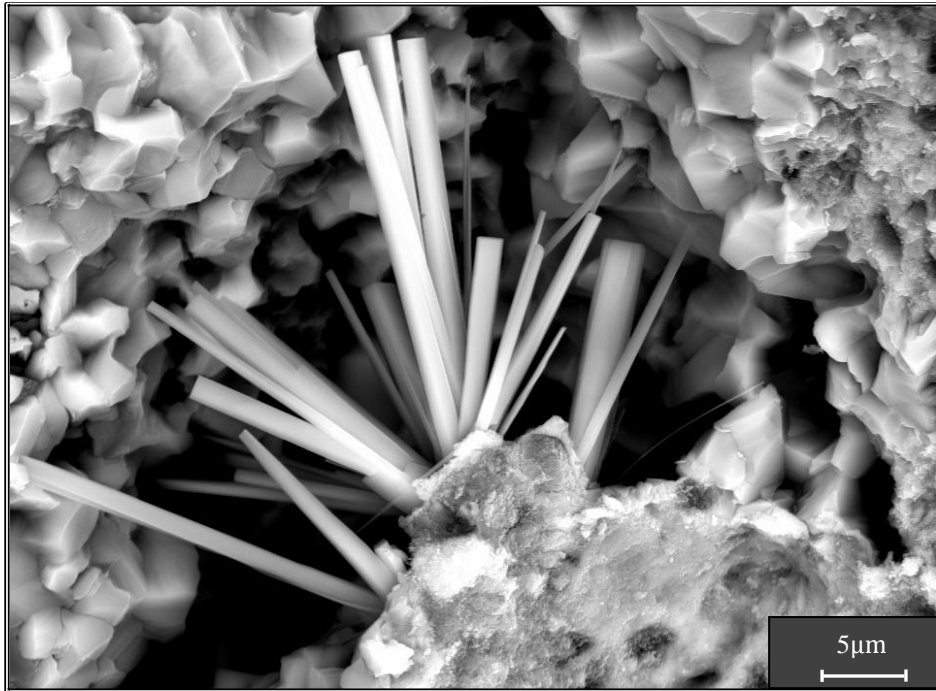


Şekil 3.67. H11 kodlu numuneden alınmış kırık yüzey SE görüntüsü, 10 000X

Harç içerisindeki gözeneklerde büyümüş kalsit kristallerinin BSE görüntüsü Şekil 3.68’de, gözeneklerde büyümüş etringite kristalleri ise Şekil 3.69’da görülmektedir.



Şekil. 3.68. H7 kodlu numuneden alınmış kırık yüzey BSE görüntüsü



Şekil. 3.69. H14 kodlu numuneden alınmış kırık yüzey BSE görüntüsü, 5000X

#### 4. GENEL SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Yapılan stereo mikroskop çalışmaları ile harç örnekleri görsel ve yapısal özellikleri bakımından değerlendirilmiş, kum ve seramik katkılı harçlarda agregaların bağlayıcı içerisindeki dağılımları ve yoğunlukları, agregaların ve bağlayıcı malzemelerin yapısal özelliklerinin yanı sıra renk ve dokuları ortaya konulmaya çalışılmıştır. Kum katkılı harçlarda, agregaların dağılımı oldukça yoğun ve tane boyutu çok küçüktür. Kum agregaların tane boyutu, görsel özellikleri ve Patara antik kentinin deniz kenarında inşa edilmesi yapılarında kullanılan kumun deniz kumu olma ihtimalini artırmaktadır. Bu harçlarda, agrega ile bağlayıcı arasındaki fiziksel bağlanma görsel olarak yüksek görünse de mukavemet olarak oldukça zayıftır. Seramik katkılı harçlarda, seramik agregaların harç içerisindeki yoğunluğu ve dağılımı da oldukça yüksek olup agrega boyutu, kum katkılı harçlara oranla oldukça büyüktür. Bunun yanında seramik agrega ve bağlayıcı faz arasında oldukça iyi fiziksel bağlanma görülmektedir. Yüksek büyütmelelerde alınmış mikroskop görüntüleri ise seramik agregaların mikro yapılarını açık bir biçimde ortaya koymaktadır. Seramik agregalar arasındaki görsel çeşitliliğin ise bu tür malzemelerin farklı amaçlar için üretilmiş devşirme seramiklerin öğütülmesi ile elde edilmiş olabileceğini göstermektedir.

EDX, XRD ve TG analizleri genel olarak değerlendirildiğinde her iki harç grubunda da kullanılan bağlayıcı malzemenin kireç olduğu sonucuna varılmıştır. Kireç, yapı malzemesi olarak kullanılan çok eski bir bağlayıcıdır. Neolitik çağda sıvalarda kullanılmaya başlayan kirece tarihte ilk olarak Miken ve Minos (İ.Ö.1700) uygarlığında, Knossos Sarayı'nda rastlanmıştır. Mısır'da çok daha geç dönemlerde (İ.Ö.300) kullanılmaya başlanmıştır [1]. Romalılar döneminde ise kireç normal harç üretiminde kullanıldığı gibi yapay veya doğal puzolanlarla karıştırılarak hidrolik özellikte harç üretiminde de yaygın olarak kullanılan bir bağlayıcı türüdür.

Kirecin hammaddesi kireçtaşı, yüksek oranda kalsit mineralleri içeren tortul bir kayaç türüdür. Kireçtaşı, çoğunlukla dolomit içerir. Dolomit, kalsiyum ve magnezyum karbonat ( $CaMg(CO_3)_2$ ) içeren bir tür mineraldir. Kireçtaşı içerisindeki dolomit yüzdesi, %50'den fazla ise kireçtaşı, dolomit taşı olarak, dolomit oranı %50 ile %10 arasında ise kireç taşı dolomitik kireçtaşı olarak,

%10'nun altında ise tabii kireçtaşı olarak adlandırılır [19]. EDX analizlerinde harçlardaki magnezyum oranının %5'in üzerine çıkmaması ve XRD analizlerinde ( $CaMg(CO_3)_2$ ) fazının miktarının oldukça düşük olması nedeniyle belirgin olarak görülmemesi, hamamın harçlarında kullanılan kirecin tabii kireçtaşından elde edildiğini göstermektedir.

Yapı işlerinde kullanılan en eski harç çamurdur. Prehistorik mimaride, harç ve sıva olarak çamur ve gübre kullanıldığı tahmin edilmektedir [20]. Eski Mısır'da harç, çamurdan yapılmış ve kerpiç ile birlikte kullanılmıştır. Mısırlılar, çamurun yanında alçıdan ürettikleri harçları inşa ettikleri yapılarda yoğun bir biçimde kullanmışlardır. Günümüzden yaklaşık 4000 yıl önce piramitlerin inşasında kullandıkları çok ağır taş blokları alçıdan ürettikleri harçlar üzerinde kaydırarak yerlerine yerleştirmişlerdir. Ayrıca alçıdan üretilen sıvalar bu dönemde yoğun bir biçimde kullanılmıştır [21]. Asurlular ve Babilliler döneminde, harcın içerisine kıyılmış saman çöpleri ve kamış sapları konulmuş ve kil eklenmiştir. Bu yolla harcın bağlayıcılığı ve dayanımı artırılmaya çalışılmıştır. Mezopotamya'da kireç yakma işlemi ise Hayfu'da bulunan kireç fırını kalıntısından anlaşıldığı üzere M.Ö. 2450 yılında denenmiştir [20]. Kireç harç ve sıva teknolojisi Orta Asya'dan Yunanlılara ve daha sonra da Romalılara yayılmıştır. Romalılar yalnızca kireç temelli harçları değil, imparatorluğun bütün bölgelerinde hidrolik özellikteki harçları da yoğun bir biçimde kullanmışlardır [19].

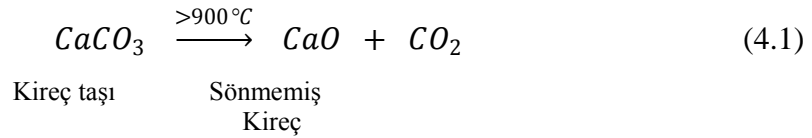
Patara Hurmalık Hamamı, Roma imparatorluğu döneminde Lykia ve Pamphylia eyaletine başkentlik yapmış bir liman kenti olan Patara antik kenti içerisinde inşa edilmiş bir yapı olup, bu yapının inşasında da benzer nitelikteki harçların kullanılmış olması olası bir durumdur. Hurmalık Hamamı, kentin liman hamamı olması bakımından özellikle kente gelen denizciler açısından çok özel bir yere ve öneme sahip olmuştur. Patara limanının zamanla Eşen Çayının taşımış olduğu alüvyonlar nedeniyle dolarak bataklık halini alması, kıyı şeridinin kum ile kaplanması kentin terk edilmesine neden olmuştur. Daha sonraki dönemlerde kentteki diğer yapılar gibi Hurmalık Hamamı da farklı fonksiyon ve amaçlarla kullanılmaya devam edilmiştir. Bu durum kentsel dokunun ve kent içerisindeki yapıların dokusunda değişikliklere neden olmuştur [25].

Kirecin üretiminde, kireçtaşının pişirilmesi ve söndürülmesi işlemleri olmak üzere iki aşama vardır.

➤ Pişirilme İşlemi (Kalsinasyon)

Sönmemiş kireç, kalsiyum karbonatın (kireçtaşı) yüksek sıcaklıkta kalsinasyonu ile elde edilir [22].

Kalsiyum karbonatın kalsinasyon sıcaklığı %100  $CO_2$  ortamında ve 760 mmHg basıncında  $900^\circ C$ 'dir. Bu sıcaklık,  $CO_2$  derişiminin azalması ile birlikte düşmektedir [23].

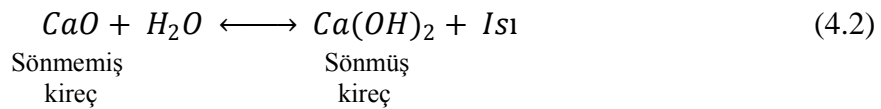


Bu reaksiyon sonucunda meydana gelen  $CaO$  söndürülmemiş kalsiyum (kalker) kirecidir [22].

Bu durumda, kireç harçlarının çok yoğun kullanıldığı ve oldukça büyük bir yapı olan Patara Hurmalık Hamamının inşasında kireç üretimi için söz konusu sıcaklıklara kadar çıkabilen büyük ocakların kurulmuş olması kaçınılmazdır.

➤ Söndürme işlemi

Harç üretiminde sönmemiş kireç ( $CaO$ ), doğrudan kullanılamaz. Bu ürünün su ile işlem görerek söndürülmesi gerekir. Kirecin su ile söndürülme işlemi aşağıdaki reaksiyon uyarınca gerçekleşir.



Bu reaksiyonların gerçekleşebilmesi için kirecin ağırlığının 1/3'ü kadar suya ihtiyaç vardır. Reaksiyon sonucunda elde edilen ürünler sönmüş kireçtir [22].

Reaksiyon egzotermik olduğu için ısı açığa çıkmakta ve sıcaklık  $300^\circ C$  'ye kadar yükselebilmektedir.  $Ca(OH)_2$ 'e havadaki karbondioksit ( $CO_2$ ) ile reaksiyona girdiği için hava kireci adı verilir [1].

Hamamın inşası sırasında, sönmemiş kireç elde etmek amacıyla kurulan ocaklar gibi söndürülme işleminin gerçekleştirildiği kireç havuzları da oluşturulmuş olmalıdır.

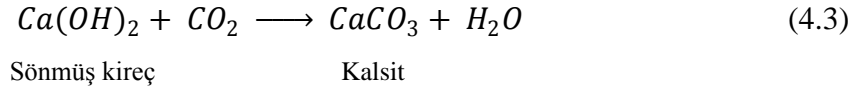
Söndürülmüş kirecin uzun yıllar hava ile temas etmeden bekletildikten sonra kullanılması, Roma ve onu izleyen dönemlerden bu yana bilinmektedir. Roma döneminde kirecin en az üç yıl bekletildikten sonra kullanılması gerektiği ileri sürülmüştür. Kirecin bekletilme süreci uzadıkça, plastik özelliği ve su tutma kapasitesi artmaktadır. Bu süreçte, kireç kristallerinin (portlandit) boyutları küçülmekte ve havanın karbondioksiti ile reaksiyona girecek yüzey alanı artarak karbonatlaşma daha hızlı gerçekleşmektedir [23].

➤ Hava Kirecinin Sertleşmesi

Hava kirecinin sertleşmesi üç temel aşamada gerçekleşir:

- Kuruma
- $Ca(OH)_2$  formülünde kristalleşme
- Havadaki  $CO_2$  ile birleşerek karbonatlaşma

Kuruma ve kristalleşme süreçleri geçici süreçler olup, asıl sertleşme karbonatlaşma sonucu gerçekleşir. Hava kirecinin su ile karıştırılması ile elde edilen hamur havada bırakıldığında, havadaki  $CO_2$  gazı ile tepkimeye girerek aşağıdaki reaksiyon uyarınca suda çözülmeyen kalsiyum karbonata ( $CaCO_3$ ) dönüşür [22].



Bu şekilde üretilen kireçtaşı, granüller halinde olduğu için tek başına bağlayıcı özelliği çok zayıftır. Bu nedenle su ve dolgu malzemeleri ile karıştırılıp kullanılırsa, daha yoğun ve sertleşebilen harçlar ve sıvalar üretilebilir. Kireç kullanılarak üretilen harç ve sıvaların sertleşme olayında yukarıda verilen reaksiyonun yürümesi için malzemenin sürekli olarak hava ile temas halinde olması ve yavaş yavaş kuruması önemli bir gerekliliktir [1].

Harç üretiminde kirecin tek başına kullanımı uygun olmayıp belirli özellikteki agrega ve katkı maddeleri ile birlikte kullanılmadır. Agregalar, bağlayıcı maddelerle birlikte harç ve sıva yapımında kullanılan, mineral kökenli farklı boyutlara sahip malzemelerdir. Agregalar, kireç ile reaksiyona giren (puzolanlar) ve reaksiyona girmeyen (etkisiz agregalar) olarak sınıflandırılabilir. Etkisiz agregalar taş ocaklarından, dere yataklarından ve denizden elde

edilmektedir. Puzolanlar ise kireç ile reaksiyona giren aktif alüminatları ve silikatları içeren ve su içerisinde sertleşebilen harçların üretilmesine olanak sağlayan agregalardır. Puzolanlar da kendi içinde doğal ve yapay olarak sınıflandırılabilirler. Doğal puzolanlar genelde volkanik kökenlidir. Yapay puzolanlar ise tuğla, seramik gibi pişmiş malzemelerin öğütülmesi ile elde edilmiştir. Bu tür malzemeler Roma döneminde inşa edilen yapılarda kullanılan harç ve sıvaların üretiminde yoğun bir biçimde kullanılmıştır. Bu tür harç ve sıvalar hidrolik özelliğe sahip olup Roma döneminde “Cocciopesto” adıyla bilinmekteydi ve genellikle hamam, sarnıç, su kemeri gibi neme ve suya maruz kalan yerlerde ve deniz kenarında veya içinde inşa edilen yapılarda kullanılmıştır.

Hidrolik özellik gösteren harç elde etme ihtiyacı, tarihin en eski dönemlerinden bu yana gündemde olmuş ve insanlar bu tür bağlayıcı madde ihtiyaçlarını doğal veya yapay puzolanlar ile hava kirecini karıştırarak elde ettikleri harçlarla karşılamışlardır [2].

Yazılı kaynaklar incelendiğinde, kirece ve kireçten elde edilen hidrolik harçlara ilişkin ilk tanımlara Romalılar döneminde rastlanmaktadır. Vitruvius, “Mimarlık Üzerine On Kitap” adlı eserinde hidrolik kireçten söz etmektedir. Kireç harcına katılan tuğla kırıklarının harcın içeriğini iyileştirdiğini belirtmektedir. Kirecin elde edilme koşullarını tanımlamakta, özelliklerini ve bu özelliklere göre kullanım yerlerini belirleyip harçların karışım ölçülerinden bahsetmektedir. “...kirece gelince, onu yumuşak veya sert, fakat beyaz bir taştan elde etmeye dikkat etmeliyiz. Sık dokulu, sert bir taş türünden yapılan kireç yapısal öğelerde, gözenekli taştan yapılan ise sıvada iyi olacaktır. Kireç söndürüldükten sonra, harcınızı, ocak kumu kullanılıyorsa üç ölçü kuma bir ölçü kireç, dere veya deniz kumu kullanılıyorsa iki ölçü kuma bir ölçü kireç oranında karıştırınız. Bu oranlar karışımın niteliğine uygundur. Bundan başka, dere veya deniz kumu kullanılırken bire üç ölçüsünde dövülerek elenmiş fırınlanmış tuğla katılırsa harcınızın içeriği daha iyi olacaktır...” Vitruvius ayrıca kitabında, hidrolik kireçle benzer özellikler gösteren “puzzolana”dan söz etmekte, suyun altında katılaşma özelliğini anlatmakta, yapıların dayanıklılığını arttırdığından ve denizlerde iskelelerin ayaklarında kullanıldığından bahsetmektedir [2].

XRF analizleri ile elde edilen oksit yüzdeleri kullanılarak hesaplanan hidroliklik ve çimentolaşma indekslerine bakıldığında, Patara Hurmalık Hamamında, agrega olarak öğütülmüş seramiklerin kullanıldığı harç grubundaki örneklere ait hidroliklik ve çimentolaşma indekslerinin, agrega olarak kum kullanılan harç grubundaki örneklere oranla oldukça yüksek olduğu görülmektedir. Bu durumun harç üretiminde kullanılan seramik agregaların puzolanik özelliklerinden kaynaklandığı düşünülmektedir.

Tuğla, kiremit ve benzeri malzemelerin hammaddesi, kil (kaolin, illit, vb.), kuvars ve feldspat minerallerinin karışımından oluşmaktadır. Bu karışım 600-900°C'lerde ısıtılırsa killer sıcaklık derecesine ve sahip oldukları mineralojik yapıya bağlı olarak farklı puzolanik derecesine sahip olmaktadır. Bu sıcaklıklarda kil minerallerinin yapıları bozulmakta ve amorf alüminat ve silikatlar oluşmaktadır. Eğer kalsinasyon sıcaklıkları 900°C'in üzerinde olursa müllit, kristobalit, vb. kararlı minerallerin oluşması sonucunda bu özellik kaybolmaktadır. Feldspatlar ise mineralojik yapılarına bağlı olarak farklı puzolanik özellik göstermektedir. Bunlar kireç ile reaksiyona girerek tetrakalsiyum alümina hidratları oluşturmaktadır. Kuvars mineralleri ise puzolanik aktiviteye sahip değildir [23].

Hamamda kullanılan seramik katkıli harç örneklerinin EDX analizlerinde yüksek oranlarda kil minerallerine ait elementlerin görülmesine rağmen XRD grafiklerinde bu elementleri içeren fazların yoğun olarak görülmemesi nedeniyle seramik katkıli harç örneklerinin söz konusu amorf alüminat ve silikat yapılarını içermesi olası bir durumdur. Bunun yanında TG analizlerinde belirli sıcaklık aralıklarındaki kütle değişimleri göz önüne alındığında, özellikle seramik katkıli harçlardan elde edilen sonuçlar, harçlara hidrolik özellik kazandıran kalsiyum alümina hidrat ve kalsiyum silika hidrat gibi hidrate olmuş yapıların varlığını desteklemektedir. SEM çalışmaları sonucunda elde edilen kırık yüzey SE görüntülerinde de bu tür amorf yapılara ait kristal formları yoğun bir biçimde görülmektedir. XRD analizlerinde müllit, kristobalit benzeri fazların görülmemesi ise seramik agregaların üretildiği malzemelerin 900°C'in altındaki sıcaklıklarda pişirildiğini ortaya koymaktadır.

Hidrolik özelliğe sahip harçların sertleşmesi, bir asit baz reaksiyonu sonucu suda erimeyen bir tuz oluşturulması prensibine dayanır. Pişmiş kil, kimyasal aktivite kazanmış silis içermekte olup, nitelik yönünden zayıf bir asittir. Kireç ise kuvvetli bir bazdır. Bu iki elemanın reaksiyonundan kalsiyum silikat tuzu oluşmaktadır. Bu kimyasal reaksiyon oldukça yavaş gelişmektedir. Bu tür harçların sertleşmesinde hava gereksinimi olmayıp, aksine ortamın ıslak olması reaksiyonun daha iyi bir biçimde gelişmesi için zorunludur [24].

Hürmalık hamamında, harçların yapıdan alındığı yerler dikkate alınarak bu sonuçlar değerlendirildiğinde, seramik katkılı harçların suya ve neme maruz kalan bölgelerinde, kum katkılı harçların ise daha çok tuğla ve taş duvarların inşasında dolgu harcı olarak kullanıldığı sonucundan, o dönemlerde bu tür harçların hidrolik özellikler taşıdığı farkında olunarak kullanıldığı sonucu çıkarılabilir. Bu da dönemin harç teknolojisinin oldukça gelişmiş ve bilinçli olduğunu göstermektedir.

Çağdaş harç ve sıvalarda olduğu gibi eski harç ve sıvalara gerekli birtakım özellikleri vermek için bağlayıcı ve dolgu malzemesi ile birlikte kullanılan bazı malzemeler katkı maddesi olarak tanımlanır. Ustalar, yüzyıllar öncesinden kullandıkları harç ve sıvaları geliştirmek amacıyla değişik çalışmalar yapmışlardır. Romalılar kireçle beraber katkı maddesi olarak puzzolanik malzemeleri kullanmasını biliyorlardı. Ancak bu tür malzemeler zor bulunduğu ve pahalı oldukları için yoğun olarak kullanılmamakta idi. Bu nedenle zayıf kireç harçlarının özelliklerini geliştirmek için kan, yumurta akı, şeker, tutkal gibi organik katkı maddelerini kullanmışlardır. Arap zamkı, kemik tutkalı, yumurta akı, incir sütü gibi daha pek çok maddenin eski çağlarda yapıştırıcı veya katkı maddesi olarak kullanılmış olduğu bilinmektedir. Vitruvius'tan öğrenildiğine göre, incir sütü, çavdar hamuru, domuz yağı, kesilmiş süt sertleşmeyi sağlamak için, yumurta akı ve kan sertleşmeyi geciktirmek için, malt ve üründe hava sürükleyici olarak sertleşmeden sonra dayanımı artırmak için kullanılmışlardır. Bunların dışında, bazı yerlerde keten, saman gibi bitki lifleri ve hayvan kılları özellikle sıvalara katılarak dayanımlarının artırılmasına çalışılmıştır [1].

Katkı maddelerinden çavdar hamuru, domuz yağı, kesik süt, kan ve yumurta akı kirecin daha çabuk sertleşmesi amacıyla, arpa, idrar ve hayvan tüyleri dayanıklılığı artırmak amacıyla, şeker suyun donma ve erime periyotlarında

meydana getirdiği bozulmaları yavaşlatmak amacıyla, balmumu, harçtaki büzülmeyi önlemek amacıyla, yumurta akı, hayvan tutkalı, süt, keten tohumu ise kirecin plastik özelliğini artırıp kırılğanlığı azaltarak harcın çalışılabilirliğini artırmak amacıyla kullanılmıştır [23].

Albert Neuburger 1930 yılında yapmış olduğu çalışmalarında arap zımkı, gergedan kanı, incir sütü ve yumurtanın bağlayıcılar ile kullanılan ilk organik katkı maddeleri olduğunu belirtmiştir. Albümin, keratin, kazeinin ise Mısır'da yaygın olarak kullanılan organik yapıştırıcılar olduğu bilinmektedir. Erken dönemlerde kullanılan kireç harçlarında özellikle sıvaların mukavemetlerini artırmak için bitkisel lifler, hayvan kıl ve tüyleri kullanılmıştır. Örneğin İstanbul'daki Justinian kilisesinin yapımı sırasında duvar sıvası karışımına karaağaç kabuğu ve sıcak arpa suyu katılmış olduğu bilinmektedir [2].

Patara Hurmalık Hamamından alınan harç örneklerinde, olası organik katkıların varlığına yönelik yapılan mikroskobik çalışmalar sonucunda bazı numunelerde, yapı içerisinde bazı lokal bölgelerde deniz kabuğu, odun kömürü, bitkisel lifler gibi yapılara rastlanmıştır. Ancak bu tür malzemelerin üretimde kullanılan ham maddeler içerisinde safsızlık olarak bulunma olasılığı yüksek olduğundan, bu tür malzemelerin harç ve sıva üretiminde bilinçli olarak kullanıldığı hakkında kesin bir yargıda bulunmak oldukça zordur.

## KAYNAKLAR

- [1] Güleç, A., *Bazı tarihi anıt harç ve sıvalarının incelenmesi*, Doktora Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 1992.
- [2] Satongar, Ş., *İstanbul Şehir Surları Horasan Harçları Üzerine Bir Araştırma*, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 1994.
- [3] Cowper, A.D., *Lime and Lime Mortars*, Donhead, London, 1998.
- [4] Vitruvius, *Mimarlık Üzerine On Kitap*, Şevki Vanlı mimarlık vakfı yayınları, 1990.
- [5] Alvarez, J.I., Navarro, I., Garsia Casado, P.J. , “Thermal, Mineralogical and Chemical Studies of the Mortars Used in the Cathedral of Pamplona (Spain)” *Thermochimica Acta* 365 177-187, 2000.
- [6] Moropoulou, A., Bakolas, A., Anagnostopoulou, S., “Composite Materials in Ancient Structures” *Cement&Concrete Composites* 27295-300 2005.
- [7] Elsen, J., Brutsaert, A., Deckers, M., Brulet, R., “Microscopical Study of Ancient Mortars from Tournai (Belgium)” *Materials Characterization*, **53**, 289-294, 2004.
- [8] Bruno,P., Calabrese, D., Di Pierro, M., Genga, A., Laganara, C., Manigrassi, D.A.P., Traini, A., Ubbriaco,P., “Chemical-Physical and Mineralogical Investigation on Ancient Mortars from the Archaeological Site of Monte Sannace (Bari-Southern Italy)” *Thermochimica Acta*, **418** 131-141, 2004.
- [9] Zamba, I.C., Stamatakis, M.G., Cooper, F.A., Themelis, P.G., Zambas, C.G. , “Characterization of Mortars Used for the Construction of Saithidai Heron Podium (1 st century AD) in Ancient Messene, Peloponnesus, Greece” *Materials Characterization*, 2007.
- [10] Pavia, S., Caro, S., “An Investigation of Roman Mortars Technology Through the Petrographic Analysis of Archaeological Material” *Construction and Building Materials*, 2007.

- [11] Böke, H., Akkurt, S., İpekoğlu, B., Uğurlu, E., “Characteristic of Brick Used as Aggregates in Historic Brick-Lime Mortars and Plasters” *Cement and Concrete Research*, **36**, 1115-1122, 2006.
- [12] Maravelaki-Kalaitzaki, P., Bakolas, A., Moropoulou, A., “Physico-Chemical Study of Cretan Ancient Mortars” *Cement and Concrete Research*, **33**, 651-661, 2003.
- [13] Velosa, A.L., Coroado, J., Veiga, M.R., Rocha, F., “Characterization of Roman Mortars from Conimbriga with Respect to Their Repair” *Materials Characterization*, 2007.
- [14] Bultrini, G., Fragala, I., Ingo, G.M., Lanza, G. , “Minero-Petrographic, Thermal and Microchemical Investigation of Historical Mortars Used in Catania (Sicily) During the XVII Century A.D.” *Applied Physics*, **A83**, 529-536 2006.
- [15] Lawrence, R.M.H., Mays, T.J., Walker, P., Ayala, D.D’., “Determination of Carbonation Profiles in Non-hydraulic Lime Mortars Using Thermogravimetric Analysis” *Thermochimica Acta* 444 179-189, 2006.
- [16] Aslan Özkaya, Ö., Böke, H., “Properties of Roman Bricks and Mortars Used in Serapis Temple in The City of Pergamon” *Materials Characterization*, **60**, 995-1000, 2009.
- [17] Elsen, J., Brutsaert, A., Deckers, M., Brulet, R., “Microscopical Study of Ancient Mortars from Tournai(Belgium)” *Materials Characterization* 53 289-294, 2004.
- [18] Genestar, C., Pons, C., Mas, A. , “Analytical Characterization of Ancient Mortars from the Archaeological Roman City of Pollentia (Balearic Islands, Spain)” *Analytica Chimica Acta*, **557**, 373-379, 2006.
- [19] Al-Bashaireh, K.S., *Chronology and Technological Production Styles of Nabatean and Roman Plasters and Mortars at Petra (Jordan)*, Doktora Tezi, Arizona Üniversitesi, 2008.
- [20] Küçükılıç, H., *Kültür varlıklarının onarımlarında kullanılan hidrolik kireç harçlarının özellikleri ve Kapadokya kaya oyma kiliselerinin konsolidasyonunda hidrolik kireç uygulamaları*, Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 2002.

- [21] Aslan Özkaya, Ö., *Properties of Roman Bricks and Mortars Used in Serapis Temple in Bergama*, Yüksek Lisans Tezi, İzmir Yüksek Teknoloji Enstitüsü, İzmir, 2005.
- [22] [http://tr.wikipedia.org/wiki/Kirec\\_Harc](http://tr.wikipedia.org/wiki/Kirec_Harc)
- [23] Böke, H., Akkurt, S. ve İpekoğlu, B., “Tarihi Yapılarda Kullanılan Horasan harcı ve Sıvalarının Özellikleri” 2004.
- [24] Pusat, S.E., *Tarihi yapıların onarımında kullanılacak harç üretimi*, Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 2002.
- [25] Alanyalı Soykal, F., Şen, D., “Patara Hurmalık Hamamı Frigidariumu ve Seramiklerinin Stratigrafik Olarak Değerlendirilmesi”, *IV. Uluslar arası Katılımlı Seramik, Cam, Emaye, Sır ve Boya Semineri Bildiriler Kitabı*, 412-430, 2007.