

**PORTLAND ÇİMENTOSUNUN ZAMANA BAĞLI
ZETA POTANSİYEL DEĞİŞİMİ VE PRİZLENME
DAVRANIŞI ARASINDAKİ İLİŞKİNİN
İRDELENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Cihad Ataman ÖZER

DANIŞMAN

Doç. Dr. Bahri ERSOY

SERAMİK MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

MAYIS 2009

AFYON KOCATEPE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**PORTLAND ÇİMENTOSUNUN ZAMANA BAĞLI
ZETA POTANSİYEL DEĞİŞİMİ VE PRİZLENME
DAVRANIŞI ARASINDAKİ İLİŞKİNİN İRDELENMESİ**

Cihad Ataman ÖZER

DANIŞMAN

Doç. Dr. Bahri ERSOY

SERAMİK MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

MAYIS 2009

ONAY SAYFASI

Doç. Dr. Bahri ERSOY danışmanlığında,
Cihad Ataman ÖZER tarafından
Portland Çimentosunun Zamana Bağlı Zeta Potansiyel Değişimi ve Prizlenme
Davranışı Arasındaki İlişkinin İrdelenmesi

Başlıklı bu çalışma, lisansüstü eğitim ve öğretim yönetmeliğinin
ilgili maddeleri uyarınca
03/06/2009
tarihinde aşağıdaki jüri tarafından
Seramik Mühendisliği Anabilim Dalında
Yüksek Lisans tezi olarak oy birliği ile kabul edilmiştir.

Ünvanı, Adı, SOYADI

İmza

Başkan Prof. Dr. Ö. Faruk EMRULLAHOĞLU

Üye Doç. Dr. Bahri ERSOY

Üye Doç. Dr. Asım OLGUN

Afyon Kocatepe Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun
...../...../..... tarih ve
..... sayılı kararıyla onaylanmıştır.

Doç. Dr. Zehra BOZTEPE
Enstitü Müdürü

İÇİNDEKİLER

ÖZET	iv
ABSTRACT	v
TEŞEKKÜR	vi
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	vii
ŞEKİLLER DİZİNİ	ix
RESİMLER DİZİNİ	xii
ÇİZELGELER DİZİNİ	xiii
1.GİRİŞ	1
2. GENEL BİLGİLER	6
2.1 Çimentonun Tanımı ve Çeşitleri	6
2.2 Mekanik ve Fiziksel Özellikler	9
2.3 Kimyasal Özellikler	10
2.4 Çimento Oluşturan Oksitler ve Ana Bileşenleri	11
2.4.1 Alit Fazı (Trikalsiyum silikat, C ₃ S)	12
2.4.2 Belit (Dikalsiyum silikat, C ₂ S)	12
2.4.3 Selit (Trikalsiyum alüminat,C ₃ A)	12
2.4.4 Ferrit (Tetrakalsiyum alümina ferrit, C ₄ AF)	13
2.5 Çimento Hammaddeleri	13
2.5.1 Kalker	13
2.5.2 Kil	14
2.5.3 Marn	14
2.6. Çimento Üretimi Akım Şeması	15
2.7 Çimento Modülleri	16
2.8 Çimentonun Hidratasyonu ve Prizlenme	17
2.8.1 Portland Çimentosunun Hidratasyonu ve Hidratasyonda Etkili Olan Faktörler	17
2.8.2 Kalsiyum Silikatlerin Hidratasyonu	19
2.8.3 Trikalsiyum Alüminatın Hidratasyonu	23

2.8.4 Tetrakalsiyum Alüminaferritin Hidratasyonu	26
2.8.5 Hidratasyon Mekanizması ve Teorileri	27
2.8.5.1 Durgun Periyot Öncesi (İlk Dakikalar)	29
2.8.5.2 Durgun Periyot (İlk Birkaç Saat)	29
2.8.5.3 Hızlanma Aşaması (Karıştırıldıktan 3-12 Saat Sonra)	30
2.8.5.4 Hızlanma Sonrası Periyot	30
2.8.6 Hidratasyon Isısı	32
2.8.7 Çimentonun Prizlenmesi	32
2.9 Zeta Potansiyel	34
2.9.1 Elektriksel Çift Tabaka Yapısı	37
2.9.2 Potansiyel Tayin Edici İyonlar, PTİ (Potential Determining Ions, PDI)	39
2.9.3 Etkisiz (Indifferent) İyonlar	39
2.9.4 Spesifik Olarak Adsorplanmış İyonlar	40
3. MATERYAL ve METOD	41
3.1 Deneyde Kullanılan Malzemeler	41
3.2 Yoğunluk Tayini	41
3.3 Özgül Yüzey Alanı (Blaine)	42
3.4 Hacim Genleşmesi Tayini	43
3.5 Vicat Testi	43
3.6 Zamana Bağlı Zeta Potansiyel Ölçümü	44
3.7 PH Profili (Zamana Göre pH Değişimi)	46
3.8 Zamana Bağlı Olarak Çimento'dan Çözeltiye Geçen İyonların Analizi	46
3.9 X- Işınları Kırınımı (XRD) ile Mineralojik Analizi	47
3.10 Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ve Elementer Analiz (EDX)	48
4. BULGULAR ve TARTIŞMA	49
4.1 Saf su, Çeşme Suyu ve Tuzlu Su (NaCl,CaCl ₂) ile Hazırlanan Çimento Pastasının Vicat Analizi Sonuçları	49
4.2 Saf Su, Çeşme Suyu ve Tuzlu Su (NaCl,CaCl ₂) İçerisinde Hazırlanan Çimento Süspansiyonun Zamana Bağlı pH Değişimi	52
4.3 Saf Su, Çeşme Suyu ve Tuzlu Su (NaCl,CaCl ₂) İçerisinde Çimentonun Zamana Bağlı Zeta Potansiyel (ZP) Değişimi	56

4.4 Zamana Bağlı Zeta Potansiyel Değişimleri ve Priz Başı/Priz Sonu Süreleri Arasındaki İlişki	60
4.5 Zamana Bağlı Olarak Çimento'dan Çözeltiye Geçen İyonların (ICP) Analizi	61
4.6 Saf Su, Çeşme Suyu ve Tuzlu Su (NaCl, CaCl ₂) İçerisinde Hidrate Olan Çimentonun X- Işınları Kırınımı (XRD) ile Mineralojik Analizi	62
4.7 Saf Su, Çeşme Suyu ve Tuzlu Su (NaCl,CaCl ₂) İçerisinde Hidrate Olan Çimentonun Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) İle Çekilen İkincil Elektron Görüntüleri ve EDX ile Elementer Analiz	65
4.7.1 SEM Görüntüleri	65
4.7.2 EDX ile Elementer Analiz	76
5. SONUÇLAR	81
EKLER	
Kaynaklar	83
Özgeçmiş	88
Ekler	89

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

PORTLAND ÇİMENTOSUNUN ZAMANA BAĞLI ZETA POTANSİYEL DEĞİŞİMİ VE PRİZLENME DAVRANIŞI ARASINDAKİ İLİŞKİNİN İRDELENMESİ

Cihad Ataman ÖZER

Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü
Seramik Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. Bahri ERSOY

Bu çalışmada, portland çimentosunun zamana bağlı zeta potansiyel ölçümleri saf su, çeşme suyu, 5×10^{-3} M NaCl ve 5×10^{-3} M CaCl₂ içerisinde yapılmış ve aynı ortamlarda vicat testleri yapılarak, prizlenme davranışı (özellikle vicat testiyle elde edilen priz başı süresi) ile zamana bağlı ZP değişimi arasındaki ilişki incelenmiştir. Yine çimentodan zamana bağlı olarak çözeltiliye geçen iyonlar ve iyon miktarları tespit edilmiş ve değişik ortamlarda hazırlanan çimento pastasının X-ışınları kırınımı ile mineralojik analizi yapılmış ve Taramalı Elektron Mikroskobu ile ikincil elektron görüntüleri çekilmiştir. Bu çalışmadan elde edilen en önemli sonuç şudur: çimentonun zamana bağlı ZP değişiminin prizlenme davranışı (özellikle priz başı süreleri) ile ilişkili olduğu ve yahut ZP'deki ani ve ciddi değişimlerin priz başı ve sonu sürelerine işaret ettiği yargısı (Nagele, 1986; Nagele and Schneider, 1989) her zaman geçerli değildir.

2009, 96 Sayfa

Anahtar Kelime: Portland Çimentosu, Prizlenme, Zeta Potansiyel, pH, Tuzlar

ABSTRACT

Ms. Sc. Thesis

INVESTIGATION THE RELATIONSHIP BETWEEN THE VARIATION IN THE ZETA POTENTIAL OF PORTLAND CEMENT DEPENDING ON TIME AND ITS SETTING BEHAVIOR

Cihad Ataman ÖZER

Afyon Kocatepe University
Institute for the Natural and Applied Sciences
Ceramic Engineering

Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Bahri ERSOY

In this work, the ZP measurements of portland cement in the presence of tap water, pure water, 5×10^{-3} M NaCl and 5×10^{-3} M CaCl₂, as separately, as a function of time and the vicat tests of the portland cement pastes which were prepared at the same conditions were carried out. Consequently, the relationship between the setting behavior (especially the beginning of the setting) of the cement and its ZP variation depending on time were investigated. In addition, in each medium the ions released from the cement into the solution given above depending on time were analyzed and SEM and XRD analysis were performed on the samples which were obtained after the vicat tests. The most important result obtained from this study is that; the comments stated by Nagele and co-workers (Nagele, 1986; Nagele and Schneider 1989) is not operate always that is sudden changes in the ZP curve of cement depending on time indicates the first or end of setting of cement.

2009, 96 Pages

Keywords: Portland cement, Setting, Zeta Potential, pH, Salts

TEŞEKKÜR

Tez çalışması boyunca danışmanlığımı yürüten, derin bilgi birikimi ve tecrübesiyle bizleri yönlendiren ve her türlü desteği veren değerli hocam Doç. Dr. Bahri Ersoy'a çok teşekkür ediyorum. Bölümdeki çalışma şartları açısından destek olan Seramik Mühendisliği ABD Başkanı değerli hocam Prof. Dr. Ö. Faruk Emrulloğlu'na ve Malzeme Bilimi ve Mühendisliği'ne ait çimento laboratuvarında, çalışma esnasında bizlere yardımcı olan değerli hocam Yrd. Doç. Dr. Taner Kavas'a, Dumlupınar Üniversitesinde gerçekleştirilen ICP analizleri için Doç. Dr. Asım Olgun ve laboratuvar çalışmalarında hep desteğini yanımda hissettiğim değerli arkadaşım Seramik Mühendisi Mustafa Ersin Akbulut'a ve ayrıca Anadolu Üniversitesinde zeta potansiyel ölçümlerini gerçekleştiren Dr. Sedef Dikmen'e çok teşekkür ediyorum.

Tez çalışmam süresince bana her bakımdan yardımcı olan ve moral desteğini hiç yanımdan eksik etmeyen sevgili eşim Ayşe Özer ve sabırla beni bekleyen oğlum Ahmet Efe Özer'e çok teşekkür ediyorum.

Cihad Ataman ÖZER

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

1.Simgeler

A	Al ₂ O ₃
a	Partikül çapı
C	CaO
d	Numunenin yoğunluğu
dk	Dakika
E	Elektriksel alan
e	Porozite
f (κa)	Düzeltilme faktörü
H	H ₂ O
nm	Nanometre
κ	Debye-Huckel parametresi
rpm	Dakikadaki devir sayısı
S	SiO ₂
Ŝ	SO ₄
T	Sıcaklık
U	Mobilite
V	Bulk hacmi
v	Hız
ε _o	Boşluğun geçirgenliği
ε _r	Ortamin statik dielektrik sabiti
η	Ortamin viskozitesi
µm	Mikron
Ψ _o	Yüzey potansiyeli
Ψ _D	Elektrik yükü
Ψ _d	Stern tabakadaki potansiyel
Ψ _K	Elektriksel potansiyel
ξ	Zeta potansiyel

2. Kısaltmalar

AFm	Alümina ferrit oksit mono-sülfat ($3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaSO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$)
Aft	Alümina ferrit oksit trisülfat (Ettringite: $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$)
AM	Alümina modülü
C-H	Kalsiyum hidrat ($\text{CaO} \cdot \text{H}_2\text{O}$)
C-S-H	Kalsiyum silika hidrat (Tobermorit)
C-A-Ŝ-H	Kalsiyum sülfö alümina hidrat
$\text{Ca}(\text{OH})_2$	Portlandite
C_2S	Dikalsiyum silikat ($2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$)
C_3S	Trikalsiyum silikat ($3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$)
C_3A	Trikalsiyum alüminat ($3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$)
C_4AF	Tetrakalsiyum alümina ferrit ($4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$)
$\text{C}_6\text{AŜ}_3\text{H}_{32}$	Ettringite
$\text{C}_4\text{AŜH}_{12}$	Alümina ferrit oksit mono-sülfat
EÇT	Elektriksel çift tabaka
EDX	Enerji-dağıtıcı X-ışını spektrometresi
HM	Hidrolik modülü
KDF	Kireç doygunluk faktörü
PTİ	Potansiyel tayin edici iyonlar
SEM	Taramalı elektron mikroskop
SM	Silika modülü
SYN	Sıfır yük noktası
ZP	Zeta potansiyel
XRD	X-ışınları kırınımı

ŞEKİLLER DİZİNİ

	Sayfa No
Şekil 2.1 Çimento üretim akım şeması	15
Şekil 2.2 Bir çimento tanesi etrafında mikro yapının gelişimi	19
Şekil 2.3 Portland çimentonun hidrasyon kinetiği (oda sıcaklığında pastanın hidrasyon) (a) Klinker fazlarının tükenmesi, (b) Hidratların oluşumu	31
Şekil 2.4 Su' daki bir mineral tanesinin elektriksel çift tabaka yapısı ve zeta potansiyeli	35
Şekil 2.5 Mikroelektroforesis hücresi	37
Şekil 2.6 Sterne göre çift tabaka yapısı	38
Şekil 4.1 Çeşme suyu ile hazırlanan çimento pastasının vicat testi sonucu	49
Şekil 4.2 Saf su ile hazırlanan çimento pastasının vicat testi sonucu	50
Şekil 4.3 5×10^{-3} M NaCl ile hazırlanan çimento pastasının vicat testi sonucu	50
Şekil 4.4 5×10^{-3} M CaCl_2 ile hazırlanan çimento pastasının vicat testi sonucu	51
Şekil 4.5 Saf su, çeşme suyu ve tuzlu su (5×10^{-3} M NaCl, 5×10^{-3} M CaCl_2) ile hazırlanan çimento pastasının vicat test sonuçları.	52
Şekil 4.6 Çeşme suyu ile hazırlanan çimento süspansiyonun zamana bağlı pH profili [0.1 g çimento/ 100 mL sıvı; İlk pH: 7.82; 1440 dk'daki pH: 10.27]	53
Şekil 4.7 Saf su ile hazırlanan çimento süspansiyonun zamana bağlı pH profili [0.1 g çimento/ 100 mL sıvı; İlk pH: 7.40; 1440 dk'daki pH: 10.31]	53
Şekil 4.8 5×10^{-3} M NaCl ile hazırlanan çimento süspansiyonun zamana bağlı pH profili [0.1 g çimento/ 100 mL sıvı; İlk pH: 8.26; 1440 dk'daki pH: 11.28]	54
Şekil 4.9 5×10^{-3} M CaCl_2 ile hazırlanan çimento süspansiyonun zamana bağlı pH profili [0.1 g çimento/ 100 mL sıvı; İlk pH: 7.67; 1440 dk'daki pH: 11.25]	55
Şekil 4.10 %50 izopropil alkol, %50 saf su ile hazırlanan çimento süspansiyonun zamana bağlı pH profili [0.1 g çimento/ 100 mL sıvı; İlk pH: 8.73; 1440 dk'daki pH: 8,80]	55

Şekil 4.11 Saf su, çeşme suyu ve tuzlu su (NaCl,CaCl ₂) ile hazırlanan çimento süspansiyonun zamana bağlı pH profili	56
Şekil 4.12 Çimentonun çeşme suyu içerisinde zamana bağlı zeta potansiyel değişimi (Vicat testine göre Priz Başı: 190 dk, Priz Sonu: 410 dk)	57
Şekil 4.13 Çimentonun saf su içerisinde zamana bağlı zeta potansiyel değişimi (Vicat testine göre Priz Başı: 250 dk, Priz Sonu: 430 dk)	57
Şekil 4.14 Çimentonun 5x10 ⁻³ M NaCl içerisinde zamana bağlı zeta potansiyel değişimi (Vicat testine göre Priz Başı: 160 dk, Priz Sonu: 330 dk)	58
Şekil 4.15 Çimentonun 5x10 ⁻³ M CaCl ₂ içerisinde zamana bağlı zeta potansiyel değişimi (Vicat testine göre Priz Başı: 140 dk, Priz Sonu: 300 dk)	59
Şekil 4.16 Çimentonun saf su, çeşme suyu ve tuzlu su (NaCl,CaCl ₂) içerisinde zamana bağlı zeta potansiyel değişimi	60
Şekil 4.17 Saf su içerisinde hidrate olan çimentonun XRD ile mineralojik analizi	62
Şekil 4.18 Çeşme suyu içerisinde hidrate olan çimentonun XRD ile mineralojik analizi	63
Şekil 4.19 5x10 ⁻³ M NaCl içerisinde hidrate olan çimentonun XRD ile mineralojik analizi	63
Şekil 4.20 5x10 ⁻³ M CaCl ₂ içerisinde hidrate olan çimentonun XRD ile mineralojik analizi	64
Şekil 4.21 Saf su, çeşme suyu ve tuzlu su (NaCl,CaCl ₂) içerisinde hidrate olan çimentonun XRD ile mineralojik analizi (1: Portlandite, 2:Ettringite, 3:Alite, 4: Belite)	65
Şekil 4.22 Çeşme suyu içerisinde hidrate olan çimento pastasının SEM Görüntüsü (S/Ç = 0.34, 23 °C’de 410 dakika hidrate olmuş) [(a), (b), (c), (d), (e) 500X, 1400X, 10000X]	66
Şekil 4.23 Saf su içerisinde hidrate olan çimento pastasının SEM Görüntüsü (S/Ç = 0.34, 23 °C’de 430 dakika hidrate olmuş) [(a), (b), (c), (d), 500X, 1400X, 10000X]	69

Şekil 4.24 5×10^{-3} M NaCl içerisinde hidrate olan çimento pastasının SEM Görüntüsü (S/Ç = 0.34, 23°C 'de 330 dakika hidrate olmuş) [(a), (b), (c), 500X, 1400X, 10000X]	71
Şekil 4.25 5×10^{-3} M CaCl_2 içerisinde hidrate olan çimento pastasının SEM Görüntüsü (S/Ç = 0.34, 23°C 'de 300 dakika hidrate olmuş) [(a), (b), (c), (d), (e), 500X, 1400X, 5000X, 10000X]	73
Şekil 4.26 Çeşme suyu (a), Saf su (b), NaCl (c) ve CaCl_2 (d) ile hazırlanan çimento pastasının 1000 KX küçültmeli SEM fotoğrafının bir arada gösterimi	76
Şekil 4.27 Çeşme suyu içerisinde hidrate olan çimento pastasının EDX elementer analizi	77
Şekil 4.28 Saf su içerisinde hidrate olan çimento pastasının EDX elementer analizi	78
Şekil 4.29 5×10^{-3} M NaCl içerisinde hidrate olan çimento pastasının EDX elementer analizi	79
Şekil 4.30 5×10^{-3} M CaCl_2 içerisinde hidrate olan çimento pastasının EDX elementer analizi	80

RESİMLER DİZİNİ

	Sayfa No
Resim 2.1 Çimento pastasında oluşan C-S-H'nin model yapısı (a) ve çimento süspansiyon içerisindeki kalsiyum konsantrasyonuna bağlı olarak meydana gelen fazlar, bu fazların Ca/Si mol değişimleri (b).	20
Resim 2.2 Literatürden alınan Kalsiyum silikat hidratların farklı SEM görüntüsü	23
Resim 2.3 Ettringite kristalinin farklı büyütmelelerdeki görünümü	25
Resim 2.4 Beton harcı içerisindeki çimento pastasının ve hidrate çimento fazlarının sembolik resmi ve SEM fotoğrafı	27
Resim 3.1 Blaine cihazı	42
Resim 3.2 Le'Chatalier halkası	43
Resim 3.3 Matest marka otomatik vicat cihazı ve test öncesi çimento pastası	44
Resim 3.4 Malvern marka Zetasizer ZS90 model Zetametre	45
Resim 3.5 Deneyleerde kullanılan PH metre ve manyetik karıştırıcı	46
Resim 3.6 Perkin Elmer marka ve ICP OES 4300 model cihaz	47

ÇİZELGELER DİZİNİ

	Sayfa No
Çizelge 2.1 Genel çimento tipleri ve bileşenleri	9
Çizelge 2.2 Gerekli mekanik ve fiziksel özellikler için karakteristik değerler	10
Çizelge 2.3 Gerekli kimyasal özellikler için karakteristik değerler	10
Çizelge 2.4 Portland çimentosunu oluşturan oksitler ve miktarları	11
Çizelge 2.5 Çimentonun ana bileşenleri	12
Çizelge 2.6 Çimentonun ana bileşenlerinin özellikleri	13
Çizelge 2.7 C ₃ S fazının hidratasyon mekanizması teorileri	28
Çizelge 2.8 Çimento ana bileşenlerinin hidratasyon ısıları	32
Çizelge 3.1 Afyon Set CEM I PÇ 42,5 tipi portland çimentosunun kimyasal analizi (%)	41
Çizelge 3.2 Kullanılan çeşme suyunun kimyasal analiz sonuçları (mg/l)	41
Çizelge 4.1 Çimentodan zamana bağlı olarak çözeltiliye geçen iyonlar ve iyon miktarları (mg/l)	61

1.GİRİŞ

Çimento, toz halinde su ile reaksiyona girerek sertleşen (hidrolik) anorganik bir bağlayıcıdır. Çimentoyu oluşturan klinker bileşikleri kimyasal potansiyel olarak aktif durumdadır. Bunlar su ile kolaylıkla reaksiyona girerek çözünür. Daha sonra çözültide hidroliz reaksiyonları meydana gelir. Çimento ve su arasında gerçekleşen bu reaksiyonlara “hidratasyon reaksiyonları” denir. Portland çimentosunun hidratasyonu bireysel klinker mineralleri (C_3S , C_2S , C_3A ve C_4AF), kalsiyum sülfat ve su arasında değişik hızlarda eş zamanlı ve başarılı bir şekilde ilerleyen ve birbirini etkileyen bir dizi reaksiyondan oluşur. Hidratasyon olayının gelişerek belirli bir dereceye ulaşması sonunda çimento plastiklik özelliğinde önemli bir azalma ve viskozitesinde belirli bir artış görülür. Bu olay prizlenme başlaması olarak adlandırılır. Hamurun plastikliğini tamamen kaybetmesi ile katılaşmasının başlamış olduğu an da prizlenme bitişini olarak tanımlanır (Yalçın ve Gürü, 2000). Bu ifadelerden de anlaşıldığı üzere çimentonun prizlenme davranışı hidratasyon mekanizması veya mekanizmalarının tabii bir sonucudur. Dolayısıyla hidratasyon mekanizmalarının izahı demek aynı zamanda prizlenme davranışının da izahı demektir.

Bilindiği üzere çimentonun prizlenme davranışı veya hidratasyon mekanizmasının bilinmesi ve ayrıca bu sırada çimento pastasının dispersiyon şartlarının ve dolayısıyla akışkanlık davranışının belirlenmesi, çimento için kullanılacak olan özel katkıların (priz geciktirici, priz hızlandırıcı vb.) tipinin ve miktarının belirlenmesi bakımından da büyük önem taşımaktadır. Klinker minerallerinin ve dolayısıyla çimentonun hidratasyon mekanizması çok karmaşık fiziksel, kimyasal ve fizikokimyasal aşamaları içermektedir (Odler, 1998; Hewlett, 1998; Erdoğan, 2003). Bu karmaşıklığın açıklanması amacıyla (bir anlamda çimentoyu temsilen) C_3S fazı esas alınarak şu teoriler geliştirilmiştir (Odler, 1998): geçirimsiz hidrate tabaka teorisi (Impermeable hydrate layer theory), elektriksel çift tabaka (EÇT) teorisi (Electrical double layer theory), kalsiyum hidrat (C-H)'ların çekirdeklenmesi teorisi (Nucleation of C-H theory), kalsiyum silikat hidrat (C-S-H) çekirdeklenmesi teorisi (Nucleation of C-S-H theory).

Zeta (ξ) potansiyel, herhangi bir sıvı içerisinde bulunan bir mineral tanesinin en başta gelen ve en temel özelliklerinden biri olup, taneler arasındaki EÇT (Elektriksel Çift

Tabaka veya elektrostatik) itme kuvvetlerinin gücünü belirler (Çelik ve Ersoy, 2004). Zeta potansiyel, bir tanenin elektriksel çift tabakasından birini oluşturan difüze tabaka içerisinde bulunan kayma düzlemi üzerindeki potansiyelidir (detaylı bilgi Bölüm 2.7'de). Esasen su ile sürekli reaksiyona girip çözünmeyen kil, kuvars, alümina vb mineral tanelerinin EÇT yapısı ve zeta potansiyeli termodinamik bir denge içerisinde olup, genelde sabittir. Ancak çimento gibi su içerisinde bulunduğu sürekli suyla reaksiyona girip yeni hidrate mineral fazları oluşturan katı tanelerin etrafında oluşan EÇT yapısı ve dolayısıyla zeta potansiyeli zamana bağlı olarak sürekli değişmektedir.

Literatürden de bilindiği gibi çimento süspansiyonlarının hidratasyon mekanizmalarının (Nagele 1984, 1985, 1986, 1987, 1989, 1991; Chatterji and Kawamura, 1992; Terisse et al., 2001) çimento pastasının dispersiyon/koagülasyon şartlarının (Yang et al., 1997) ve viskozitesinin veya akışkanlık şartlarının (Daimon and Roy, 1979; Termkhajornkit and Nawa, 2004; Kong et al., 2006; Felekoğlu et al., 2006; Zhang et al., 2007; Zhang et al., 2008) izahatında zeta potansiyel verilerinden yararlanılmaktadır. Fakat yapılan literatür araştırmaları ve incelemeleri neticesinde gerek çimentonun, gerekse klinker fazlarının zeta potansiyel verilerinde çok ciddi farklılıklar vardır. Bu durum genelde zeta potansiyel ölçümü deneysel şartlarının farklı olmasından kaynaklanmakla beraber hemen hemen aynı deneysel şartlarda dahi farklılıklar söz konusu olmaktadır. Tabii şunu da mutlaka ifade etmek gerekir ki tüm katı-sıvı süspansiyonları için zeta potansiyel ölçümlerini etkileyen çok sayıda faktör vardır. Bunlar şunlardır; sıvı ortamın iyon tipi, miktarı, pH'sı, sıcaklığı, kullanılan katı/sıvı oranı, katının tane boyutu, kullanılan sıvının türü (saf su, çeşme suyu, alkol gibi), ZP ölçüm metodunun farklılığı, ZP ölçüm süresi ve hatta ZP ölçümünü yapan kişinin hassasiyeti. Çimentonun zeta potansiyel ile ilgili çalışmaları detaylı olarak aşağıda verilmiştir.

Çimentonun zamana bağlı zeta potansiyel ölçümlerinde pH'nın etkisi (Nagele, 1985; Nagele, 1986; Nagele and Schneider, 1989-a), katı konsantrasyonunun etkisi (Nagele, 1986; Nagele and Schneider, 1989-b), çeşitli inorganik /organik elektrolitlerin NaOH, KOH, HCl, NaCl, KCl, $K_4[Fe(CN)_6]$, Na_2SO_4 , Na_2HPO_4 , $C_{12}H_{25}SO_4Na$, $C_{12}H_{25}(CH_3)_3NCl$ etkisi (Nagele and Schneider, 1987; Nagele, 1989), ortam

sıcaklığının etkisi (Hodne and Saasen, 2000) irdelenmiştir. Ayrıca çeşitli organik dispersantların ve/veya süperplatisite özelliği veren çeşitli organik bileşiklerin ZP'e olan etkisi (Andersen and Roy, 1988; Uchikawa et al., 1997; Zhang et al., 2001; Yoshioka et al., 2002; Li et al., 2005; Huynh et al., 2006) detaylı olarak incelenmiştir. Bundan başka literatürde, kullanılan sıvı ortam çeşidinin (saf su, distile su, çeşme suyu, alkol, likör) çimentonun ZP değerine olan etkisiyle ilgili de birçok çalışma yapılmıştır (Diamond and Roy, 1979; Nagele, 1989; Yang et al., 1997; Zhang et al., 2007). Bu dört çalışmada da elektroforesis ZP ölçüm tekniği kullanılmıştır.

Daimond and Roy (1979) sülfonatlı naftalin formaldehid (sulfonated naphthalene formaldehedye) varlığında deiyonize suda ve %50 çeşme suyunda zamana bağlı (15, 45, 120 ve 1200 dakikalarda) CEM-1 portland çimentosunun zeta potansiyel değişimini incelemiş ve distile suda mutlak değer olarak daha yüksek zeta potansiyeller ölçülmüş ve zaman ilerledikçe mutlak değerce zeta potansiyelin düştüğü (yaklaşık %1.5 katkı oranında 15'inci dakikada -45 mV, 45. dakikada -35 mV) görülmüştür (not: bu çalışmada katı oranı verilmiyor ancak sulu süspansiyon halinde ölçüldüğü ifade edilmektedir).

Yang ve ark. (1997) ise zamana bağlı olmadan ancak su/alkol karışımında alkol (izopropil alkol) oranının artırılmasıyla çimentonun ZP değişimini irdelemiş ve sıfır alkol oranında (tamamen deiyonize su) ZP -5 mV iken, alkol oranı arttıkça ZP'in düştüğü ve % 20 oranında -1.9 ve 80 oranında -0.2 mV olduğu, bundan sonraki artışlarda ise ZP'in pozitifte döndüğü %95 alkolde 11.4 ve %99.9 alkol oranında ise 20.5 mV olduğu belirlenmiştir (not: katı oranı çok çok düşük olduğu ifade edilmektedir).

Zhang ve ark.(2007)'nin çalışmasında ise su-azaltıcı katkı (water-reducer agent) olarak nişasta sülfonat (starch sulfonate)'ın ZP üzerine etkisinde 0 (sıfır) katkı oranında likör (liquor) (bir çeşit alkol) içerisinde yaklaşık +15 mV ölçülen ZP, çok az miktar (1 g/l kons.) katkı ile negatife dönüştüğü belirlenmiştir. Nagele (1989) 15-360 dakika aralığında herhangi bir iyonik şiddet ayarlaması yapmaksızın distile su, çeşme suyu ve

deiyonize su içerisinde ve 100 mg/l katı konsantrasyonunda portland çimentosunun zamana bağlı ZP değişimini detaylı olarak incelemiş olup, distile su ile deiyonize suda tüm zaman diliminde negatif ZP değerleri elde edilmişken çeşme suyunda 30 dakikaya kadar pozitif (yaklaşık +8 mV) ama bundan sonra negatif (yaklaşık -5 mV) bir ZP değerinde hemen hemen sabit şekilde kaldığı tespit edilmiştir. Yine Nagele ve Schneider (1989) normal portland çimentosunu deiyonize su ile 0.1 g/l ve 1000 g/l aralığında değişik katı konsantrasyonlarında süspansiyonlar hazırlayarak zamana bağlı (15,30,60,90 ve 120 dakika) ZP değişimini irdelemiş ve bütün katı/sıvı oranlarında ZP değerleri negatif olduğu belirlenmiş ve ayrıca 0.1 ve 1 g/l konsantrasyon oranlarında iki tane mutlak değerce minimum nokta oluşmuş diğer konsantrasyon oranlarında ise tek minimum nokta oluşmuştur. Yine bu makalede hem 0.01 g/l ve hem de 0.1 g/l katı (çimento) konsantrasyonunda yapılan zamana bağlı ZP ölçümleri ve bundan elde edilen ZP eğrileri incelendiğinde, her iki konsantrasyonda elde edilen ZP eğrilerinin farklılık gösterdiği görülmektedir. Yazarlar her iki eğride de görülen (mutlak değerce) minimum ZP'in elde edildiği sürelerden ki bunlar 0.1 g/l için yaklaşık 60'nci dakika ve 0.01 g/l için 120'nci dakikalardır, hemen sonra (mutlak değerce) görülen zeta potansiyeldeki artışın çimento pastasının priz başı sürelerini gösterdiğini ve bunu da yapmış oldukları vicat testleriyle kanıtladıklarını ifade etmektedirler.

Çimento'unun ZP'i üzerine tuzların etkisi konusunda literatürde fazla çalışmaya rastlanmamış olup, sadece yine Nagele ve Schneider (1987)'in bir çalışmasında 10^{-3} M NaCl ve aynı molaritede KCl ile zamana bağlı ZP ölçümleri yapılmıştır. Elde edilen sonuca göre NaCl içerisinde çimentonun pozitif ($\approx + 5$ mV) değer gösterdiği ve yaklaşık 90'nci dakikada sıfıra yakın bir ZP değerine eriştiği görülmüştür. KCl içerisinde ise negatif ZP (≈ -5 mV) ölçülmüş ve yine yaklaşık 90'nci dakikada sıfıra yakın bir ZP değerine geldiği görülmüştür. Buna göre de K^+ ve Na^+ iyonlarını ve potansiyel tayin eden iyonlar olarak ifade etmişlerdir. Yine bir başka çalışmada da Ca^{+2} iyonlarıyla H^+ ve OH^- ve SO_4^{-2} iyonlarının çimento için potansiyel tayin eden iyon oldukları belirlenmiştir (Nagele and Schneider, 1989; Zingg et al., 2008).

Bütün bu çalışmalardan da görüldüğü üzere ZP ölçümlerinde kullanılan ortamların farklılığı ciddi etkiye sahiptir. Pratikten de bilindiği gibi çimento harcı hazırlanırken çeşme suyu kullanılmaktadır ve bu bakımdan çeşme suyu içerisindeki analizlerin detaylı incelenmesi daha da önemli olmaktadır. Bu çalışmada portland çimentosunun saf su, çeşme suyu, 5×10^{-3} M NaCl ve 5×10^{-3} M CaCl₂ çözeltileri içerisinde vicat testleri yapılmış, buna paralel olarak aynı ortamda zamana bağlı zeta potansiyel ölçümleri gerçekleştirilmiş olup, kullanılan sıvının kalitesinin ve cinsinin çimentonun hidratasyonuna (prizlenmesine) etkisi ile zamana bağlı ZP değişimi arasındaki ilişki irdelenmiştir.

2. GENEL BİLGİLER

2.1 Çimentonun Tanımı ve Çeşitleri

Çimentonun sözlük anlamı bağlayıcı maddedir. Çimento, toz halinde su ile reaksiyona girerek sertleşen (hidrolik) anorganik bir bağlayıcıdır. Gün geçtikçe türleri artan çimentoların ilki portland çimentosudur. Değişik tip çimentoların farklı kullanım alanları vardır. Çimentonun ilkel maddeleri kalker (kireçtaşı) ve kildir. Kalkerli malzemeler olarak; kireçtaşı ve marn, killi malzemeler olarak bol silisli kil, şeyl, şist gibi hammadde kaynakları kullanılır. Çimento yapımında bu maddeler belirli oranlarda karıştırılır ve döner fırınlarda yüksek sıcaklıklarda pişirilir. Yüksek sıcaklıkta kalkerin ayrışması sonunda CaO, kilin ayrışması sonunda silis (SiO₂), alümina (Al₂O₃) ve demir oksit (Fe₂O₃) oluşur. Bu maddeler yüksek sıcaklıkta yine aralarında birleşerek çimentonun esas bileşenleri olan ve çimentoya bağlayıcı özelliğini kazandıran silikat ve alüminatları oluşturur (Yalçın ve Gürü, 2000; Erdoğan, 2003).

Klinkere çimentonun priz süresini düzenlemek için, az oranda (%3 - %6) alçı taşı (CaSO₄.2H₂O) eklenir. Alçı taşının çimentonun hızla priz yapmasını geciktirici rolü vardır. Alçı taşı olmaması halinde çimento çok hızlı sertleşeceğinden betonu rahatça yerine yerleştirme olanağı kalmaz. Katkılı portland çimentosu üretiminde ise, katkı olarak kullanılan hammadde bu aşamada klinkere katılır (Yalçın ve Gürü, 2000).

Yeni genel çimentolar TS EN 197-1'de "CEM çimentosu" olarak adlandırılır. Ayrıca bir klinker standardı olmadığı için klinkerde aranan özellikler de çimento standardının içine alınmıştır.

CEM Çimentosu

Hidrolik sertleşmesi öncelikle kalsiyum silikatların hidratasyonu sonucu meydana gelen ve içindeki reaktif CaO ve reaktif SiO₂ toplamının kütlece en az % 50 olması gereken çimentodur. Bileşimi portland çimentosu klinkeri, alçı ve çeşitli mineral katkılardan oluşabilir.

TS EN 197-1 standardı genel amaçlı çimentoları (CEM çimentoları) 5 ana tip içerisinde toplamaktadır:

CEM I: Bu grupta klinkerin sadece kalsiyum sülfat ve minör bileşen olarak ağırlıkça en fazla % 0-5 arası mineral katkı ile öğütülmesi sonucunda Portland Çimentosu elde edilir.

CEM II: Bu grupta mineral katkı miktarı % 6-35 arasındadır. Katkı türüne bağlı olarak bu gruptaki çimentolar Portland Cürüflu, Portland Puzolanlı gibi isimler de almaktadır.

CEM III: Bu grupta Yüksek Fırın Cürüflu Çimentolar bulunur. Katkı miktarı % 36-95 arasındadır.

CEM IV: Bu grupta Puzolanik Çimentolar yer alır. Bunlar da cüruf veya kalker katkı maddesi olarak kullanılmaz. Katkı madde oranı puzolan ve uçucu kül katkıları ile birlikte %11-55 arasında değişmektedir.

CEM V: Bu grupta Kompoze Çimentolar bulunur. Bunlara hem cüruf (%18-50) ve hem de puzolan ve uçucu kül (%18- 50) miktarı belirlenen sınırlar içerisinde değiştirilerek birlikte katılır, miktarları klinker oranı %20- 64 arasında kalacak şekilde ayarlanır.

Bu ana tipler çizelge 1.1' de gösterilen toplam 27 çimento tipini kapsamaktadır. Bunların haricinde gerek klinker üretimi sırasında, gerekse sonradan ilave edilen mineral katkıları sayesinde özel kullanım amaçlı olarak üretilmiş, TS EN 197-1 standardının kapsadığı 5 çeşit daha çimento bulunmaktadır (İnt. Kyn. 1; TS EN, 2002).

Sülfatlara Dayanıklı Çimentolar

Tetrakalsiyum alüminat miktarı sınırlanmış (max %5) olarak üretilen klinkerin kalsiyum sülfat ile birlikte öğütülmesi ile elde edilir.

Beyaz Portland Çimentosu

Özel nitelikli kil ile kireçtaşının birlikte pişirilmesiyle elde edilen beyaza yakın klinkerin bir miktar kalsiyum sülfat ile birlikte öğütülmesiyle elde edilir.

Harç Çimentosu

Dayanım gelişmesi için gerekli Portland Çimentosu Klinkeri içeren ince öğütülmüş hidrolik bağlayıcıdır. İlave bileşene ihtiyaç duyulmadan sadece kum ve su karıştırılarak duvar, sıva ve kaplama işlerinde kullanıma uygun harç yapımını sağlar.

Yüksek Fırın Cürufu Katkılı, Düşük Erken Dayanımlı Çimentolar

Sınırlandırılmış hidrasyon ısısına sahip, yüksek fırın cürufu katkı ve erken dayanımı düşük olan çimentodur.

Çok Düşük Hidrasyon Isılı Özel Çimentolar

Su ile karıştırıldığında hidrasyon reaksiyonları ve prosesler nedeniyle priz alan ve sertleşen bir hamur oluşturan, sertleşme sonrası suyun altında bile dayanımı ve kararlılığını koruyan ve geliştiren, genel çimentoların hidrasyon reaksiyonlarına sahip bir çimentodur (İnt. Kyn. 1; TS EN, 2002).

Çizelge 2.1 Genel çimento tipleri ve bileşenleri (İnt. Kyn. 2; TS EN, 2002).

Ana Tipler	Çimento Tipleri ve İşaretleri		Bileşim (kütlece % olarak)										Minör ilave Bileşen	
			Ana Bileşenler											
			Klinker	Yüksek Fırın Curufu	Silis dumanı	Puzolan		Uçucu Kül		Pişmiş Şist	Kalker			
K	S	D	Doğal P	Doğal Kalsine Edilmiş Q	Silissi V	Kalkersi W	T	L	LL					
CEM I	Portland Çimento	CEM I	95 - 100	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0 - 5
CEM II	Portland - Curufu Çimento	CEM II/A-S	80 - 94	6 - 20	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0 - 5
		CEM II/B-S	65 - 79	21 - 35	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0 - 5
	Portland - Silis Dumanlı Çimento	CEM II/A-D	90 - 94	-	6 - 10	-	-	-	-	-	-	-	-	0 - 5
		CEM II/A-P	80 - 94	-	-	6 - 20	-	-	-	-	-	-	-	0 - 5
	Portland - Puzolanlı Çimento	CEM II/B-P	65 - 79	-	-	21 - 35	-	-	-	-	-	-	-	0 - 5
		CEM II/A-Q	80 - 94	-	-	-	6 - 20	-	-	-	-	-	-	0 - 5
		CEM II/B-Q	65 - 79	-	-	-	21 - 35	-	-	-	-	-	-	0 - 5
	Portland - Uçucu Küllü Çimento	CEM II/A-V	80 - 94	-	-	-	-	6 - 20	-	-	-	-	-	0 - 5
		CEM II/B-V	65 - 79	-	-	-	-	21 - 35	-	-	-	-	-	0 - 5
		CEM II/A-W	80 - 94	-	-	-	-	-	6 - 20	-	-	-	-	0 - 5
		CEM II/B-W	65 - 79	-	-	-	-	-	21 - 35	-	-	-	-	0 - 5
	Portland - Pişmiş Şistli Çimento	CEM II/A-T	80 - 94	-	-	-	-	-	-	6 - 20	-	-	-	0 - 5
		CEM II/B-T	65 - 79	-	-	-	-	-	-	21 - 35	-	-	-	0 - 5
	Portland - Kalkerli Çimento	CEM II/A-L	80 - 94	-	-	-	-	-	-	-	6 - 20	-	-	0 - 5
		CEM II/B-L	65 - 79	-	-	-	-	-	-	-	21 - 35	-	-	0 - 5
		CEM II/A-LL	80 - 94	-	-	-	-	-	-	-	-	6 - 20	-	0 - 5
		CEM II/B-LL	65 - 79	-	-	-	-	-	-	-	-	-	21 - 35	0 - 5
	Portland - Kompoze Çimento	CEM II/A-M	80 - 94	←----- 6 - 20 -----→										0 - 5
CEM II/B-M		65 - 79	←----- 21 - 35 -----→										0 - 5	
CEM III	Yüksek Fırın Curufu Çimento	CEM III/A	35 - 64	36 - 65	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0 - 5
		CEM III/B	20 - 34	66 - 80	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0 - 5
		CEM III/C	5 - 19	81 - 95	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0 - 5
CEM IV	Puzolanik Çimento	CEM IV/A	65 - 89	-	←----- 11 - 35 -----→						-	-	-	0 - 5
		CEM IV/B	45 - 64	-	←----- 36 - 55 -----→						-	-	-	0 - 5
CEM V	Kompoze Çimento	CEM V/A	40 - 64	18 - 30	-	←----- 18 - 30 -----→				-	-	-	-	0 - 5
		CEM V/B	20 - 38	31 - 50	-	←----- 31 - 50 -----→				-	-	-	-	0 - 5

2.2 Mekanik ve Fiziksel Özellikler

TS EN 197-1 çimentoları için öngörülen mekanik ve fiziksel özellikler çizelge 2.2'de "karakteristik" değerler olarak gösterilmiştir. Ayrıca 1997'den önceki çimento standartların da yer alan tane inceliği ve priz bitiş süreleri ile ilgili sınırlamalar kalkmış bulunmaktadır. İlaveten, 32.5 ve 42.5 dayanım sınıflarında 28 günlük dayanımlar için üst sınır belirtilmektedir.

Çizelge 2.2 Gerekli mekanik ve fiziksel özellikler için karakteristik değerler (İnt. Kyn. 3).

Dayanım Sınıfı	Basınç Dayanımı (MPa)			Priz Başlama Süresi (dakika)	Genleşme (mm)
	Erken Dayanım		Standard dayanım		
	2 Günlük	7 Günlük	28 Günlük		
32.5 N	-	≥ 16.0	≥ 32.5	≤ 52.5	≥ 75
32.5 R	≥ 10.0	-			
42.5 N	≥ 10.0	-	≥ 42.5	≤ 62.5	≥ 60
42.5 R	≥ 20.0	-			
52.5 N	≥ 20.0	-	≥ 52.5	-	≥ 45
52.5 R	≥ 30.0	-			
	TS EN 196-1			TS EN 196-3	

Not: “N” normal erken dayanımı, “R” hızlı erken dayanımı ifade etmektedir.

2.3 Kimyasal Özellikler

TS EN 197-1 çimentoları için öngörülen kimyasal özellikler Çizelge 2.3’de “karakteristik” değerler olarak gösterilmiştir. Gene 1997’den önceki çimento standartlarında yer alan MgO kısıtlaması bu tabloda yer almamaktadır (Ancak klinker MgO içeriği için % 5 sınırı belirtilmiştir). Ayrıca CEM IV çimentolarının puzolanik özellik kriterini sağlamaları gerekmektedir.

Çizelge 2.3 Gerekli kimyasal özellikler için karakteristik değerler (İnt. Kyn. 3).

Özellik	Standard	Çimento Tipi	Dayanım Sınıfı	Özellikler
Kızdırma Kaybı	EN 196-2	CEM I CEM III	Hepsi İçin	≤ % 5.0
Çözünmeyen Kalıntı	EN 196-2	CEM I CEM III	Hepsi İçin	≤ % 5.0
Sülfat Miktarı (SO ₃ olarak) EN 196-2		CEM I CEM II CEM IV CEM V	32.5 N 32.5 R 42.5 N	≤ % 3.5
		CEM III	42.5 R 52.5N 52.5 R	≤ % 4.0
Klorür İçeriği	EN 196-21	Hepsi İçin	Hepsi İçin	≤ % 0.10
Puzolanik Özellik	EN 196-5	CEM VI	Hepsi İçin	Deneyi Sağlar

2.4 Çimentoyu Oluşturan Oksitler ve Ana Bileşenleri

Portland çimentosunu oluşturan oksitler ve yaklaşık miktarları Çizelge 2.4'deki gibidir.

Çizelge 2.4 Portland çimentosunu oluşturan oksitler ve miktarları
(Erdoğan, 2003 ve Özdemir, 2006).

Oksit	Sembol	Çimento Kimyasına Göre Sembolü	Miktarı (%)
Kireç	CaO	C	60-67
Silis	SiO ₂	S	17-25
Alümin	Al ₂ O ₃	A	3-8
Demir	Fe ₂ O ₃	F	0.5-6
Magnezi	MgO	M	0.1-4
Alkaliler	Na ₂ O + K ₂ O	N + K	0.2-1.3
Kükürt Anhidriti	SO ₃	Ŝ	1-3

Çizelge 2.4'de yer alan SO₃ dışındaki bütün oksitler çimento klinkerini oluşturan oksitlerdir. Klinkerin içerisinde SO₃ bulunmamaktadır. Çimentonun içerisinde de yer alan SO₃, çimento üretimi için klinkerin yanı sıra kullanılan alçıdan (CaSO₄ = CaO.SO₃) gelmektedir.

Klinkerde (ve portland çimentoda) yer alan oksitlerden CaO, hammadde karışımındaki kalkerden, SiO₂ ve Al₂O₃ ise, kilden elde edilmektedir. Hammaddelerin içerisinde bir miktar Fe₂O₃ bulunmaktadır. Bu dört oksit, çimentonun ana bileşenlerini oluşturan ana oksitlerdir.

Çimentonun yapısında yer alan ve Çizelge 2.4'de gösterilmiş olan MgO ve alkalilerin yararlı bir fonksiyonu yoktur. Bu oksitler kullanılan hammaddeler de yer alan oksitlerdir; fazla miktarlarda yer aldıkları takdirde çimento hamurunda ve betonda genişlemeye neden olarak zararlı etkileri olmaktadır (Erdoğan, 2003).

Ham karışımda bulunan oksitler, pişirme esnasında birbirine bağlanır ve klinkerin yapısını oluşturan ana bileşenler oluşur. Çizelge 2.5’de verilen dört ana bileşen çimentonun %90’ından fazlasını oluşturur.

Çizelge 2.5 Çimentonun ana bileşenleri (Erdoğan, 2003).

Ana Bileşen	Sembolü
Trikalsiyum silikat (3 CaO.SiO ₂)	C ₃ S
Dikalsiyum silikat (2 CaO.SiO ₂)	C ₂ S
Trikalsiyum alüminat (3 CaO.Al ₂ O ₃)	C ₃ A
Tetrakalsiyum alümina ferrit (4 CaO.Al ₂ O ₃ .Fe ₂ O ₃)	C ₄ AF

2.4.1 Alit (Trikalsiyum silikat, C₃S)

Çimentonun kalitesini belirler. Klinkerin ağırlıkça >%50’sini oluşturmaktadır. Klinkerin ağırlıkça %50–70, 150 µm kristal boyutu, hegzagonal kristal yapıdadır. Su ile hızlı reaksiyon ve geç dayanımın (28 gün) gelişmesinde etkilidir (Erdoğan, 2003; Kavas, 2005).

2.4.2 Belit (Dikalsiyum silikat, C₂S)

%15–45, 5–40 µm kristal boyutu, yuvarlatılmış ve pürüzsüz yapıdadır. PÇ klinkerinde en çok β polimorfu bulunur fakat az miktarda α, α’(iyi hidrasyon özelliği), γ (reaktifliği düşük) polimorfları da bulunur. Alitten daha az reaktiftir fakat geç mukavemete (>28 gün) etkisi vardır (Erdoğan, 2003; Kavas, 2005).

2.4.3 Selit (Trikalsiyum alüminat,C₃A)

Klinkerin %1–15 kadarını oluşturur. Küçük kristal boyutu 1–60 µm arasındadır. Su ile oldukça reaktiftir (Kavas, 2005).

2.4.4 Ferrit (Tetrakalsiyum alümina ferrit, C₄AF)

Klinkerin %0–18 kadarını oluşturur. Dallanmış, prizmatik ve iri yapılıdır. Su ile reaktifliği değişkendir. Çimentonun özelliklerine katkısı yoktur ancak kimyasallarla birlikte kullanıldığında mukavemeti artırıcı özelliği olduğu bulunmuştur (Erdoğan, 2003; Kavas, 2005).

Çizelge 2.6 Çimentonun ana bileşenlerinin özellikleri (Ün, 2007).

Bileşen	Hidratasyon Hızı	Bağlayıcılık Değeri	Hidratasyon Isısı	Kimyasal Dayanıklılık
C ₃ S	İlk hafta hızlı, sonra yavaş	Kuvvetli	Orta	Az
C ₂ S	İlk hafta yavaş, sonra sürekli artım	Kuvvetli	Az	İyi
C ₃ A	Ani (ilk dakika)	Zayıf	Çok	Kötü
C ₄ AF	Ani (ilk dakika)	Zayıf	Orta	İyi

2.5 Çimento Hammaddeleri

Çimento üretiminde esas olarak kalker, kil, veya marn kullanılmaktadır. Bunun yanında hammadde karışımının demir oksit miktarı yetersiz olduğunda, bunu telafi etmek gayesi ile demir cevheri veya pirit külü de hammadde karışımının bir bileşeni olarak kullanılmaktadır. Aynı şekilde, silisyum dioksit miktarı yetersiz kaldığında bunu karşılamak amacı ile yüksek silisli kum hammadde karışımının bir bileşeni olarak kullanılmaktadır.

2.5.1 Kalker

Kalker çimentonun en önemli ve yüzde olarak en yüksek miktarda kullanılan hammaddesidir. Bilindiği gibi çimentoyu oluşturan ana bileşenlerin (klinker minarelerinin) hepsi CaO'li bileşiklerdir. Kalkerler genellikle yüksek miktarda kalsit (CaCO₃) ve çok az miktarda kuvars (SiO₂) mineralini ihtiva ederler. Kalkerlerin sertliği

1.8-3.0 Mohs sertlik derecesi arasındadır. Yoğunlukları ise 2.6-2.8 g/cm³ değerleri arasında değişir (Duda, 1976).

Bazı kalkerler kalsit yerine CaCO₃'ın değişik kristal yapısındaki şekli olan aragonit mineralini ihtiva eder. Kalsit minerali hegzagonal yapısındadır ve yoğunluğu 2.7 g/cm³ dür. Aragonit minerali ise rombik kristal yapısındadır ve yoğunluğu 2.95 g/cm³ dür (Duda, 1976).

2.5.2 Kil

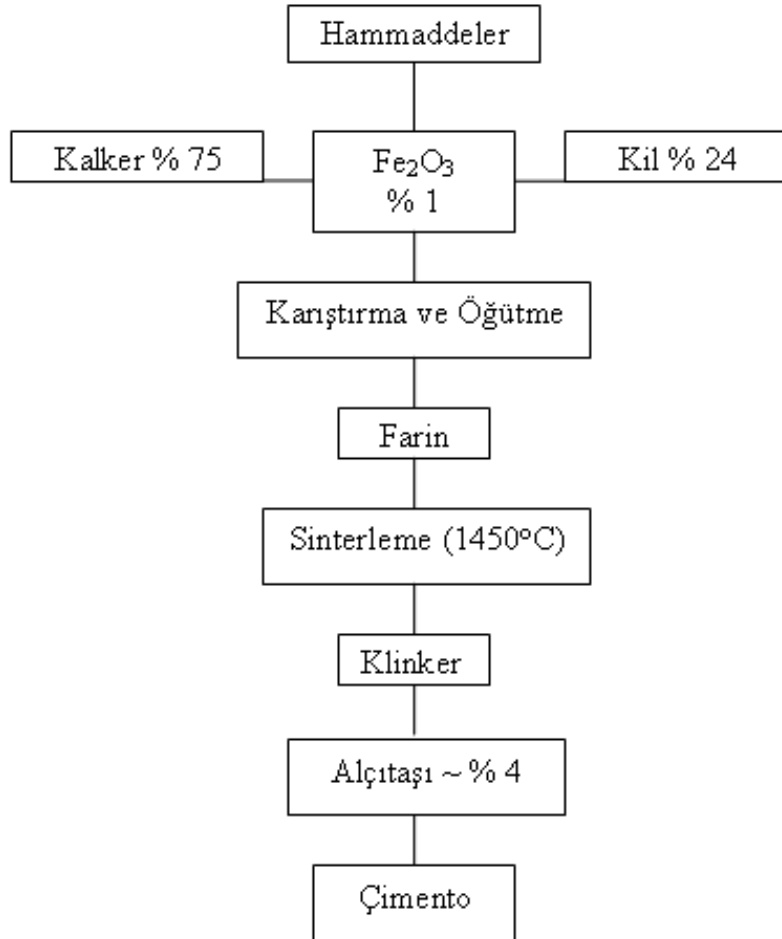
Çimento hammaddelerinden ikinci önemli hammadde kildir. Killeri oluşturan ana bileşen sulu alüminyum silikat bileşenleridir. Killer; kaolin, montmorillonit, ve illit gibi kil minerallerinin yanında önemli ölçüde demir oksit, demir sülfür, kum ve kalsit gibi kil dışı mineraller ve az miktarda organik madde içermektedirler. Demir killeri renklendiren esas maddedir. Bunun yanında organik maddeler de killerin renklenmesine katkıda bulunurlar. Bu şekilde safsızlık içermeyen killerin rengi beyazdır. Killer esas olarak kütlece en çok SiO₂, Al₂O₃ ve Fe₂O₃ içeren maddelerdir. Bunlar az miktarlarda MgO, CaO, K₂O ve Na₂O içerirler (Taylor, 1992). Killer genellikle bir veya birkaç kil mineralini birlikte içerirler. Kil minerallerinin yanında genellikle feldspat ve kuvars gibi mineraller de bulunmaktadır.

2.5.3 Marn

İçinde değişik oranlarda SiO₂, kil minerali ve demir oksit gibi safsızlıklar bulunan kireç taşına "marn" denir. Hem kalker hem de kil bileşenlerini yan yana içermesi nedeniyle marn da çimento hammaddesi olarak kullanılmaktadır. Jeolojik olarak tortul kayalar grubuna giren marn, kalsiyum karbonat ve klinkerin aynı zamanda sedimentasyonu ile oluşur. Marn kalkere nazaran daha yumuşaktır. Marnlar kalker ve kil bileşenlerinin her ikisini de homojene olmuş bir şekilde ihtiva ettiğinden çimento için çok elverişli bir hammaddedir (Duda, 1976).

2.6. Çimento Üretimi Akım Şeması

Çimento üretmek için kullanılan hammaddeler (özellikle kireçtaşı ve kil) ocaktan çıkarılır. Hammaddeler damperli kamyonu yüklenir. Hammaddeler, kırılmadan sonra, fabrikaya taşıyıcı sistem ile nakledilir ve depolanır. Hammaddeler farin elde etmek için çok ince tane boyutlarına öğütülür. Farin fırına girmeden önce ön ısıtmaya (200 °C) tabi tutulur. Klinker, ham karışımın 1450 °C de pişirilmesi ve ardından hızlı soğutulması sonucunda elde edilir. Klinker ve alçıtaşı çok ince öğütülür. Ayrıca diğer ikincil katkıları ve çimento gibi davranan malzemeler de karışım çimentosu yapmak için ilave edilebilir (Şekil 2.1). Silolarda depolanan çimento sevk edilmeden önce paketlenir (Yalçın ve Gürü, 2000; Kavas, 2005).



Şekil 2.1 Çimento üretim akım şeması.

2.7 Çimento Modülleri

Pişirme işlemine tabi tutulacak hammadde karışımında uygun oranlar da CaO, SiO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃ gibi oksitlerin yer almış olması gerekmektedir. Bu karışımların hazırlanmasında aşağıda belirtilen kimyasal oksit oranlarının hesaplarından yararlanılmaktadır.

Silika Modülü;

Bu modül, toplam Al₂O₃ ve Fe₂O₃ içindeki SiO₂'nin ağırlık olarak oranını vermektedir. Silika modülü 1.9 ile 3.2 değerleri arasında değişmektedir fakat en uygun değerler 2.2 ile 2.6 arasındadır. Silika modülünün artması, klinkerin pişebilirliğini ters yönde etkiler, çimentonun prizlenme süresini ve donmasını yavaşlatır. Silika modülünün azaltılmasında ise pişebilirlik artar. Silika modülü aşağıdaki formül ile hesaplanır (Kavas, 2005).

$$S.M. = \frac{SiO_2}{Al_2O_3 + Fe_2O_3} \quad (2.1)$$

Alümina Modülü;

Bu oran genellikle 1.5 ila 2.5 arasında değişir. Yüksek alüminalı çimentolarda 2.5'in üzerinde, düşük alüminalı çimentolarda ise 1.5'in altında değildir. Alümina modülü aşağıdaki formül ile hesaplanır (Kavas, 2005).

$$Al.M. = \frac{Al_2O_3}{Fe_2O_3} \quad (2.2)$$

Hidrolik Modülü;

Kaliteli çimentoların hidrolik modülü 2'ye yakındır. Hidrolik modülü 1.7'den az olanlar yeterli dayanıma sahip değildir, 2.4'den yüksek olanlar ise hacim açısından dengesizdir. Hidrolik modülü aşağıdaki formül ile hesaplanır (Kavas, 2005).

$$H.M. = \frac{CaO}{SiO + Al_2O_3 + Fe_2O_3} = 1.7 - 2.3 \quad (2.3)$$

Kireç Doygunluk Faktörü;

Klinkerdeki kireç miktarı, efektif kireç miktarının, klinkerde bulunabilecek maksimum kirece oranı olarak hesaplanır. Teknik amaçlarla, aşağıda verilen formülle kireç doygunluk oranı 0.80 ve 0.95 arasında değişir (Kavas, 2005).

$$K.D.F. = \frac{100CaO}{2,8SiO_2 + 1,18Al_2O_3 + 0,65Fe_2O_3} \quad (2.4)$$

2.8 Çimentonun Hidratasyonu ve Prizlenme

Çimentoyu oluşturan klinker bileşikleri kimyasal potansiyel olarak aktif durumdadır. Bunlar su ile kolaylıkla reaksiyona girerek çözünür. Daha sonra çözeltilerde hidroliz reaksiyonları meydana gelir. Çimento ve su arasında gerçekleşen bu reaksiyonlara “hidratasyon reaksiyonları” denir (Yalçın ve Gürü, 2000).

2.8.1 Portland Çimentosunun Hidratasyonu ve Hidratasyonda Etkili Olan Faktörler

Portland çimentosunun hidratasyonu bireysel klinker mineralleri, kalsiyum sülfat ve su arasında değişik hızlarda eş zamanlı ve başarılı bir şekilde ilerleyen ve birbirini etkileyen bir dizi reaksiyondan oluşur.

Sürece katılanlar;

- Alit, yani yabancı iyon katkılı üç kalsiyum silikat (C_3S)
- Belit, yani yabancı iyon katkılı iki kalsiyum silikat (C_2S)
- Üç kalsiyum alüminat (C_3A)
- Kalsiyum alüminat ferrit (C_4AF)
- Serbest kalsiyum oksit
- Alkali sülfatlar
- İki hidrat, yarı hidrat veya susuz şekilde klinkerle birlikte öğütülen kalsiyum sülfat
- Karıştırma suyu

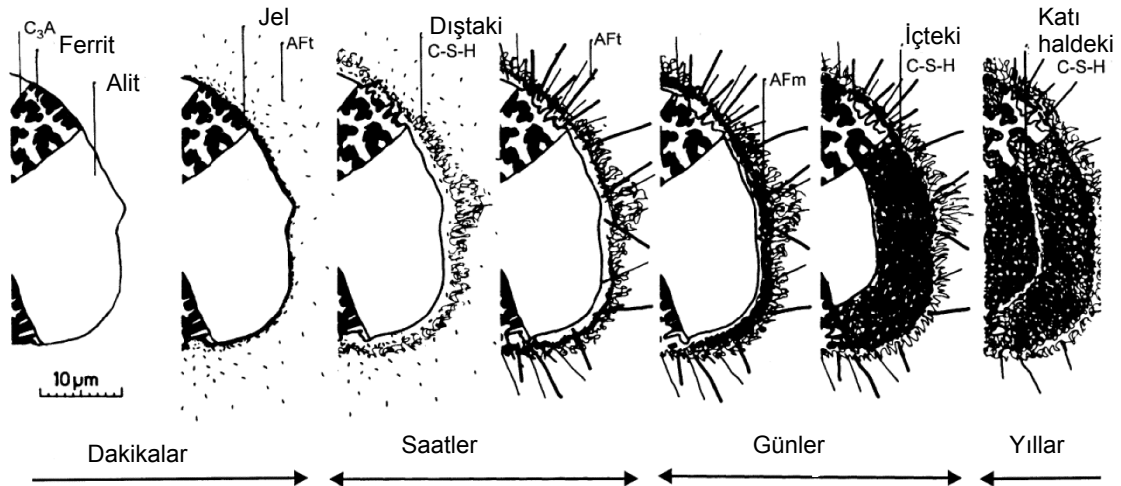
Sürecin ilerlemesi;

- Yer alan fazların çözünme hızına
- Oluşacak hidratların çekirdeklenme ve kristal büyüme hızına
- Hidrate olmuş malzemedeki suyun ve çözünmüş iyonların difüzyon hızına bağlıdır (Hewlett, 1998).

Hidratasyonun başlangıcında süreç esas olarak klinker fazlarının ve kalsiyum sülfatın çözünme hızıyla kontrol edilir. Hidratasyon ilerledikçe, reaksiyon daha çok, oluşmuş hidrate fazların çekirdeklenme ve kristal büyüme hızıyla ve son olarak su ve çözünmüş iyonların difüzyonuyla kontrol edilir (Şekil 2.2). Aşağıdaki faktörler hidratasyon sürecinin kinetiğini belirler;

- Klinker faz bileşimi ve bireysel klinker minerallerinin kristalin latislerinin içine alınan yabancı iyonların kalitesi ve miktarı
- Klinkerin üretim tarihi, ısıtma hızı, maksimum pişirme sıcaklığı ve soğutma hızı dahil olmak üzere
- Çimentoda bulunan kalsiyum sülfatın miktarı ve formu
- Çimentonun inceliği
- Çimentonun öğütülmesi ve uygulanan teknoloji
- Karışımın su / çimento oranı
- Kürleme şartları (hava veya su kürlemesi)
- Hidratasyon sıcaklığı
- Karışımdaki kimyasal katkıların varlığı (Hewlett, 1998).

Oluşan hidrate malzemenin nanometre ve mikrometre ölçekteki yapısı orijinal bağlayıcının bileşimine, başlangıç su / çimento oranına, hidratasyon sıcaklığına, kimyasal katkıların varlığı veya yokluğuna ve hidratasyon süresine bağlıdır.

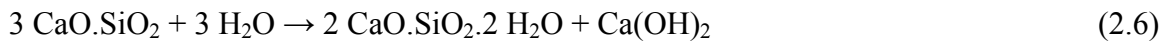


Sekil 2.2 Bir çimento tanesi etrafında mikro yapının gelişimi (Hewlett, 1998).

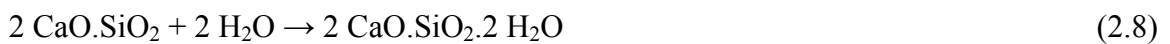
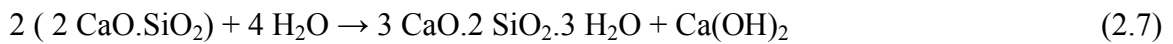
2.8.2 Kalsiyum Silikatlerin Hidratasyonu

Portland çimentosu belli miktarda su ile reaksiyona sokulacak olursa önce trikalsiyum alüminat, daha sonra trikalsiyum silikat ve dikalsiyum silikat çözünerek aşağıdaki reaksiyon denklemine göre hidroliz olurlar. Çimento pastasında oluşan C-S-H'nin model yapısı ve çimento süspansiyon içerisindeki kalsiyum konsantrasyonuna bağlı olarak meydana gelen fazlar, bu fazların Ca/Si mol değişimleri Resim 2.1'de verilmiştir (Viallis-Terrisse et al., 2001).

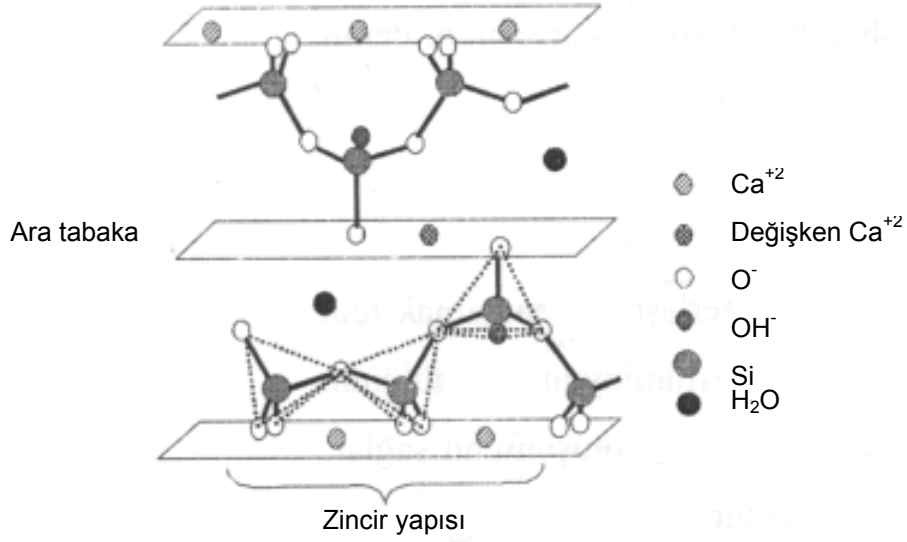
Trikalsiyum silikatın hidratasyonu;



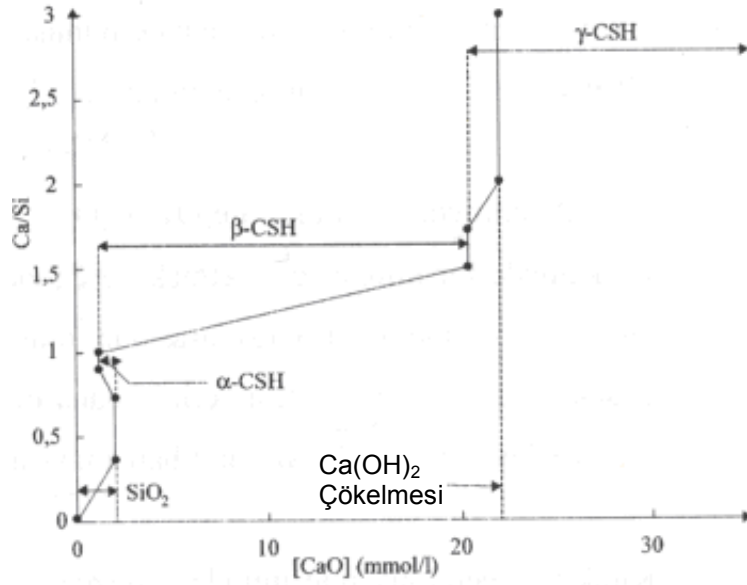
Dikalsiyum silikatın hidratasyonu;



Yukarıdaki reaksiyonlar sonucu oluşan hidrate kalsiyum silikat yani C-S-H fazlarına tobermorit denilmekte olup, bunlar amorf veya amorfa yakın yapıdadırlar (Hewlett, 1998).



(a)



(b)

Resim 2.1 Çimento pastasında oluşan C-S-H'nin model yapısı (a) ve çimento süspansiyon içerisindeki kalsiyum konsantrasyonuna bağlı olarak meydana gelen fazlar, bu fazların Ca/Si mol değişimleri (b) (Viallis-Terrisse et.al, 2001).

Çözölmüş olan silikat hidrat bileşikleri, ortamın sıcaklığına ve oluşan jel konsantrasyonuna bağılı olarak değışik CaO/SiO₂ oranlarında hidrate kristal oluştururlar. Bu kristalleri genel olarak C₃S₂.3H₂O formölü ile ifade etmek mümkündür. Yukarıda verilen (2.5, 2.6, 2.7, 2.8) reaksiyon denklemlerinde göröleceğı üzere C₃S ve C₂S hidratasyon sonunda aynı hidrate kristalleri oluşturur (şekil 2.2-a). Fakat ağığa çıkan Ca(OH)₂ miktarları farklıdır (Yalçın ve Gürü, 2000).

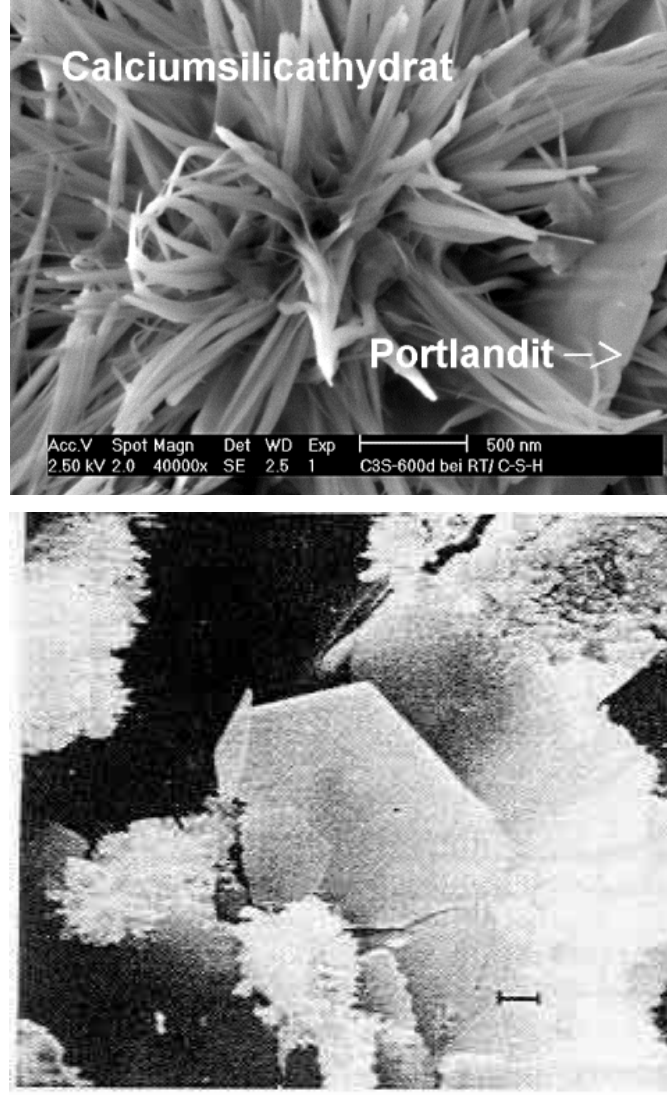
Kalsiyum silikatların hidratasyonu ile serbest kirecin oluşması iki önemli sakınca yaratır. Bunlardan birincisi, kalsiyum hidroksit suda çok kolay çözülebilen bir bileşiktir. Bundan dolayı yapı su içinde bulunuyorsa, beton içindeki Ca(OH)₂'in devamlı bir şekilde çözünmesi sonunda beton içindeki boşluk yüzdesi gittikçe artacak, ortam koşullarına bağılı olarak uzun veya kısa bir süre sonunda, beton mukavemetinin gittikçe azalmasına neden olacaktır. Beton içinde meydana gelen boşluklar yalnız mukavemeti azaltmakla kalmayıp, betonu zararlı ortamlara karşı daha dayanıksız hale getirecektir. Serbest kireç oluşumunun diğer bir sakıncası da, beton boşlukları içini dolduran kalsiyum hidroksitin mekanik mukavemetinin olmamasıdır. Bundan dolayı serbest kireç oluşumu çimento mekanik mukavemetini doğrudan azaltıcı etki yapar.

C₃S ve C₂S bileşenleri klinkerin yaklaşık %75' ini oluşturur. Bu iki bileşenin hidratasyon reaksiyonu çimentonun sertleşme özelliklerini belirleyen en önemli reaksiyonlardır. Klinker içinde katı halde bulunan bu hidratasyon reaksiyon hızları birbirinden farklı olduğı gibi, hidratasyon süresi boyunca da sabit değıldir. Başlangıçta klinker tanelerin ilk 0.01 µm kalınlığındaki üst kısmı hızla çözeltiye geçer. Bunu ardından bir durgun periyot gelir. Bu süre içinde hidratasyon son derece yavaştır. Bunun nedeni tanecik yüzeyinin bir jel tabakası ile kaplanmış olması ve klinker bileşiklerinin su ile temas etmesini önlemesidir. Bir süre sonra, bu jel tabakası çatlar ve oluşan çatlaklardan difüzyon yoluyla giren su hidratasyon reaksiyonunu yeniden başlatır. Çimento hamurunun mukavemeti de bu hidratasyon reaksiyonuna benzer şekilde gelişir. Bu gelişme nedeni ile hidratasyon reaksiyonu henüz tamamlanmadan çok önce çimento hamuru mukavemetinin büyük bir kısmını kazanmış durumdadır. Daha sonra hidratasyon devam etmesine rağmen mukavemette daha az artış görünür.

Reaksiyon sonunda meydana gelen çözelti içinde kireç/silis oranı su içinde çözülmüş halde bulunan $\text{Ca}(\text{OH})_2$ konsantrasyonu ile değişir. Bir litre suda CaO miktarı 0.05 mg ile 0.20 mg arasında ise, CaO/SiO_2 oranı 1-1.5 arasında kalır. Bu ortamda oluşan kalsiyum silikat hidratların bileşimi, $\text{CaO}.\text{SiO}_2.\text{H}_2\text{O}$ ile $3\text{CaO}.2\text{SiO}_2.3\text{H}_2\text{O}$ (2.5) arasındadır. Hidratasyonun ileri aşamalarında su içindeki CaO miktarının litrede 0.20 mg'ı aşması halinde CaO/SiO_2 oranı 2'ye yükselir. Bu durumda, $2\text{CaO}.\text{SiO}_2.2\text{H}_2\text{O}$ (2.6) bileşiminde kalsiyum silikat hidratlar oluşur.

C_3S ve C_2S 'in hidratasyonları sonunda hemen hemen aynı ürünler elde edilmesine rağmen bu iki maddenin su ile yaptıkları reaksiyonlarda bazı farkların bulunduğu yukarıdaki denklemlerin karşılaştırılmasından kolaylıkla görülebilir. Bunlardan birincisi, C_3S 'in hidratasyonunda daha fazla miktarda serbest kireç oluşmasıdır. İkinci fark ise, C_3S 'in reaksiyonu için bir miktar daha fazla suya gerek bulunmasıdır. Yukarıdaki reaksiyonlardan görünmeyen üçüncü fark ise, C_3S 'in hidratasyon reaksiyonu hızının, C_2S 'in hidratasyon reaksiyonu hızından yaklaşık olarak 5-6 kat daha büyük olmasıdır (Şekil 2.2-a).

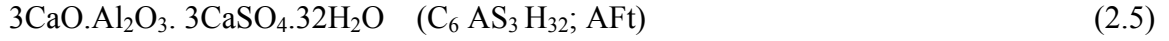
X ışınları ve elektro mikroskop ile yapılan incelemeler kalsiyum silikat hidratların genellikle lif ve ince levha veya yaprak halinde olmak üzere iki değişik şekle olduklarını göstermiştir (Resim 2.2). Gerek lif şeklinde olanlar ve gerekse yaprak türünde bulunanlar fazla boşluk içermekte olduğundan fazla su absorbe etmektedir. Suyunu kaybetmeleri halinde mukavemetlerinde biraz azalma olur, fakat tekrar suya kavuşunca yeniden mukavemet kazanırlar. Bu bakımdan selüloza benzeyen bir durumları vardır. Kalsiyum silikat hidrate elemanları meydana gelirken, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ hegzogonal kristal şeklinde oluşarak hidrate elemanları arasında köprüler kurar. Kalsiyum silikat hidratların zamanla artması sonunda lifler ve levhalar büyüyerek ve birbirleri ile kaynaşarak mukavemetin zamanla artmasına neden olurlar.



Resim 2.2 Literatürden alınan kalsiyum silikat hidratların farklı SEM görüntüsü (Ün, 2007).

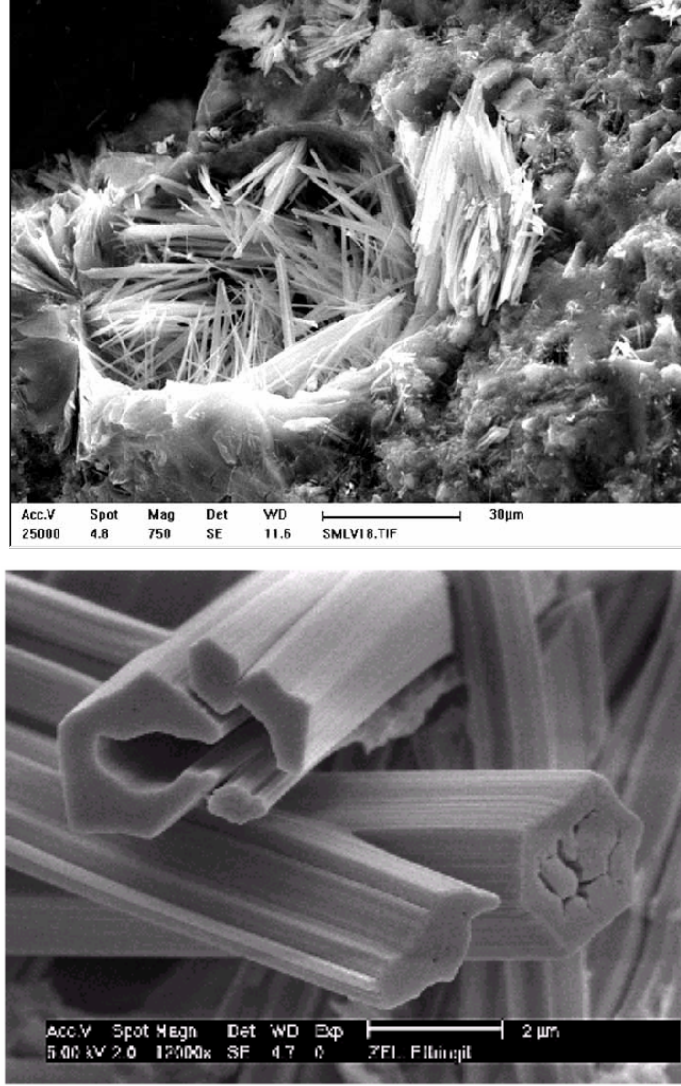
2.8.3 Trikalsiyum Alüminatın Hidratasyonu

Portland çimentosunda bulunan C_3A 'nın hidratasyonu iki şekilde gerçekleşir. Bunlardan birincisi C_3A 'nın yalnız başına iken, diğer alçı taşı ile birlikte yapmış olduğu reaksiyondur (Şekil 2.3-a). C_3A 'nın yalnız olarak su ile yaptığı reaksiyon sonunda C_3AH_6 meydana gelir. Bu reaksiyon çok hızlıdır. Trikalsiyum alüminatın tamamı ilk üç gün içinde $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 6H_2O$ haline dönüşür. Eğer ortamda yeteri kadar Jips bulunuyorsa, çözülmüş olan trikalsiyum alüminat $CaSO_4$ ile birleşerek kalsiyum sülfalüminatları meydana getirir (Yalçın ve Gürü, 2000).



Kalsiyum ve hidroksil iyonları ile doymuş çözeltide ettringite, kısa prizmatik iğneler şeklinde kristalize olur (Resim 2.3).

Trikalsiyum alüminat çimento içinde az miktarda bulunmasına rağmen, çimento hidrasyonu ve priz süresi üzerinde etkisi büyüktür. C_3A su ile şiddetle reaksiyona girer ve çimentonun çok erken priz almasına neden olur. Bu hızlı sertleşmeyi önlemek için klinker içine az miktarda alçı taşı katılır. Alçı taşı ile C_3A hızlı bir şekilde reaksiyona girerek yukarıda açıklanmış olduğu gibi çözünmeyen bir bileşik olan trikalsiyum sülfalüminatı (AFt) oluşturur. Bu bileşik klinker tanecikleri üzerinde çökerek onların hidrasyonunu geciktirir. Ancak bu bileşik kararlı değildir. Bir süre sonra ayrışır ve daha düşük (mono) sülfatlı olan $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaSO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (AFm) haline dönüşür. Hidrasyon sonucu yeni C_3A 'lar çözüldükçe başlangıçtaki yüksek sülfat içeren trikalsiyum sülfalüminat içindeki sülfat yüzdesi gittikçe azalır. Bu sülfalüminatlar priz olayı sonuçlanana kadar kalsiyum alüminat hidrat haline dönüşür. Ancak bu dönüşme reaksiyonu, C_3A 'nın çözünme reaksiyonuna göre daha yavaştır. Klinker içerisine hiç alçı taşı katılmaması halinde C_3A yaklaşık 5 dk içinde çözünür. Kalsiyum sülfat katılmakla C_3A 'nın çözünme reaksiyonu yavaşlatılmış olur. Ayrıca C_3S 'in hidrasyonu sırasında açığa çıkan kalsiyum hidroksit de, C_3A 'nın hidrasyonu üzerine geciktirici etki yapar. Çözünmüş olan C_3A , ortamda bulunan kalsiyum hidroksit ile reaksiyona girerek $\text{C}_4\text{A} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ bileşiminde bir çökelti oluşturur. Bu çökelti henüz hidrate olmamış klinker taneleri içinde bulunan C_3A 'lar için koruyucu bir kabuk oluşturur. Böylece C_3A 'nın çözültüye geçme hızı azalır.



Resim 2.3 Ettringite kristalinin farklı büyütmelelerdeki görünümü (Ün, 2007).

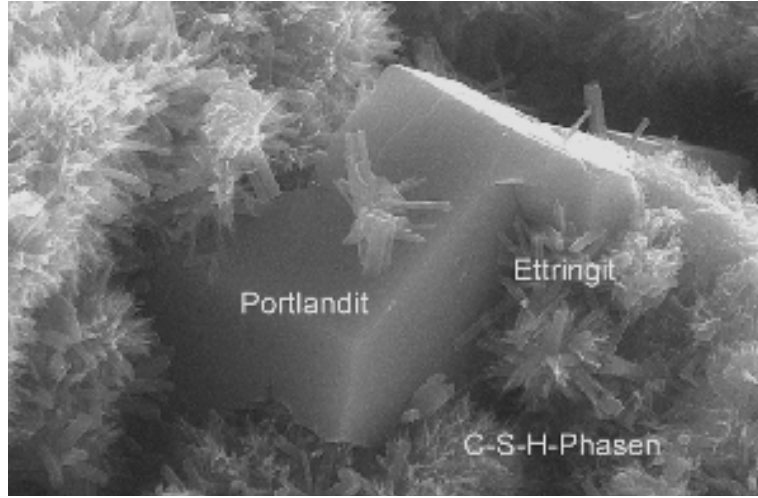
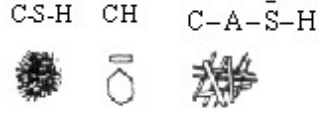
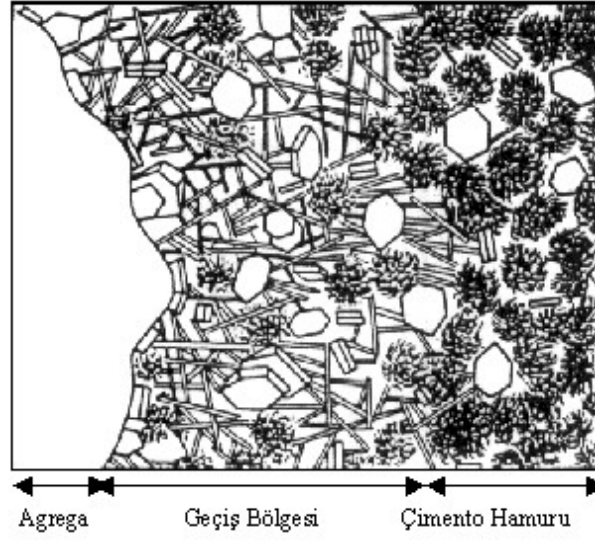
Sertleşme süresinin sonunda kalsiyum alüminat hidrat molekülleri kübik kristal halinde ($C_3A \cdot 6H_2O$) karalı hale gelir. Bu bileşik çimentonun başlangıç dönemindeki mukavemeti dışında mukavemet üzerine fazla etkili değildir. Aksine olarak sertleşmiş betonlarda sülfat korozyonu oluşturarak betonun parçalanmasına neden olur. Bu nedenle çimento içerisinde fazla C_3A 'nın bulunması arzu edilmez. Fakat klinkerin pişirilmesi sırasında C_3A 'nın yararlı etkileri vardır. Akıcılığı artırarak kalsiyum oksit ile silisyum dioksitin birleşmesini kolaylaştırır. Bu bileşen döner fırın içinde sinter bölgesinde katı fazın daha düşük sıcaklıkta erimesini sağlayarak, katı faz içinde silikatların oluşmasını kolaylaştırır.

Klinker içinde prizi ayarlayıcı olarak katılan alçı taşı dozunun çok iyi ayarlanması gerekir. Fazla miktarda alçı taşı katkısı sertleşme sonucunda harcın genleşerek parçalanmasına neden olabilir. En uygun alçı taşı katkı yüzdesi hidrasyon ısı kontrol edilerek sağlanabilir.

2.8.4 Tetrakalsiyum Alüminaferritin Hidratasyonu

Tetrakalsiyum alüminaferrit'in hidrasyonu, hidrasyon hızı daha az olmak üzere, C_3A 'nın hidrasyonu gibidir (Şekil 2.2-a). Hidrasyon reaksiyonu sonunda alçı miktarının belli bir değerin altında almaması halinde sülfoferritler elde edilir. Bu bileşikler sülfalüminatlar da alüminyum oksit yerine Fe_2O_3 'in girmesi ile elde edilen bileşiklerdir. Alçı taşı az miktarda bulunuyorsa, C_4AF 'in hidrasyonu sonucu, $(3CaO.Fe_2O_3.H_2O)$, $(CaO.Fe_2O_3.H_2O)$ ve $(3CaO.Al_2O_3.H_2O)$ gibi hidrasyon ürünlerinin meydana gelme olasılığı da vardır.

Klinker bileşikleri çimento içinde yalnız başlarına olmayıp, hidrasyon reaksiyonu sırasında birbirlerini etkiler. Priz olayı sırasında ilk olarak alüminatlar çözünür. Bu bileşiklerin hidrasyonu ile oluşan jel boşlukları içine yavaş yavaş kalsiyum silikat hidratlar dolmağa başlar. Böylece hidratlardan oluşan jel koyu bir kıvam kazanır. Bunun sonunda sertleşme olayı hızlı bir seyirle gerçekleşir. Bu açıklamadan portland çimentolarında belirli miktarlarda C_3A bulunmasının hidrasyonun seyri açısından mutlaka gerekli olduğu açıkça anlaşılır (Yalçın ve Gürü, 2000).



Resim 2.4 Beton harcı içerisindeki çimento pastasının ve hidrate çimento fazlarının sembolik resmi ve SEM fotoğrafı (İnt. Kyn. 4; Ün, 2007).

2.8.5 Hidratasyon Mekanizması ve Teorileri

Portland çimentosunun ortam sıcaklığındaki hidratasyonun çeşitli aşamalarla karakterize edilir. Gerek klinker fazlarının (özellikle ana fazlar olan C_3S ve C_2S) gerekse çimentonun hidratasyon mekanizması çok karmaşık fiziksel, kimyasal, fizikokimyasal aşamaları içermektedir. Bu karmaşıklığın açıklanması amacıyla geçirimsiz hidrate tabaka teorisi

(Impermeable hydrate layer theory), elektriksel çift tabaka teorisi (Electrical double layer theory), kalsiyum hidrat (C-H)'ların çekirdeklenmesi teorisi (Nucleation of C-H theory), kalsiyum silikat hidrat [C-S-H (tobermorit)] çekirdeklenmesi teorisi (Nucleation of C-S-H theory) gibi farklı teoriler geliştirilmiştir. Ayrıca, klinker içerisinde miktar olarak en çok bulunan faz olan C_3S konusunda birçok araştırma yapılmış ve bu fazın zamana bağlı hidratasyon mekanizması hakkında 5 ana teori geliştirilmiştir (Çizelge 2.7) (Odler, 1998).

Çizelge 2.7 C_3S fazının hidratasyon mekanizması teorileri (Burnes, 2001).

Mekanizma (zamana bağlı olarak)	Geçirimsiz hidrate tabaka teorisi	Elektriksel çift tabaka teorisi	CH'ların çekirdeklenmesi teorisi	CSH'ların çekirdeklenmesi teorisi
Ön indüksiyon periyodu	İlk aşama CSH oluşumu			
İndüksiyon safhasının başlangıcı	İlk aşama ürünleri difüzyon bariyeri olarak davranır	Elektriksel çift tabaka oluşur ve iyonların geçişini engeller	CH açısından sıvı fazın çok doygun hale gelmesi C_3S fazının daha hızlı çözülmesini durdurur	
İndüksiyon safhasındaki değişimler	Faz dönüşümü ya da CSH tabakasının olgunlaşması ve İlk aşama ürün tabakası boyunca oluşan ozmotik basınç	Çift tabakanın kademeli olarak zayıflaması	CH'ların yavaşça çekirdeklenmesi	İkinci aşama CSH'ların yavaşça çekirdeklenmesi
İndüksiyon safhasının sonu	CSH tabakasının geçirgenliğinin artması ve ozmotik basınç ve/veya soğurulma (emme) nedeniyle CSH tabakasının parçalanması	Çift tabakanın parçalanması	CH çekirdeğinin kritik büyüklüğe ulaşması	İkinci aşama CSH çekirdeğinin kritik büyüklüğe ulaşması
Hızlanma safhası	C_3S in hızla çözünmesi, ikinci kademe CSH ve CH'ların oluşumu ya da büyümesi			

Ayrıca, çalışma çimento fazlarının çimentonun hidratasyon mekanizmasının izahı için ortaya atılan elektriksel çift tabaka teorisinin (zeta potansiyel verilerinin) kullanılması bakımından da önemlidir.

2.8.5.1 Durgun Periyot Öncesi (İlk Dakikalar)

Çimentonun su ile temasından hemen sonra, iyonik türlerin sıvı fazda hızlı çözünmesi ve hidrate fazların oluşması gerçekleşir. Çimentoda bulunan alkali sülfatlar birkaç saniye içinde tamamen çözünür ve çözeltiliye K^+ , Na^+ ve SO_4^{-2} iyonları salınır. Kalsiyum sülfat Ca^{+2} ve ilave SO_4^{-2} iyonu vermek üzere doygunluğa erişene kadar çözünür. Üç kalsiyum silikat uygun bir şekilde çözünür ve çimento tanesi yüzeyinde C-S-H fazı tabakası çöker. Üretilen hidratin CaO/SiO_2 oranı üç kalsiyum silikatınkinden düşük olduğu için, sıvı fazda Ca^+ ve OH^- konsantrasyonu artar. Aynı zamanda konsantrasyonu düşük olmasına rağmen silikat iyonları sıvı faza girer. Durgun öncesi periyotta hidrate olan C_3S oranı düşük kalır muhtemelen % 2-10 arasındadır. C_3A çimento tanesi yüzeyinde çökelen ettringite (AFt) oluşturmak üzere çözünür ve sıvı fazda bulunan Ca^{+2} ve SO_4^{-2} iyonları ile reaksiyona girer. İndüksiyon öncesi hidrate olan C_3A miktarı değişik çimentolarda %5 ile 25 arasında değişir. (Locher, 1976; Chen Y., 1992) Sıvı fazdaki Al^{+3} konsantrasyonu çok düşük kalır. Ferrit fazı C_3A 'ya benzer şekilde reaksiyona girer ve AFt fazı oluşturur. Durgun periyot öncesi $\beta-C_2S$ 'in çok küçük bir kısmı reaksiyona girer. Reaksiyon sonucu C-S-H fazı oluşur (Şekil 2.3-b) ve sıvı fazda Ca^{+2} ve OH^- konsantrasyonu artar. Erken hızlı hidratasyon reaksiyonu çimento tanesinin yüzeyinde hidratasyon ürün tabakasının çökmesinden dolayı yavaşlar. Böylece hidrate olmamış malzeme ve bulk çözelti arasında bariyer oluşturur (Hewlett, 1998).

2.8.5.2 Durgun Periyot (İlk Birkaç Saat)

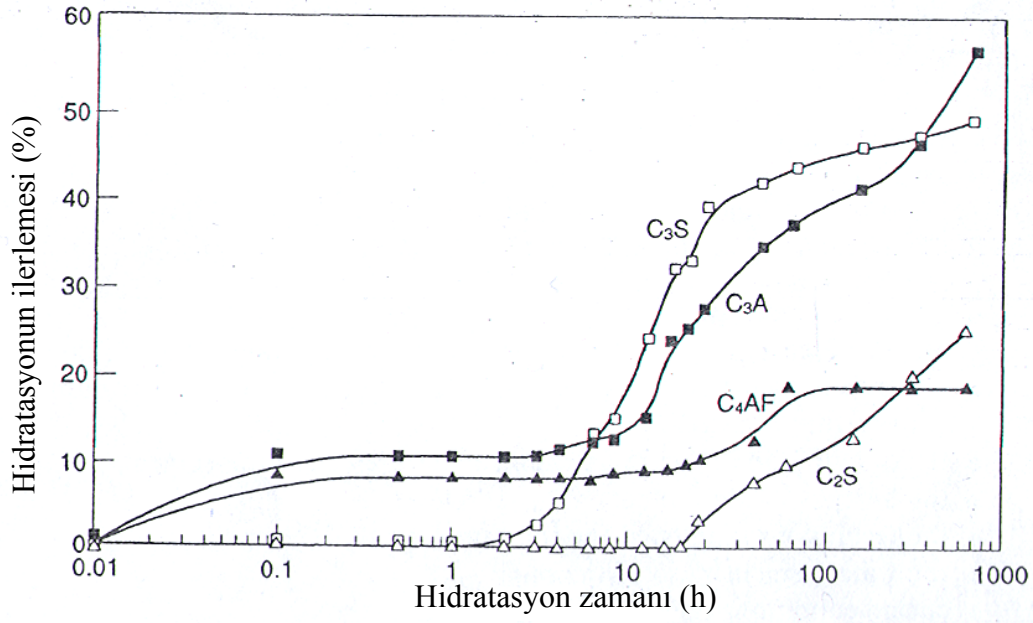
Hızlı hidratasyonun kısa başlangıç periyodundan sonra, tüm hidratasyon hızı birkaç saatlik periyot boyunca oldukça yavaşlar. Bu aşamada klinker mineralinin hidratasyonu çok yavaş ilerler. Sıvı fazdaki kalsiyum hidroksit konsantrasyonu bu aşamada maksimuma ulaşır ve düşmeye başlar. SO_4^{-2} konsantrasyonu ilave kalsiyum sülfatın çözünmesiyle sabit kalır. İkinci aşama C-S-H fazının çekirdeklenmesiyle başlar ve durgun periyot sona erer. Asıl hızlı reaksiyon başlar (Hewlett, 1998) .

2.8.5.3 Hızlanma Aşaması (Karıştırıldıktan 3-12 Saat Sonra)

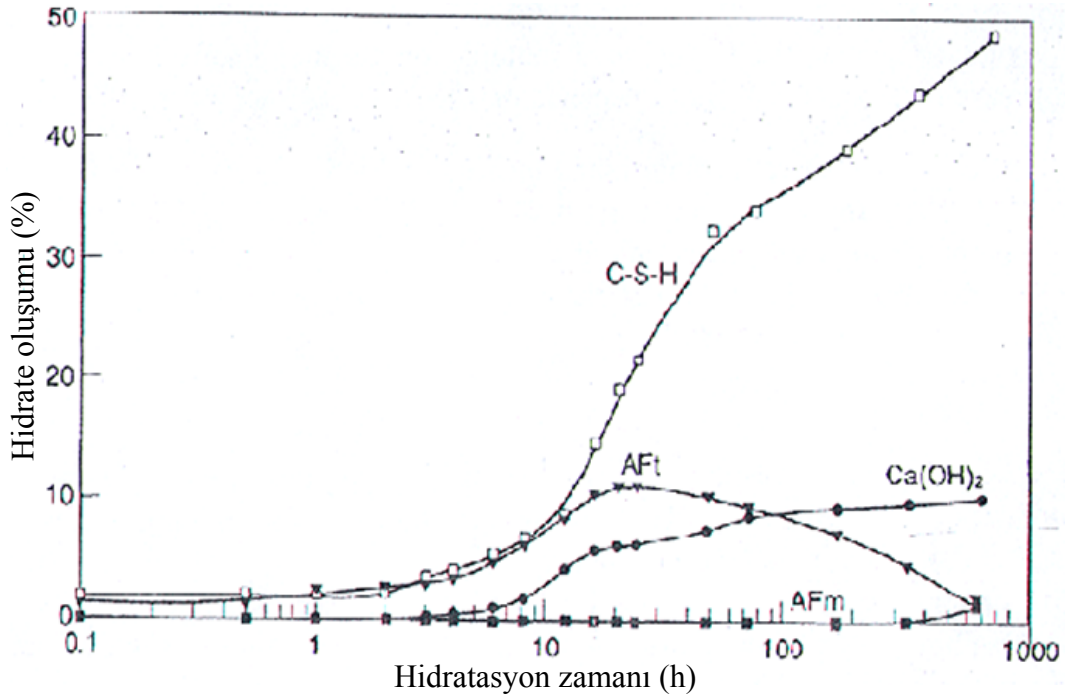
Bu periyotta hidrasyon tekrar hızlanır ve hidrasyon hızı hidrasyon ürünlerinin çekirdeklenmesi ve büyümesi ile kontrol edilir. C_3S 'in hızı artar ve ikinci aşama C-S-H oluşmaya başlar. C_2S 'in fark edilebilir hidrasyonu gerçekleşir. Kristalin kalsiyum hidroksit sıvı fazdan çökeler aynı zamanda sıvı fazdaki Ca^{+2} konsantrasyonu azalır. Çimentoyla birlikte öğütülen kalsiyum sülfat tamamen çözünür hale gelir ve sıvı fazdaki SO_4^{-2} konsantrasyonu AFt fazının oluşumu kadar oluşan C-S-H fazını yüzeyinde SO_4^{-2} adsorbsiyonu nedeni ile düşmeye başlar (Hewlett, 1998).

2.8.5.4 Hızlanma Sonrası Periyot

Bu periyotta reaksiyona girmemiş malzemenin miktarı düştüğü için hidrasyon hızı derece derece yavaşlar. Hidrasyon hızı kontrollü hale gelir. C-S-H fazı hem C_3S hemde $\beta-C_2S$ 'in devam eden hidrasyonu nedeniyle oluşmaya devam eder. Kalsiyum sülfat tükendikten sonra sıvı fazdaki SO_4^{-2} konsantrasyonu düşer sonuç olarak hidrasyon erken aşamalarda oluşan AFt fazı çözeltide ilave C_3A ve $C_4(A,F)$ ile reaksiyona girerek monosülfat (AFm) oluşturur (Şekil 2.3-b). Yeterince yüksek basınç su/çimento oranlarında orijinal çimento tüketilene kadar hidrasyon süreci devam eder. Düşük su/çimento oranlarında çok miktarda reaksiyona girmemiş malzeme varlığında yeterli miktarda su olmadığı için durabilir. Hidrasyon süreci tamamlandıktan sonra, hidrate malzemenin yaşlanması gerçekleşebilir (Hewlett, 1998).



(a)



(b)

Şekil 2.3 Portland çimentonun hidratasyon kinetiği
(oda sıcaklığında pastanın hidratasyon)

(a) Klinker fazlarının tükenmesi, (b) Hidratların oluşumu (Hewlett, 1998).

2.8.6 Hidratasyon Isısı

Hidratasyon ısısı, çimentonun belirli bir sıcaklık koşulunda hidratasyon başından hidratasyon sonuna kadar çıkardığı ısı miktarıdır. Çimento ile suyun bir araya gelmesiyle başlayan hidratasyon, dışarı ısı veren, yani ekzotermik türdendir. Hidratasyon sürdükçe ısının açığa çıkması da devam eder ve çıkan bu ısı sonucu betonun sıcaklığı artar. Artan sıcaklık, özellikle kütle betonlarının dökülmesinde büyük problem teşkil etmektedir.

Hidratasyon ısısının açığa çıkma hızı, çimento bileşenleri ile su arasında yer alan kimyasal reaksiyonların hızına bağlıdır. Çimentonun su ile karıştırılmasını takip eden ilk 5 dakika içinde hidratasyon ısısının açığa çıkma hızı çok yüksektir. Sonra, 1-2 saatlik durgun bir dönem yaşanır ve priz (katılaşmanın) başlaması ile ısının açığa çıkma hızı tekrar artar. Priz dönemi sonunda (en çok 10 saat) hidratasyon ısısı çok yüksektir. Daha sonraları ise hidratasyon ısısı, gittikçe azalan bir seyirde açığa çıkmaya devam eder. Hidratasyon ısısının açığa çıkma hızını etkileyen diğer önemli faktörler ise; çimento içerisindeki ana bileşenlerin yüzdeleri, çimentonun inceliği ve hidratasyonun yer aldığı sıcaklık koşullarıdır (Özdemir, 2006).

Çizelge 2.8 Çimento ana bileşenlerinin hidratasyon ısıları (Ün, 2007).

Karma Bileşen	İlk 48 saatte çıkan ısı (cal/g)	Toplam ısı (cal/g)
C ₃ S	150	207
C ₂ S	100	120
C ₃ A	10	62
C ₄ AF	40	100

2.8.7 Çimentonun Prizlenmesi

Hidratasyon olayının gelişerek belirli bir dereceye ulaşması sonunda çimento plastiklik özelliğinde önemli bir azalma ve viskozitesinde belirli bir artış görülür. Bu olay prizlenmesi olarak adlandırılır. Hamurun plastikliğini tamamen kaybetmesi ile

katılaşmasının başlamış olduğu an da prizın bitişi olarak tanımlanır. Çimento priz ve başlama ve bitiş süreleri vicat aleti ile deneysel olarak tayin edilir.

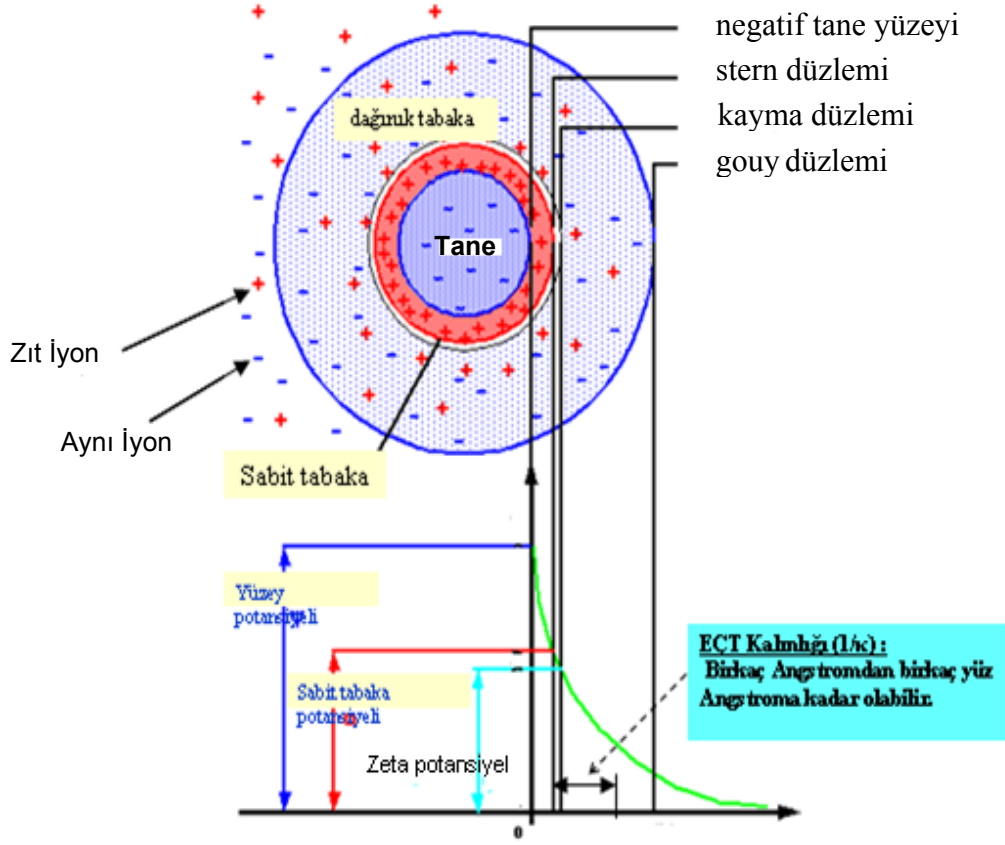
Priz olayının fiziko kimyasal mekanizması şöyle açıklanabilir; priz olayı çimentoyu oluşturan klinker bileşiklerinin, özellikle C_3S 'in çözünmesi ile başlar. Çözünme olayı bir süre devam edince doymuş bir çözelti meydana gelir. Bu doymuş çözelti içinde klinker bileşikleri su ile reaksiyona girerek hidroliz olur. Böylece oluşan hidratlaşmış bileşikler katı tanecikler üzerinde çöker. Bu çökme ile çimento taneleri yüzeyinde ince bir tabaka oluşur. Çökme sonucu çözeltinin doymuşluğu kaybolur ve yeni bir çökme olayının başlaması gerekir. Böylece devam eden çözünme ve çökme olayların birbirini izlemesi sonunda oluşan hidrate bileşikler, katı taneleri köprü şeklinde birbirine bağlayarak hamurun plastiklik özelliğinde bir azalma meydana getirir ve bu şekilde priz başlamış olur. Çözünme ve çökme olaylarının vizkoz ortamda devam etmesi sonunda da katılaşma gerçekleşir (Yalçın ve Gürü, 2000).

Patikte priz başlama ve bitiş süreleri büyük önem taşır. Bu süreler sıcaklığa, çimento mineralojik bileşimine, inceliğine bağlı olarak değişir. Ancak çimento cinsine bağlı olarak standartlarda bu süreler sınırlandırılmıştır. Priz olayı klinker bileşimindeki C_3A ve C_3S 'in hidratasyon reaksiyonu ile başlar. Çimentoya alçı taşı katılmadığı zaman C_3A hızlı bir şekilde hidratasyon yaparak, daha ilk dakikalarda küçük plaklar şeklinde kristalleri meydana getirmek suretiyle priz yapar. Büyük bir ısının açığa çıkmasıyla oluşan bu olaya “ani (flash veya erken) priz” denilir. Erken priz olayı pratikte çeşitli sakıncalar yaratır. C_3A 'ın hidratasyonunu geciktirmek amacı ile yeteri miktarda alçı taşı katılır ve C_3A 'nın hidratasyon hızı düşürülür. Dolayısıyla priz süresi doğrudan C_3S 'in hidratasyon reaksiyonunu kontrolü altına girer. C_2S 'in hidratasyonu ise çok yavaş olduğundan, priz başlaması ve bitiş üzerinde etkili değildir. Sertleşme olayı çözünen C_3S 'in klinker katı taneleri çevresinde koagüle olması ile başlar. Koagülasyon kristalleşmenin başlaması için uygun bir ortam oluşturur. Priz başlaması ile birlikte ani bir sıcaklık artışı görünür. Bu ısı çözünme sonucu oluşan reaksiyon ısısından ileri gelir. İlk kristalin oluşması ile çimento hamurunun iyonik konsantrasyonu büyük ölçüde azalır ve elektriksel iletkenliği düşer.

Çimentolarda priz yaklaşık olarak bir saat içinde başlar. Ancak, çimento ile suyun karşılaşmasından sonra birkaç dakika içinde ortaya çıkan sertleşme olayı “yalancı priz” olarak adlandırılır. Yalancı priz sırasında ısı çıkışı olmaz. Yalancı prizden sonra, çimento hamuruna hiç su katılmadan harç karıştırılırsa, karışımın tekrar plastik hale geldiği görülür. Yalancı prizin oluşum nedeni şöyle açıklanabilir. Alçı taşı klinker ile öğütülürken oluşan yüksek sıcaklıkta su kaybederek $\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$ haline gelir. Böylece su ile karşılaştığında aynen alçı gibi donma özelliği gösterir. Ancak bu sertleşme olayı sürekli olmayıp karıştırma ile sonlanır. Yalancı prizin diğer bir nedeni de çimento su ile temas edince bulunan alkali metal oksitlerdir. Bu oksitler çimentonun depolanması sırasında havadan karbon dioksit alarak karbonat haline dönüşür. Çimento su ile temas edince açığa çıkan kalsiyum hidroksit bu alkali karbonatlar ile birleşerek CaCO_3 haline gelir. Bu ise, çimento hamurunun katılaşmasına neden olur. Eğer çimento uzun süre rutubetli ortamlarda bırakılmış ise, havadan rutubet çekerek çimento tanecikleri üzerinde adsorbe olur. Böylece C_3S aktif hale gelir ve su ile karşılaşınca çok hızlı bir çözünme görülür. Bu olayda erken prize neden olabilir (Yalçın ve Gürü, 2000).

2.9 Zeta Potansiyel

Zeta (ξ) potansiyel, herhangi bir sıvı içerisinde bulunan bir mineral tanesinin en başta gelen ve en temel özelliklerinden biridir, taneler arasındaki EÇT (Elektriksel Çift Tabaka veya elektrostatik) itme kuvvetlerinin gücünü belirler. Zeta potansiyel, bir tanenin elektriksel çift tabakasından birini oluşturan difüze tabaka içerisinde bulunan kayma düzlemi üzerindeki potansiyelidir. Stern tabakadaki potansiyeli (Ψ_d) ve yüzey potansiyeli (Ψ_o)’ni belirlemek için direk olarak deneysel bir metot yoktur ve ancak ölçülebilen yüzey potansiyeli olarak bilinen zeta potansiyeli belirlenebilmektedir. Zeta potansiyel Stern potansiyeline oldukça yakındır ve tanenin yüzey potansiyelinden (Ψ_o) kesinlikle daha küçüktür. Bir süspansiyondaki taneler, yüzey yüklerinin büyüklüğüne göre değil, sahip oldukları zeta potansiyel değerlerinin büyüklüğüne göre birbirleri ile etkileşirler (Çelik ve Ersoy, 2004; Ersoy, 2006). Süspansiyondaki bir katı tanenin zeta potansiyelini artırmak veya azaltmak, süspansiyon pH’sının, ortamın iyonik şiddetinin kullanılan dispersant tipinin ve miktarının değişmesiyle mümkün olabilmektedir (Vane et al.,1997).



Şekil 2.4 Su'daki bir mineral tanesinin elektriksel çift tabaka yapısı ve zeta potansiyeli.

Zeta potansiyel matematiksel olarak aşağıdaki gibi hesaplanabilir;

$$U (\text{mobilité}) = \text{Hız} / \text{Elektriksel Alan} = V / E = (\text{m/s}) / (\text{volt/m}) \quad (3.1)$$

Bu Elektroforetik Mobilité aşağıda verilen denklem ile Zeta Potansiyele çevrilir;

$$U = (\xi \cdot \epsilon / 1.5 \eta) f(\kappa a) = (\xi \cdot \epsilon_r \epsilon_0 / 1.5 \eta) f(\kappa a) \quad (3.2)$$

$\kappa a \ll 1$ (Elektrolit Konsantr. düşük ve a küçük) $\rightarrow f(\kappa a) = 1$

$$U = (\xi \cdot \epsilon_r \epsilon_n / 1.5 \eta) \quad \text{Huckel Denklemi} \quad (3.3)$$

$\kappa a \gg 1$ (Elektrolit Konsantr. yüksek ve a büyük) $\rightarrow f(\kappa a) = 1.5$

$$U = (\xi \cdot \epsilon_T \epsilon_n / 1.5 \eta) \quad \text{Smoluchowski Denklemi} \quad (3.4)$$

Burada;

f (κa) : Düzeltme faktörü (Elektroforetik Rötör ile ilgili)

ϵ_r : Ortamın statik dielektrik sabiti veya relatif geçirgenliği (birimsiz)

ϵ_0 : Boşluğun (veya vakumlanmış havanın) geçirgenliği ($8.854 \times 10^{-12} \text{ C}_2/\text{Jm}$)

η : Ortamın viskozitesi (Poise) (1 Poise = $0.1 \text{ Kg m}^{-1} \text{ s}^{-1}$)

ξ : Zeta potansiyel (V),

κ : Debye-Huckel Parametresi (1/m),

a: Tane çapı (m)

Bu parametreleri kullanarak zeta potansiyel hesaplanabilir.

Çok küçük taneler için seyreltilmiş solüsyonlar içinde DL(1/k)' nın kalınlığı geniştir,

$\kappa a \ll 1$ ve $f(\kappa a) = 1$ 'dir. (Huckel Denklemi)

Daha çok konsantre solüsyonlar içinde çok büyük taneler için $\kappa a \gg 1$ ve 1/k küçüktür ve

$f(\kappa a) = 1.5$ 'tir. (Smoluchowski Denklemi)

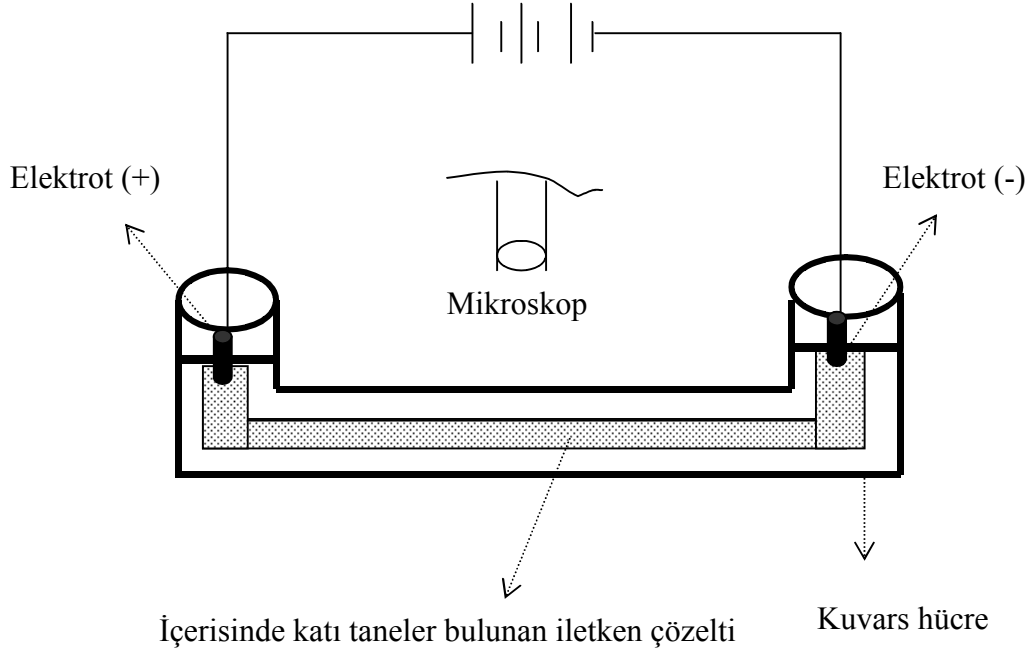
Zeta potansiyel ölçümü için 4 teknik vardır (Çelik ve Ersoy, 2004; Arai, 1992; Polat, 1999).

Bu teknikler;

- 1) Elektroforesis (Electrophoresis)
- 2) Elektroosmosis (Electroosmosis)
- 3) Akım Potansiyeli (Streaming Potential)
- 4) Sedimentasyon Potansiyeli (Sedimentation Potential)

Bu tekniklerden elektroforesis, en iyi bilinen ve minerallerin zeta potansiyel ölçümlerinde en yaygın olarak kullanılan tekniktir. Yüklü bir tane ister nano boyutta (<100 nm) ister koloidal boyutta (<1 μm) ve isterse ince boyutta (<100 μm) olsun, bir hücre içerisinde bulunan iletken bir çözelti içerisine konulup bu hücreye de elektrotlar yardımıyla bir elektriksel alan (potansiyel) uygulandığında taneler kendi yükünün ters işaretindeki elektrota doğru hareket edecektir. Bu hareketin hızı ise tanenin zeta potansiyeli ile doğru

orantılıdır. Yani tanenin zeta potansiyeli (ve tabii yüzey potansiyeli) ne kadar yüksek ise tanenin hareket hızı da o oranda yüksek olacaktır.



Şekil 2.5 Mikroelektroforesis hücresi.

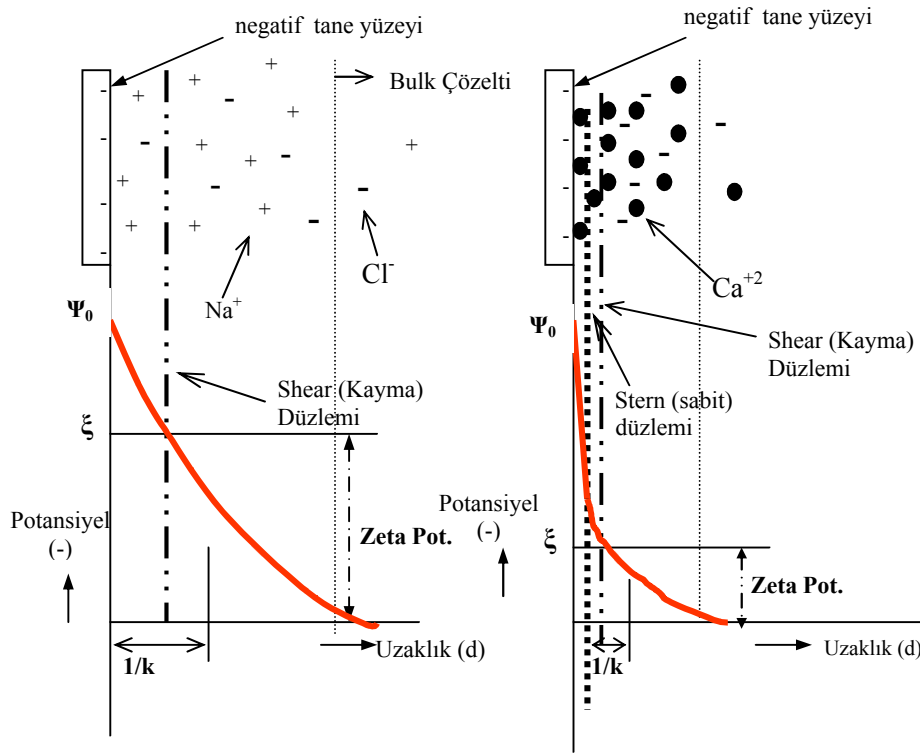
Genellikle, elektroforesis metoduyla elde edilen zeta potansiyel, streaming potansiyel metodu ile elde edilen değerden daha düşüktür. Aynı örnek olsa bile, zeta potansiyel ölçüm yöntemlerinden, kullanılan hücreden ve ölçüm yapandan etkilenir (Aria, 1994).

2.9.1 Elektriksel Çift Tabaka Yapısı

Elektriksel çift tabaka yapısını açıklamak için farklı modeller geliştirilmiştir. Bu modeller;

- Helmholtz (1879) Sabit Tabaka Modeli, [Helmholtz Compact Layer Model]
- Gouy (1910)-Chapman(1913) Dağınık Çift Tabaka Modeli [Gouy Chapman Diffuse Double Layer Model]
- Stern (1924) Modeli
- Grahame (1947) Modeli diğer adıyla (Stern-Grahame veya Gouy-Chapman-Stern-Grahame Modeli)

Bu modeller içerisinde halen en çok kabul gören modellerden birisi olan Stern modeline göre, yüzey elektrik şarjına sahip bir katıyı incelenecek olunursa, su veya bir çözelti içerisinde konulan bu katı tane yüzeyinde, tanenin atom yapısından kaynaklanan bir elektriksel potansiyeli (Ψ_K) vardır. Çözelti içerisindeki zıt işaretli pozitif denge iyonları yüzey yakınında toplanarak bir sabit tabaka (stern tabakası) oluştururlar ve yüzey elektrik yükünü dengelemeye çalışırlar. Denge iyonlarının konsantrasyonları tane yüzeyinde en fazladır ve yüzeyden uzaklaştıkça azalarak çözeltinin normal konsantrasyonuna erişir. Kimyasal dengeye ulaşıldığında, tane yüzeyindeki elektrik yükü (Ψ_K) difüze tabakadaki dağılmış iyonların meydana getirdiği elektrik yükü (Ψ_D) ile dengelenmiş olacaktır. Yani mineral yüzey potansiyeli (Ψ_K) sıfıra inecektir. Bu durum bir kondansatörün zıt elektrik yüklü levhalarına benzetilerek, elektriksel çift tabaka adını almıştır (Şekil 2.3) (Van Olphen, 1977; Hunter, 1988). Tane yüzeyinden uzaklaştıkça Stern tabaka içindeki yüzey potansiyeli lineer olarak azalırken, Stern tabakadan sonraki difüze tabaka içerisinde potansiyel üstel olarak azalır. Solüsyondaki elektrolit konsantrasyonunun artırılması veya düşük değerlikli elektrolitler yerine yüksek değerlikli elektrolitler ilave edilmesi ile difüze çift tabaka bastırılır ve böylece Stern potansiyeli ve zeta potansiyeli düşer (Şekil 2.6).



Şekil 2.6 Sterne göre çift tabaka yapısı.

Aynı molarite ve sabit bir yüzey şarjına sahip solüsyon için, katyon valanslarındaki bir değişim, çift tabaka kalınlığı ve yüzey potansiyelini de etkiler. Katyon valansı artarsa, çift tabakanın kalınlığı düşer. Dielektrik sabiti artarsa, çift tabaka kalınlığı artar. Sıcaklıktaki artış, çift tabaka kalınlığında bir düşüşe ve sabit bir yüzey şarjı için yüzey potansiyelinde de bir düşüşe neden olur. İlave faktörler iyon boyutu, pH ve anyon adsorpsiyonudur. İyonlar sınırlı boyutludur. Bu nedenle, tane yüzeyinin hemen yanında gerçek konsantrasyon beklenenden daha az olacaktır. Katyonların hidrate iyon çapı, mümkün olan maksimum konsantrasyonu belirler (Yükselen 2001).

2.9.2 Potansiyel Tayin Edici İyonlar, PTİ (Potential Determining Ions, PDI)

Potansiyel Tayin Edici İyonlar, tanelerin yüzey yükünü meydana getiren ve onların yüzey potansiyelinin ve/veya zeta potansiyelinin işaretini negatiften pozitive veya pozitiften negatife çevirebilen ve yahut zeta potansiyeli üzerinde çok büyük artış veya azalışlar meydana getirebilen iyonlardır. $BaSO_4$, $CaCO_3$, CaF_2 , AgI vb. çözünebilir iyonik katılarda PTİ' lar bu katıları oluşturan latis iyonlarıdır ki bunlar Ba^{+2} , SO_4^{-2} , Ca^{+2} , CO_3^{-2} , F^- , Ag^+ , I^- .

Metal oksitler (Al_2O_3 , SiO_2 , Fe_2O_3 , TiO_2 vb.), metal hidroksitler ($Al(OH)_3$, $FeOOH$, $SiOH$, $Ni(OH)_2$ vb.), kil mineralleri, bazı hidrofobik mineraller (kömür vb.) ve yapısında karboksil ($COOH$), hidroksil (OH) ve amin (NH_2) gibi aktif gruplar içeren polimerler (poliakrilamid esaslı polimerler gibi) için H^+ ve OH^- iyonları potansiyel tayin edici iyondur (Ersoy 2000).

2.9.3 Etkisiz (Indifferent) İyonlar

Bu tür iyonlar EÇT'nin Stern tabakası içerisine giremez yani spesifik bir adsorplanma yapamaz ve dolayısıyla tanenin yüzey yükü işaretini değiştiremezler. Ancak, sadece EÇT'yi bastırmak suretiyle zeta potansiyelini düşürürler. Mesela Alümina taneleri için Na^+ , Ba^{+2} , Cl^- ve NO_3^- iyonları etkisiz iyonlardır. Etkisiz iyonlar genelde tanelerin sıfır yük noktasının tayininde kullanılmaktadır. Zeta Potansiyel ölçümlerimizi genelde iletken

bir sıvı oluşturmak için sabit bir etkisiz tür tuz konsantrasyonun da yaparız, örneğin 10^{-3} M NaCl veya KNO_3 gibi (Ersoy 2000).

2.9.4 Spesifik Olarak Adsorplanmış İyonlar

Bazı iyonlar tane yüzeyine karşı spesifik bir ilgiye sahip olurlar ve kulombik ve nonkulombik kuvvetler yardımıyla stern tabakası içerisine çekilerek yüzeye sıkıca adsorplanırlar. İşte bu tür iyonlara spesifik olarak adsorplanmış iyonlar denir. Spesifik adsorpsiyon için gerekli şart iyonların yalın (dehidrate) halde olmaları ve yeterli şart ise tane-iyon arasında (bir tür kimyasal bağı sağlayan) kovalent çekim güçlerinin bulunmasıdır. Genelde anyonlar katyonlara göre daha güçlü spesifik adsorpsiyon oluştururlar. Anyonların dehidrate iyonik çapı arttıkça spesifik adsorpsiyonu da artar (anyon çapı: $F^- < Cl^- < Br^- < I^-$, katyon çapı: $Li^+ < Na^+ < K^+ < Cs^+$) fakat bu durum her zaman ve her yerde geçerli olmayabilir (Ersoy 2000).

3. MATERYAL ve METOT

3.1 Deneyde Kullanılan Malzemeler

Bu çalışmada kullanılan çimento CEM I PÇ 42,5 tipi portland çimentosu olup, Afyon Set Çimento A.Ş.'den temin edilmiştir. Deneylerde kullanılacak olan tuz çözeltileri için Merck kalite NaCl ve CaCl₂ kullanılmıştır. Kullanılan saf suyun pH'ı (Metler Toledo Seven Easy S20) 7.40 ve iletkenliği 96.4 µmhos/cm, çeşme suyunun pH'ı 7.82 ve iletkenliği 1117 µmhos/cm, saf su kullanılarak hazırlanan 5x10⁻³ M NaCl çözeltisinin pH'ı 8.26 ve iletkenliği 1516 µmhos/cm ve yine saf su kullanılarak hazırlanan 5x10⁻³ M CaCl₂ çözeltisinin pH'ı 7.67 ve iletkenliği 1664 µmhos/cm'dir.

Çizelge 3.1 Afyon Set CEM I PÇ 42,5 tipi portland çimentosunun kimyasal analizi (%).

SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	K ₂ O	Na ₂ O	Se.CaO
20,52	5,41	3,41	64,11	2,06	1,69	1,08	0,65	1,07

Çizelge 3.2 Kullanılan çeşme suyunun kimyasal analiz sonuçları (mg/l).

Cl	F	NO ₂	PO ₄	SO ₄	CO ₃	HCO ₃	K	Na	NH ₄	Ca	Mg
144	0.4	< 0.1	< 0.1	144	< 10	439	9.6	93.6	< 0.1	112	33.5

3.2 Yoğunluk Tayini

La Chatelier balonuna yaklaşık 1 ml mazot kondu, balonun ağzı kapatıldı ve 20⁰C de su banyosuna konuldu. 1 saat suda bekletildi, çıkarılarak V₁ hacmi okundu. 64 gram çimento numunesi huni yardımı ile balonun içine yavaş yavaş akıtıldı. Sert bir zemin üzerinde hiç kabarcık kalmayana kadar çalkalandı. Sonra balonun ağzı kapatılarak tekrar su banyosuna konuldu. 1 saat sonra su banyosundan çıkarılarak V₂ hacmi okundu. Aşağıdaki formülle de yoğunluk hesaplandı.

$$\text{Yoğunluk} = 64,00 / (V_2 - V_1) \quad (5.1)$$

Yapılan test sonunda kullanılan portland çimentosunun yoğunluğu $3,23 \text{ gr/cm}^3$ olarak hesaplandı.

3.3 Özgül Yüzey Alanı (Blaine)

Kullanılan çimentonun özgül yüzey alanı (Blain) Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Bölümü Çimento Laboratuvarının da bulunan Atom Teknik markalı otomatik Blaine cihazı ile yapıldı (Resim 3.1). Numunenin yoğunluk değeri ($3,23 \text{ gr/cm}^3$) aşağıdaki formülde yerine yazılarak Blaine analizinde kullanılacak olan madde miktarları hesaplandı.

$$\text{Madde miktarı: } V \times (1-e) \times d \quad (5.2)$$

V: Blaine cihazının numune haznesinin hacmi (bulk hacmi) (74.15 cm^3)

e: Porozite (0.5)

d: Numunenin yoğunluğu (3.23 gr/cm^3)

Madde Miktarı: 119.7 gr

Madde miktarları hesaplandıktan sonra bu miktar cihazdaki yerine konduktan sonra oda sıcaklığında Blaine cihazı ile çimentonun özgül yüzey alanı (Blain) belirlendi. Analiz sonucunda çimentonun özgül yüzey alanı $2994 \text{ cm}^2/\text{gr}$ olarak bulundu.



Resim 3.1 Blaine cihazı.

3.4 Hacim Genleşmesi Tayini

Çimento hacminin değişimi Le'Chatalier aleti kullanılarak yapıldı. Kalıp içindeki pastanın genleşmeleri ölçülerek, betonun yıllar sonra göstereceği reaksiyonun hızlı bir şekilde elde edilmesi amaçlanır. Hazırlanan pasta Le'Chatalier halkası içine kondu (Resim 3.2) ve halkanın iki tarafı cam plakalarla kapatıldı. Le'Chatalier halkasının telleri arasındaki mesafe ölçüldü (mesafe = a). Daha sonra Le'Chatalier halkası suyun içine kondu ve 24 saat bekletildi. 24 saat sonunda Le'Chatalier halkasının telleri arasındaki mesafe tekrar ölçüldü (mesafe= b). İki mesafenin farkı hacim değişimini verdi. Yapılan test sonuçlarına göre saf su ile hazırlanan çimentonun 0.2 mm, çeşme suyu ile hazırlanan çimentonun 0.3 mm, 5×10^{-3} M NaCl çözeltisi ile hazırlanan çimentonun 0.3 mm, 5×10^{-3} M CaCl₂ çözeltisi ile hazırlanan çimentonun 0.4 mm hacim genleşmesi gerçekleştiği tespit edildi.



Resim 3.2 Le'Chatalier halkası.

3.5 Vicat Testi

Vicat testleri Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Bölümü Çimento Laboratuvarının da bulunan Matest marka otomatik vicat aletiyle yapıldı (Resim 3.3). Priz başlama ve bitiş sürelerini belirlemek için W/C (su/çimento) oranı 0,34 olacak şekilde ayarlandı. Çimentodan 500 gr numune alındı, 170 ml sıvı (saf su, çeşme suyu, 5×10^{-3} M NaCl, $5 \times$

10^{-3} M CaCl_2) ile karıştırılarak 3dk düşük devirde otomatik karıştırıcı ile karıştırılarak çimento pastası oluşturuldu ve bu pasta vicat testi için kalıplara dökülerek yuvarlak bakır bir kaba konduktan sonra üzeri ortamda kullanılan sıvı ile doldurulup cihaz çalıştırıldı. Hazırlanan çimento hamurlarının otomatik vicat aleti ile priz başı ve bitiş süreleri tespit edildi.



Resim 3.3 Matest marka otomatik vicat cihazı ve test öncesi çimento pastası.

3.6 Zamana Bağlı Zeta Potansiyel Ölçümü

Portland Çimentosu zamana bağlı olarak Zeta Potansiyel (ZP) ölçümleri Anadolu Üniversitesi Fen Fakültesi Fizik Bölümünde bulunan ve Faz Analizli Işık Saçınımı ile Laser (4mW He-Ne, 633nm) Doppler Velocimeter yöntemlerinin birleşmesiyle oluşturulan Karışık Modlu Faz Analizli Işık Saçınımı [M3-Pals (Mixed Mode

Measurement Phase Analysis Light Scattering)] tekniğini kullanan Malvern marka Zetasizer ZS90 model Zetametre ile yapıldı (Resim 3.4). Tanelerin Elektroforetik Mobiliteleri cihaz tarafından ölçüldükten sonra yazılım programı, Smoluchowski denklemini kullanarak tanelerin zeta potansiyelini otomatik olarak (ζ) hesapladı.

Sırasıyla her bir süre (15, 30, 60, 90, 120, 150, 180, 240, 360 ve 480 dakika ve 1 gün) için ayrı ayrı çimento süspansiyonu hazırlanarak ZP ölçümleri şu şekilde yapıldı: 0.1 g portland çimentosu 100 ml'lik erlen içerisine tartılarak kondu ve üzerine 100 ml (yani yaklaşık 99,99 ml) su veya çözelti ilave edildi. Süspansiyonlar magnetik karıştırıcıda 500 rpm'de gerektiği süre kadar karıştırıldı. Zeta ölçümü yapılmadan hemen önce süspansiyon ultrasonik dağıtıcıda 20 saniye kadar disperse edildi. Daha sonra süspansiyon içerisinden bir enjektör yardımıyla 0.75 ml kadar çekilerek zeta ölçüm hücresine enjekte edildi. Bütün ölçümler 23 °C'de yapıldı. Sıcaklık parametresinin dengeye gelmesi için 5 dakikalık denge süresi (equilibrium time) tanımlandı. Her bir ölçüm için 40 run tanımlandı ve bu şekilde üç ölçüm yapıldı. Bu üç ölçümden en uygun (standart devir değeri en uygun olanların) olanlar seçilerek ortalamaları alındı.

- Kullanılan saf suyun doğal pH'sı: 6.8-7.0 arası, iletkenliği: 96.4 $\mu\text{mhos/cm}$
- Kullanılan çeşme suyunun doğal pH'sı: 7.5-7.9 arası, iletkenliği: 1117 $\mu\text{mhos/cm}$
- NaCl'nin (Sodium chloride) markası: Carlo Erba(99.5%)
- CaCl₂.2H₂O'nun (Calcium chloride) markası: Carlo Erba(99%)



Resim 3.4 Malverne marka Zetasizer ZS90 model Zetametre.

3.7 PH Profili (Zamana Göre pH Değişimi)

Çimentonun zamana göre pH değişimini ölçmek için ± 0.01 hassasiyete sahip Mettler Toledo marka Seven Easy S20 model cam elektrotlu pH Metre ve Velp marka manyetik karıştırıcı kullanıldı (Resim 3.5). Her bir sıvı içerisinde zamana bağlı pH profilleri için, 100 ml sıvıyı beher içine alarak manyetik karıştırıcıda karıştırırken ilk pH değeri alındı. Karıştırma devam ederken içine 0.1 gr çimento ilave edildi ve hemen kronometreye basıldı. İlk 10 dakikada her 15 saniyede bir, 20'nci dakikaya kadar her 2 dakikada bir sonrasında 8 saat boyunca her 15 dakikada bir en son 24 saat sonra karışımın pH'sı okundu ve çimentonun zamana bağlı pH değişiminin grafikleri oluşturuldu.



Resim 3.5 Deneylerde kullanılan pH metre ve manyetik karıştırıcı.

3.8 Zamana Bağlı Olarak Çimento'dan Çözeltiye Geçen İyonların Analizi

Zamana bağlı olarak çimentodan çözeltiliye geçen iyon cinsi ve miktarı analizleri Perkin Elmer marka ve ICP OES 4300 model cihazda yapıldı (Resim 3.6). ICP analizleri için çimentodan 5 gr numune alınmış ve su/çimento oranı 0.34 olacak şekilde su ilave edildi. Bu karışım 15 dakika orbital karıştırıcıda 400 dev./dk. çalkalandı ve 15 dakika süreyle santrifüj cihazında 4000 dev./dk da santrifüj edilerek katı sıvı ayrımı yapıldı. Sıvı kısımları otomatik pipet yardımı ile kodlanmış kaplara alındı. Bu çözeltiler siyah bant filtre kağıdında süzülerek 50 ml'lik balon jodelere 0.5 ml otomatik pipet yardımı ile

çekilerek dolduruldu, üzerleri saf su ile 50 ml ye tamamlandı ve yeniden çalkalandı. Bu karışımlar 10 ml'lik ICP cihaz haznesine konularak analizler gerçekleştirildi. Bu 15 dakikalık süre için yapılan işlemler ayrı ayrı sırasıyla 30 dk, 45 dk, 1 ve 2 saatlik süreler için de yapıldı ve çimentoya çözültiden geçen iyonlar ve miktarları tespit edilip tablo haline getirildi.



Resim 3.6 Perkin Elmer marka ve ICP OES 4300 model cihaz.

3.9 X- Işınları Kırınımı (XRD) ile Mineralojik Analizi

Hidrate çimento numunelerinin XRD analizleri Afyon Kocatepe Üniversitesi Teknoloji Uygulama ve Araştırma Merkezi (TUAM) laboratuvarlarında Shimadzu marka XRD-6000 model cihazda Cu K-alfa ışınması kullanılarak gerçekleştirildi. Vicat analizinde kullanılan çeşitli sıvılarla hazırlanan çimentodan analiz bitiminin hemen ardından XRD analizinde kullanılmak üzere bir numune alındı. Hidratasyon davranışını durdurmak için asetonun içerisine kondu. Numuneler analizden bir gün önce aseton içerisinde havanda elle öğütülerek yaklaşık 100 mikron altı boyutuna indirildi. Sonra saat camı içerisinde 60 °C sıcaklıktaki etüvde kuruttuktan sonra 10 gr tartarak XRD analizleri yapıldı.

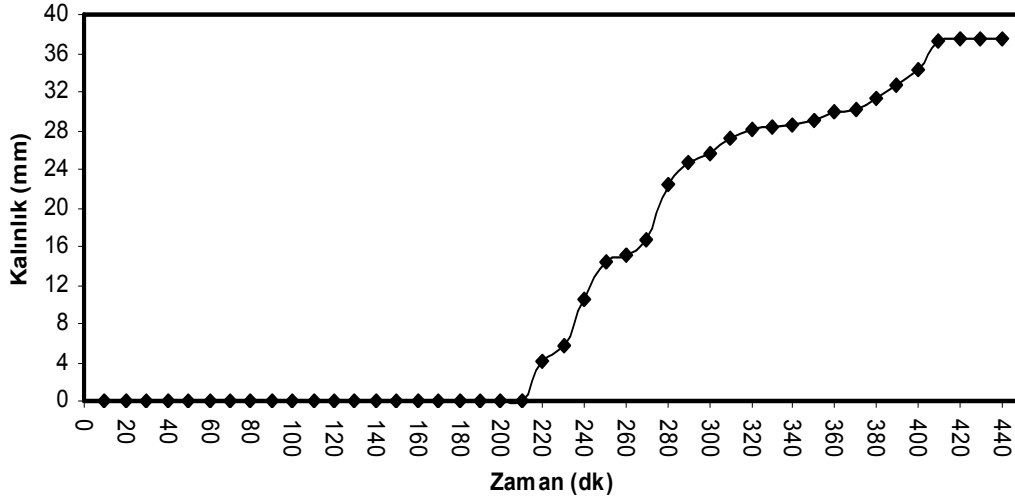
3.10 Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ve Elementer Analiz (EDX)

Taramalı Elektron Mikroskop (SEM) ve EDX analizleri, TUAM laboratuvarında Leo marka 1430 VP model SEM cihazında yapıldı. Vicat analizinde kullanılan çeşitli sıvılarla hazırlanan çimentodan analiz bitiminin hemen ardından SEM görüntüleme ve EDX analizinde kullanılmak üzere bir numune alındı ve aseton içerisine konuldu. Analizden bir gün önce, ayırdığımız numunelerden bir miktar parça kopartıldı. Bu parçalar saat camı içerisine alınarak 60 °C sıcaklıktaki etüvde kurutuldu ve üzeri karbon ile kaplandıktan sonra çimentonun SEM görüntüleri çekildi ve bu çekilen görüntülerden tespit ettiğimiz noktalarından noktasal EDX analizleri yapıldı.

4. BULGULAR ve TARTIŞMA

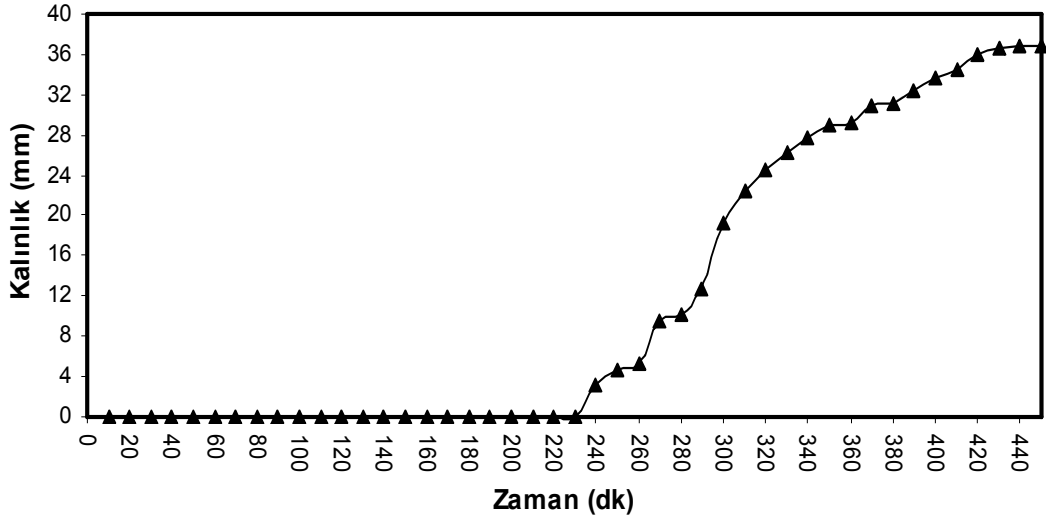
4.1 Saf su, Çeşme Suyu ve Tuzlu Su (NaCl,CaCl₂) ile Hazırlanan Çimento Pastasının Vicat Testi Sonuçları

Portland çimentosu ile her bir sıvı için (saf su, çeşme suyu, 5×10^{-3} M NaCl, 5×10^{-3} M CaCl₂) ayrı ayrı hazırlanan ve W/C oranı 0.34 (500 g çimento + 170 g sıvı) olan çimento pastalarının otomatik vicat aleti ile priz başları ve sonları tespit edilerek sonuçlar grafiklere aktarılmıştır. Şekil 4.1’de çeşme suyu ile hazırlanan çimento pastasının vicat analizi sonuçları verilmiştir. Şekilde görüldüğü üzere çeşme suyu ile hazırlanan çimentonun priz başı 220 dk ve priz sonu ise 410 dakikadır (priz aralığı 190 dk).



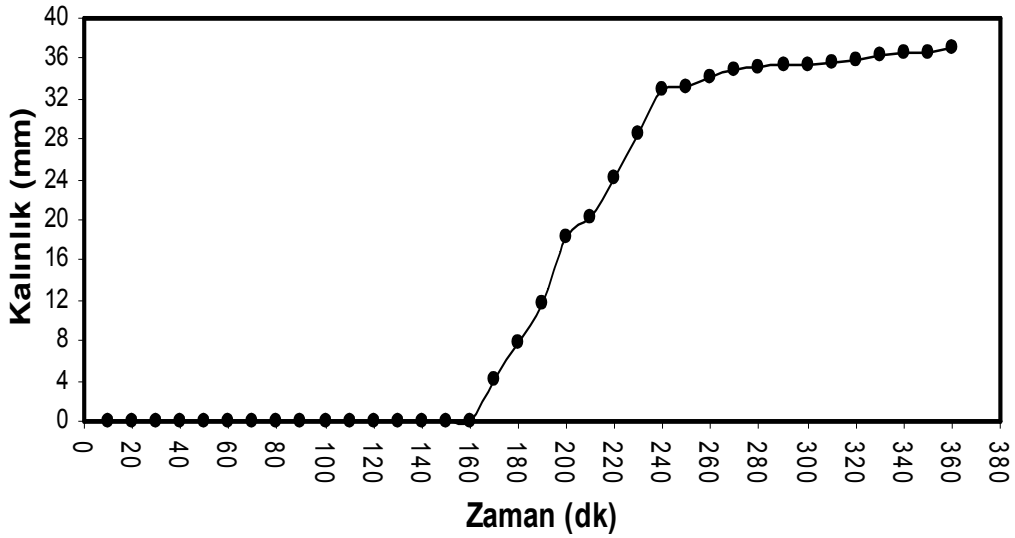
Şekil 4.1 Çeşme suyu ile hazırlanan çimento pastasının vicat testi sonucu (EK-1).

Saf su kullanılarak hazırlanan çimento pastasının vicat testi sonuçları ise Şekil 4.2’de verilmiştir. Şekle göre saf su ile hazırlanan çimento pastasının priz başı 250 dk ve priz sonu ise 430 dk’dır (priz aralığı 190 dk).



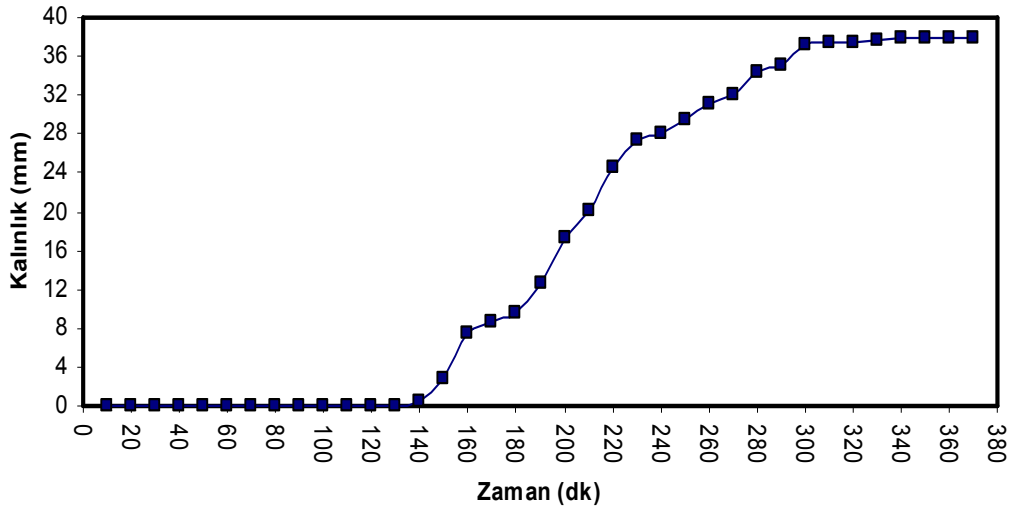
Sekil 4.2 Saf su ile hazırlanan çimento pastasının vicat testi sonucu (EK-2).

Şekil 4.3'de ise 5×10^{-3} M NaCl çözeltisi ile hazırlanan çimento pastasının vicat testi sonuçları görülmekte olup, şekle göre priz başı 170 dk ve priz sonu ise 330 dk olarak gerçekleşmiştir (priz aralığı 160 dk).



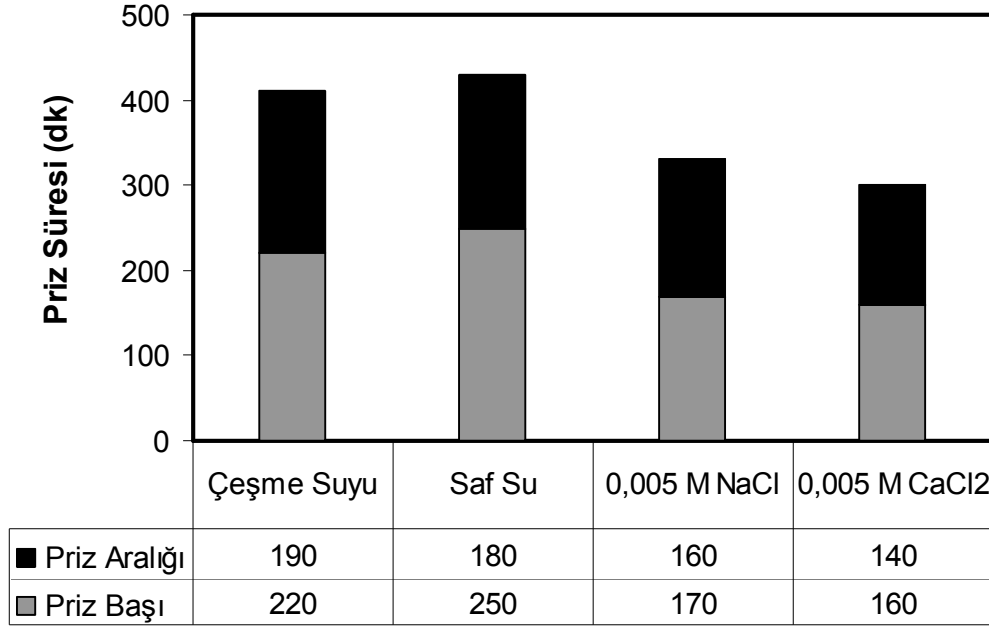
Sekil 4.3 5×10^{-3} M NaCl ile hazırlanan çimento pastasının vicat testi sonucu (EK-3).

Şekil 4.4'de ise 5×10^{-3} M CaCl₂ ile hazırlanan çimento pastasının vicat testi sonuçları verilmiştir. Çimentonun priz başı 160 dk ve priz sonu ise 300 dk'da gerçekleşmiştir (priz aralığı 140 dk). En hızlı priz alan çimento pastası bu olmuştur.



Sekil 4.4 5×10^{-3} M CaCl_2 ile hazırlanan çimento pastasının vicat testi sonucu (EK-4).

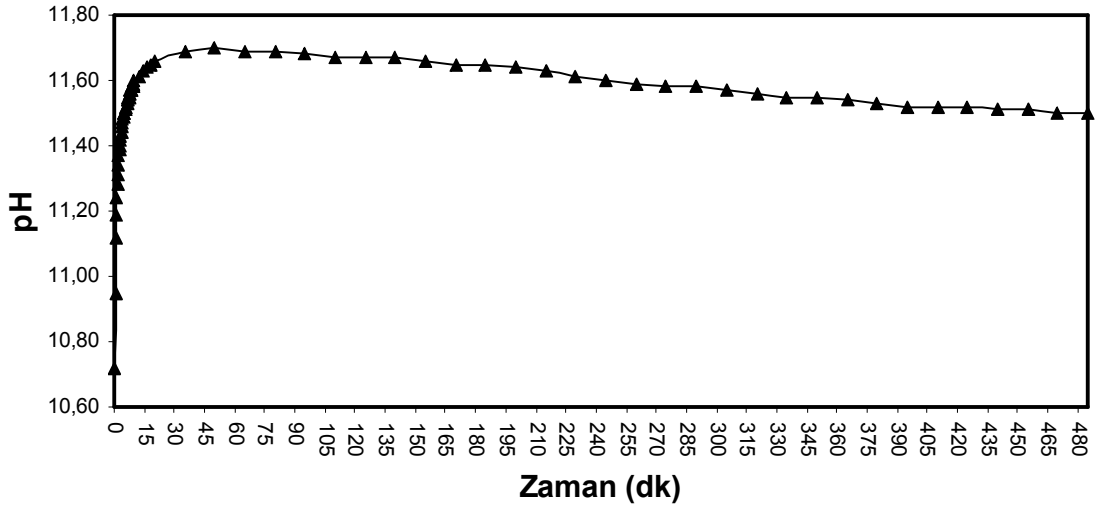
Şekil 4.5’de kullanılan bütün sıvılarla hazırlanan çimento pastasının priz başı ve priz sonları toplu olarak verilmiştir. Kullanılan çimento pastalarının priz başı için elde edilen değerler saf su, çeşme suyu, 5×10^{-3} M NaCl çözeltisi ve 5×10^{-3} M CaCl_2 çözeltisi için sırasıyla 250, 220, 170 ve 160’ıncı dakikalardır ve yine sırası ile 430, 410, 330 ve 300’üncü dakikalarda da priz sonu değerleri elde edilmiştir. Grafikten de anlaşılacağı üzere 5×10^{-3} M CaCl_2 çözeltisi ile hazırlanan çimentonun diğerlerine göre daha hızlı priz aldığı ve priz aralığının daha dar olduğu görülmüştür. 5×10^{-3} M NaCl çözeltisi ile hazırlanan çimentonun ise çeşme suyuyla ve saf suyla hazırlanan çimentolara göre daha hızlı priz aldığı ve priz aralığının daha dar olduğu görülmüştür. Netice olarak, CaCl_2 ve NaCl ile hazırlanan çimento pastasının daha çabuk priz aldığını ve priz aralığını azalttığını söyleyebiliriz. Literatürden edinilen bilgilere göre CaCl_2 ’ün priz hızlandırıcı etkisi vardır (Hewlett, 1998).



Şekil 4.5 Saf su, çeşme suyu ve tuzlu su (5×10^{-3} M NaCl, 5×10^{-3} M CaCl₂) ile hazırlanan çimento pastasının vicat test sonuçları.

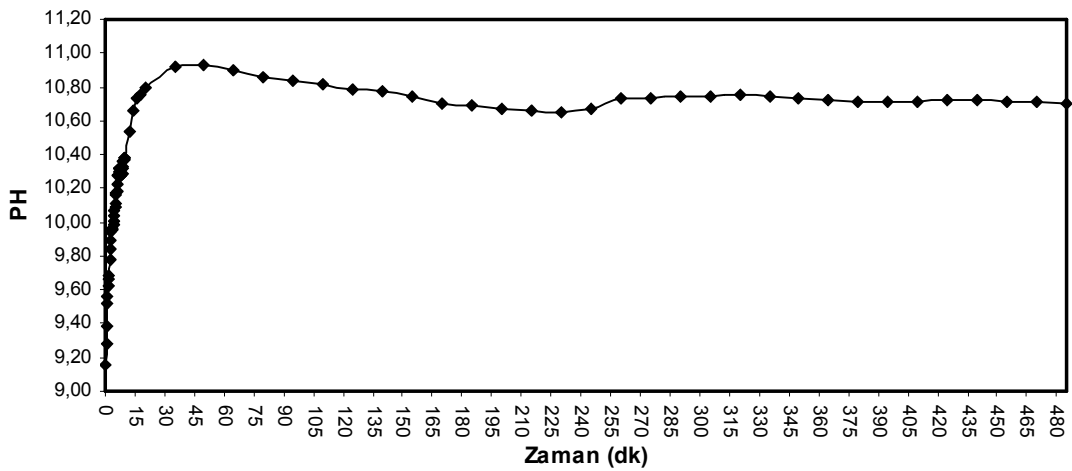
4.2 Saf Su, Çeşme Suyu ve Tuzlu Su (NaCl,CaCl₂) İçerisinde Hazırlanan Çimento Süspansiyonun Zamana Bağlı pH Değişimi

Şekil 4.6'da Çeşme suyu ile hazırlanan çimento süspansiyonun zamana bağlı pH değişimi sonuçları verilmiştir. Şekilde görüldüğü üzere çimento katılmadan önce çeşme suyunun ilk pH'sı 7.82 iken 0.1 gr çimento ilave edildikten 25 sn sonra 9.16'ya 2 dakika sonra 9.68'e, 10 dakika sonra 10.38'e artmış ve ilk 20 dakika içinde hızlı yükselmiştir. Sonraki 45-50 dakika artışın azalarak devam ettiği ve bu dakikadan sonra yaklaşık 260'ıncı dakikaya kadar değerlerde hafif düşüşler olduğu, bu dakikadan itibaren 8'inci saate kadar fazla değişiklik olmadığı görülmüştür. Bir gün sonraki pH'sı ise 10.47 olarak ölçülmüştür.



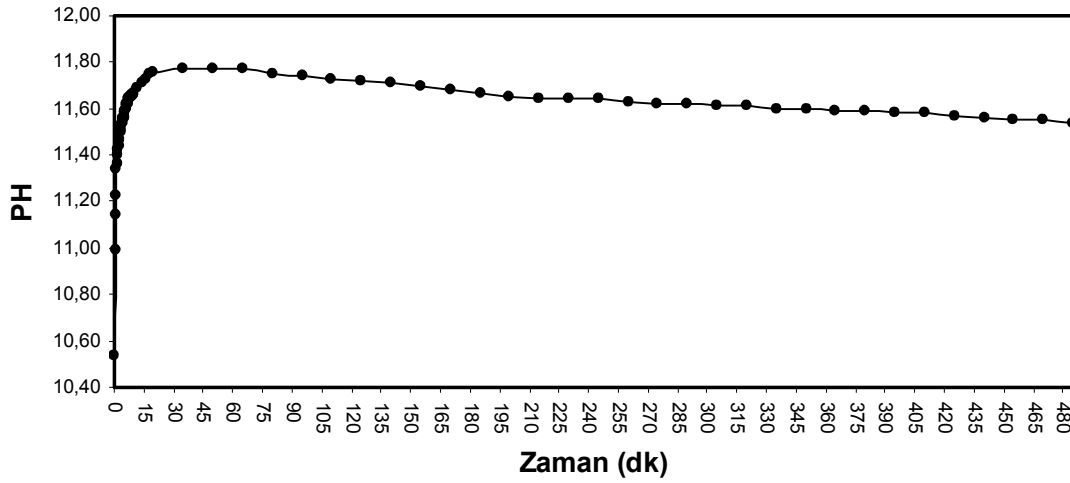
Şekil 4.6 Çeşme suyu ile hazırlanan çimento süspansiyonunun zamana bağlı pH profili (EK-5) [0.1 g çimento/ 100 mL sıvı; İlk pH: 7.82; 1440 dk'daki pH: 10.27].

Şekil 4.7'de Saf su ile hazırlanan çimento süspansiyonunun zamana bağlı pH değişimi sonuçları verilmiştir. Şekilde görüldüğü üzere çimento katılmadan önce saf suyun ilk pH'sı 7.40 iken 0.1 gr çimento ilave edildikten 25 sn sonra 10.72'ye, 1 dakika sonra 11.19'a ve 10 dakika sonra 11.60'a artmış ve ilk 20 dakika içinde hızlı yükselmiştir. Bu dakikadan itibaren 8'inci saate kadar pH değerlerinde küçük düşüşler olmuş veya fazla değişiklik olmadığı görülmüştür. Bir gün sonraki pH'sı ise 10.31 olarak ölçülmüştür.



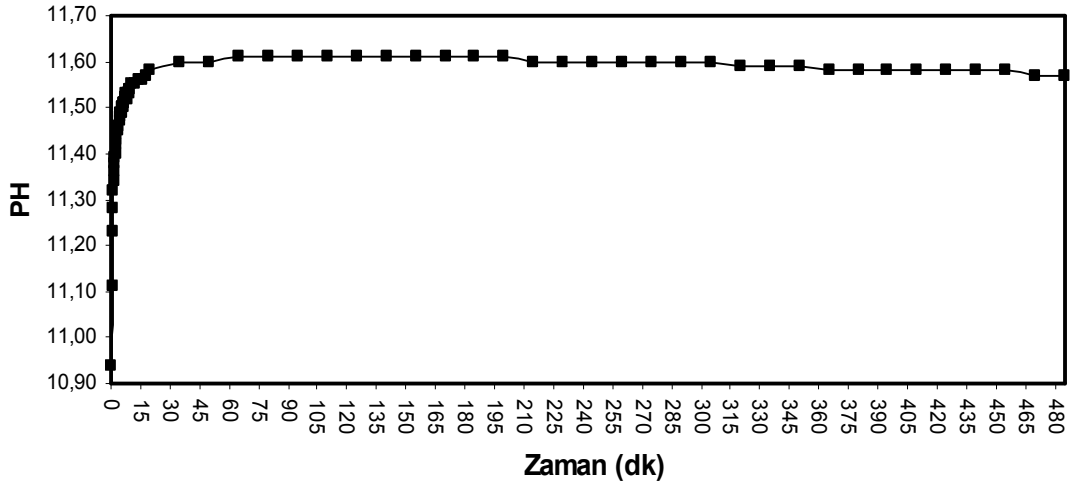
Şekil 4.7 Saf su ile hazırlanan çimento süspansiyonunun zamana bağlı pH profili (EK-6) [0.1 g çimento/ 100 mL sıvı; İlk pH: 7.40; 1440 dk'daki pH: 10.31].

Şekil 4.8'de 5×10^{-3} M NaCl ile hazırlanan çimento süspansiyonunun zamana bağlı pH değişimi sonuçları verilmiştir. Şekilde görüldüğü üzere çimento katılmadan önce 5×10^{-3} M NaCl'ün ilk pH'sı 8.26 iken 0.1 gr çimento ilave edildikten 25 sn sonra 10.54'de 2 dakika sonra 11.42'ye 10 dakika sonra 11.67'ye artmış ve ilk 15 dakika içinde hızlı bir artış olmuştur. Bu dakikadan itibaren 8'inci saate kadar pH değerlerinde küçük azalmalar olmuş veya fazla değişiklik olmadığı görülmüştür. Bir gün sonraki pH'sı ise 11.28 olarak ölçülmüştür.



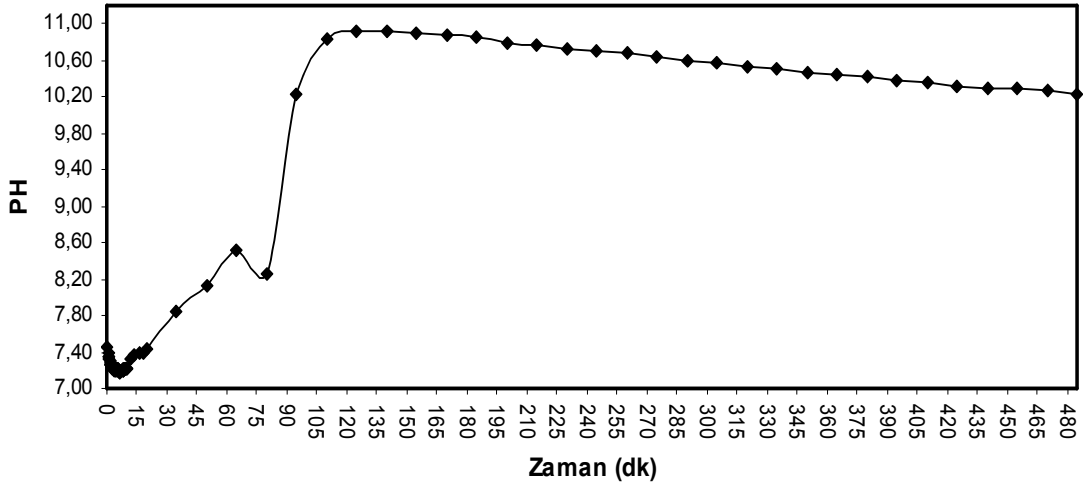
Şekil 4.8 5×10^{-3} M NaCl ile hazırlanan çimento süspansiyonunun zamana bağlı pH profili (EK-7) [0.1 g çimento/ 100 mL sıvı; İlk pH: 8.26; 1440 dk'daki pH: 11.28].

Şekil 4.9'da 5×10^{-3} M CaCl_2 ile hazırlanan çimento süspansiyonunun zamana bağlı pH değişimi sonuçları verilmiştir. Şekilde görüldüğü üzere çimento katılmadan önce 5×10^{-3} M CaCl_2 'ün ilk pH'sı 7.67 iken 0.1 gr çimento ilave edildikten 25 sn sonra 10.94'e 2 dakika sonra 11.38'e artmış ve ilk 15 dakika içinde hızlı yükselmiştir. Bu dakikadan itibaren 8'inci saate kadar fazla değişiklik olmadığı görülmüştür. Bir gün sonraki pH'sı ise 11.25 olarak ölçülmüştür.



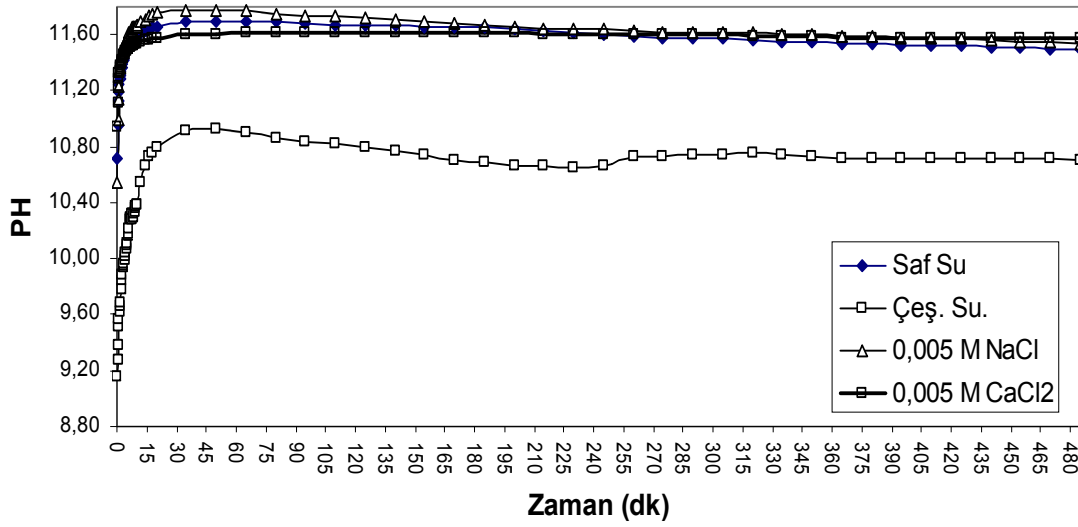
Şekil 4.9 5×10^{-3} M CaCl_2 ile hazırlanan çimento süspansiyonunun zamana bağlı pH profili (EK-8) [0.1 g çimento/ 100 mL sıvı; İlk pH: 7.67; 1440 dk'daki pH: 11.25].

Şekil 4.10'da %50 izopropil alkol, %50 saf su ile hazırlanan çimento süspansiyonunun zamana bağlı pH değişim sonuçları verilmiştir. Şekilde görüldüğü üzere alkol-saf su karışımının ilk pH'sı 8.73 iken 0.1 gr çimento katıldığında PH değeri ilk 15 dakika düşmüş sonraki zamanlarda artış göstererek yaklaşık 100'üncü dakikada maksimum seviyeye ulaşarak tekrar bu dakikadan sonra pH değerinde düşüş olarak, bir gün sonra 8.80 değerine inmiştir.



Şekil 4.10 %50 izopropil alkol, %50 saf su ile hazırlanan çimento süspansiyonunun zamana bağlı pH profili (EK-9) [0.1 g çimento/ 100 mL sıvı; İlk pH: 8.73; 1440 dk'daki pH: 8,80].

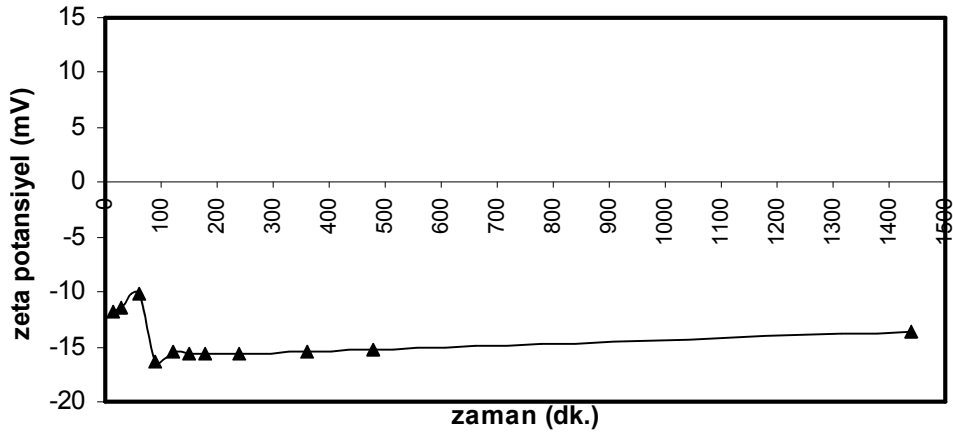
Şekil 4.11’de her bir sıvı ortamda hazırlanan çimento süspansiyonlarının zamana bağlı pH değişimleri kıyaslama amacıyla toplu olarak verilmiştir. Şekilde görüldüğü gibi çeşme suyu ile hazırlanan çimentonun pH değerleri 9.16-10.38 aralığında iken diğer saf su ve tuzlu sularla (NaCl, CaCl₂) hazırlanan çimentonun pH değerleri 10.30-11.70 aralığında olduğu görülmüştür. Özellikle pH ölçümlerinde kullanılan sıvıların ilk pH değerleri düşük iken içerisine çimentonun katılması ile yaklaşık ilk 5 dakika içerisinde hızlı bir artışın olduğu gözlemlenmiştir. Bu durumun hidrasyon reaksiyonları sonucu ortaya çıkan Ca(OH)₂’lerin çözünmesiyle ortama geçen OH⁻ iyonlarından kaynaklandığı söylenebilir.



Şekil 4.11 Saf su, çeşme suyu ve tuzlu su (NaCl,CaCl₂) ile hazırlanan çimento süspansiyonunun zamana bağlı pH profili.

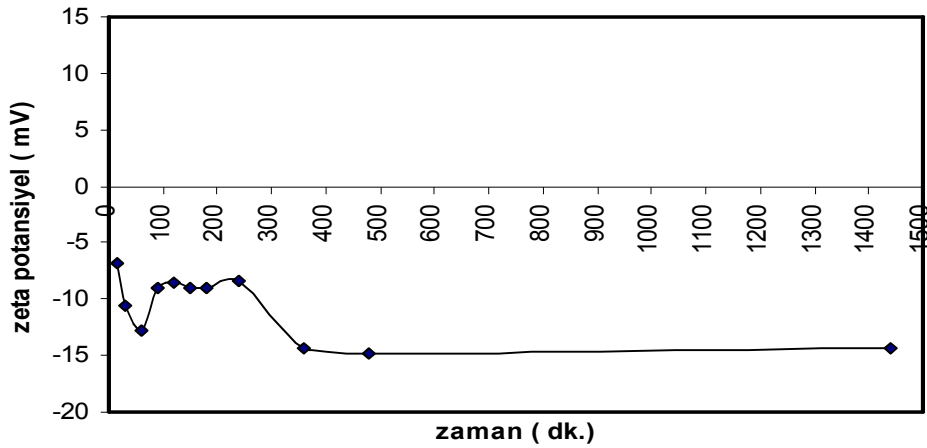
4.3 Saf Su, Çeşme Suyu ve Tuzlu Su (NaCl,CaCl₂) İçerisinde Çimentonun Zamana Bağlı Zeta Potansiyel (ZP) Değişimi

Şekil 4.12’de çimentonun çeşme suyu içerisinde zamana bağlı ZP değişimi verilmiştir. 15’inci dakikada -11.18 mV iken 60’ıncı dakikaya kadar mutlak değerce azalarak -10.2 mV olmuştur. Bu dakikadan sonra ZP değerinde artış başlamış ve 90’ıncı dakikada -16.3 mV değerine ulaşmıştır. 90’ıncı dakikadan sonra az bir düşüşle 8 saat sonunda -15.2 mV’a kadar düşmüş ve bir gün sonunda -13.7 mV değerine inmiştir.



Şekil 4.12 Çimentonun çeşme suyu içerisinde zamana bağlı zeta potansiyel değişimi (EK-10) (Vicat testine göre Priz Başı: 190 dk, Priz Sonu: 410 dk).

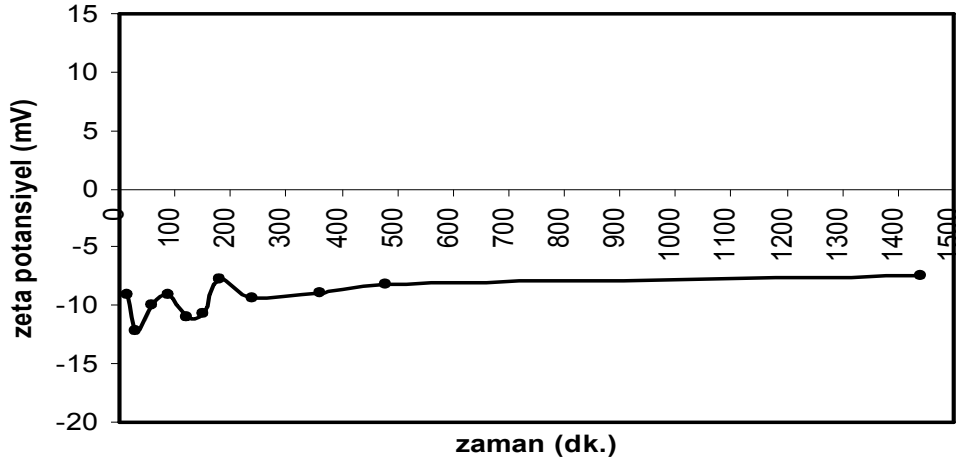
Şekil 4.13'de çimentonun saf su içerisinde zamana bağlı ZP değişimi verilmiştir. 15'inci dakikada -6.75 mV olan ZP değeri 60'ıncı dakikaya kadar mutlak değerce artarak -12.8 mV olmuştur. Bu dakikadan sonra ZP değerinde düşüş olmuş ve 90'ıncı dakikada -9.02 mV değerine ulaşmıştır. 120 ila 240'ıncı dakikalar arasında çok fazla değişiklik olmayarak düz gitmiş ve 360'ıncı dakikada ani yükseliş ile -14.3 mV'a kadar artmış ve bir gün sonunda -14.4 mV değerine ulaşmıştır.



Şekil 4.13 Çimentonun saf su içerisinde zamana bağlı zeta potansiyel değişimi (EK-11) (Vicat testine göre Priz Başı: 250 dk, Priz Sonu: 430 dk).

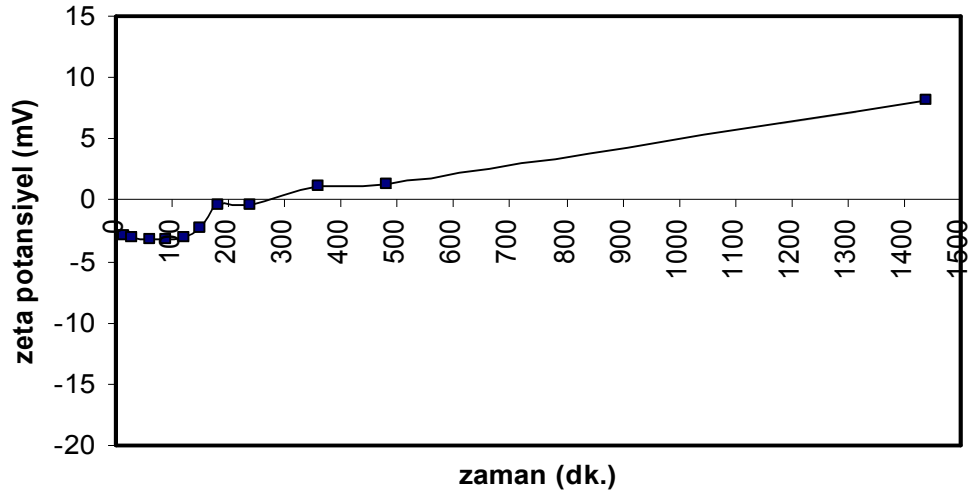
Şekil 4.14' de çimentonun 5×10^{-3} M NaCl içerisinde zamana bağlı ZP değişimi verilmiştir. ZP 15'inci dakikada -9 mV iken, 30'uncü dakikaya kadar mutlak değerce

artarak -12.1 mV olmuştur. Bu dakikadan sonra 60 ila 150'inci dakikalar arasında değerlerde dalgalanmalar olmuş ve 180'inci dakikada -7.68 mV değerine ulaşmıştır. Bu dakikadan sonra çok fazla değişiklik olmayarak düz gitmiş ve bir gün sonunda -7.39 mV değerine ulaşmıştır.



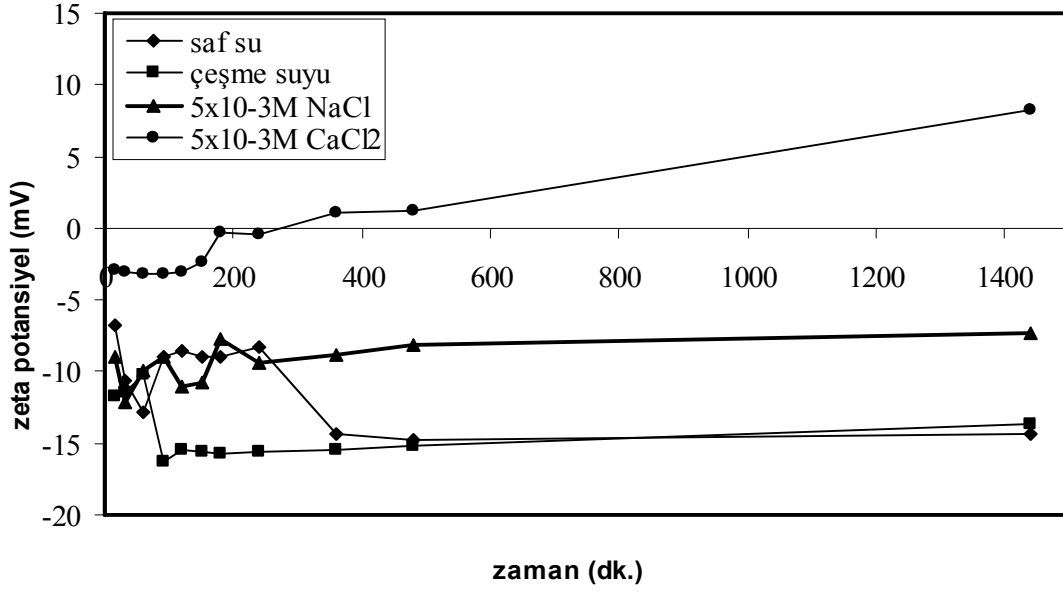
Şekil 4.14 Çimentonun 5×10^{-3} M NaCl içerisinde zamana bağlı zeta potansiyel değişimi (EK-12) (Vicat testine göre Priz Başı: 160 dk, Priz Sonu: 330 dk).

Şekil 4.15' de çimentonun 5×10^{-3} M CaCl_2 çözeltisi içerisinde zamana bağlı ZP değişimi verilmiştir. 15'inci dakikada -2.92 mV iken 150'inci dakikaya kadar mutlak değerce azalarak -2.31 mV olmuştur. Bu dakikadan sonra ZP değerinde yükselmeye beraber yaklaşık olarak 280'inci dakikada sıfır yük noktasına (SYN) ulaşmış ve bu noktadan itibaren ZP değerleri pozitif olmuş ve bir gün sonunda 8.18 mV değerine ulaşmıştır.



Şekil 4.15 Çimentonun 5×10^{-3} M CaCl_2 içerisinde zamana bağlı zeta potansiyel değişimi (EK-13) (Vicat testine göre Priz Başı: 140 dk, Priz Sonu: 300 dk).

Şekil 4.15’de çimentonun her bir sıvı içerisinde zamana bağlı ZP değişimleri bir arada verilmiştir. Grafikten de anlaşılacağı üzere sadece CaCl_2 içinde çimentonun ZP değeri sıfır yük noktasına ulaşır negatiften pozitive dönüşmektedir. Bu ise çimentonun ZP’nin azalmasındaki en etkin iyonların Ca^{2+} iyonları olduğunu başka bir ifadeyle potansiyel tayin eden iyonlar (PTİ) olduğunu göstermektedir. Daha önce yapılan çalışmalar da bunu desteklemektedir (Nagele and Schneider, 1989; Zingg et al., 2008). Buna karşın yine aynı makalede (Nagele and Schneider, 1989) Na^+ ve K^+ iyonlarının da çimento için PTİ olduğu ifade edilmesine rağmen bu çalışmada Na^+ iyonları için bunu söylemek mümkün olmamıştır. Öte yandan Viallis-Trerisse ve ark.(2001) yaptıkları çalışmaya göre Na^+ ve Li^+ etkisiz (indifferent) iyon olduğu tespit edilmiştir. Diğer yandan Nagele and Schneider, (1987) 10^{-3} M NaCl / KCl varlığında zamana bağlı ZP ölçümü yapmış ve NaCl içerisinde tüm zamanlarda (15-120 dakika) pozitif, aynı süre içerisinde KCl çözeltisinde ise negatif ZP değerleri ölçülmüştür.



Şekil 4.16 Çimentonun saf su, çeşme suyu ve tuzlu su (NaCl,CaCl₂) içerisinde zamana bağlı zeta potansiyel değişimi (EK-14).

4.4 Zamana Bağlı Zeta Potansiyel Değişimleri ve Priz Başı/Priz Sonu Süreleri Arasındaki İlişki

Şekil 4.16'de verilen çimentonun her bir sıvı içerisinde zamana bağlı ZP değişimlerine ve Şekil 4.5'de verilen her bir sıvı ile hazırlanan çimentonun vicat test sonuçları kıyaslandığında aşağıdaki hususlar dikkat çekmektedir. Saf su için yaklaşık 240-270'inci dakikalar arasında çimentonun ZP değerindeki mutlak değerce artışla, çimentonun priz başı süresinin (250 dk) yaklaşık olarak çakıştığı ve yine 380-430'inci dakikalar arasında ZP'deki düşüşün ise priz sonu (430 dk) süresine denk geldiği görülmektedir. Çeşme suyuna ZP eğrisine bakıldığında ilk 90 dakika içerisinde bir artış olup bundan sonra hemen hemen sabit seyretmektedir. Buna karşın priz başı değeri 220 dakika olup, Nagele and Schneider, (1989) ve Nagele'nin (1986) ileri sürdüğü priz başındaki ZP değişimi yargısının gerçekleşmediği görülmüştür. NaCl varlığında elde edilen priz başı süresi 170 dakika olup (Şekil 4.5) ZP eğrisine bakıldığında ise 180 dakikada yaklaşık -12 mV olan ZP'nin kısmen azalarak -8 mV'a indiği ve dolayısıyla iki veri arasında Nagele and Schneider'ın (1989) ve Nagele (1986) iddiasını destekleyici bir durum olduğu görülmektedir. CaCl₂ varlığında çimento pastasının priz başı değeri 140 dakika olup bu

dakikada ölçülen ZP değeri yaklaşık -4 mV iken bu dakikadan sonra azalmaya başlamakta ve yaklaşık 200'inci dakikadan sonra ise çimentonun yüzey yükü pozitifte geçmektedir. Dolayısıyla 140'ıncı dakikadan sonra başlayan ZP değişimi priz başını işaret ettiği düşünülmektedir.

4.5 Zamana Bağlı Olarak Çimento'dan Çözeltiye Geçen İyonların (ICP) Analizi

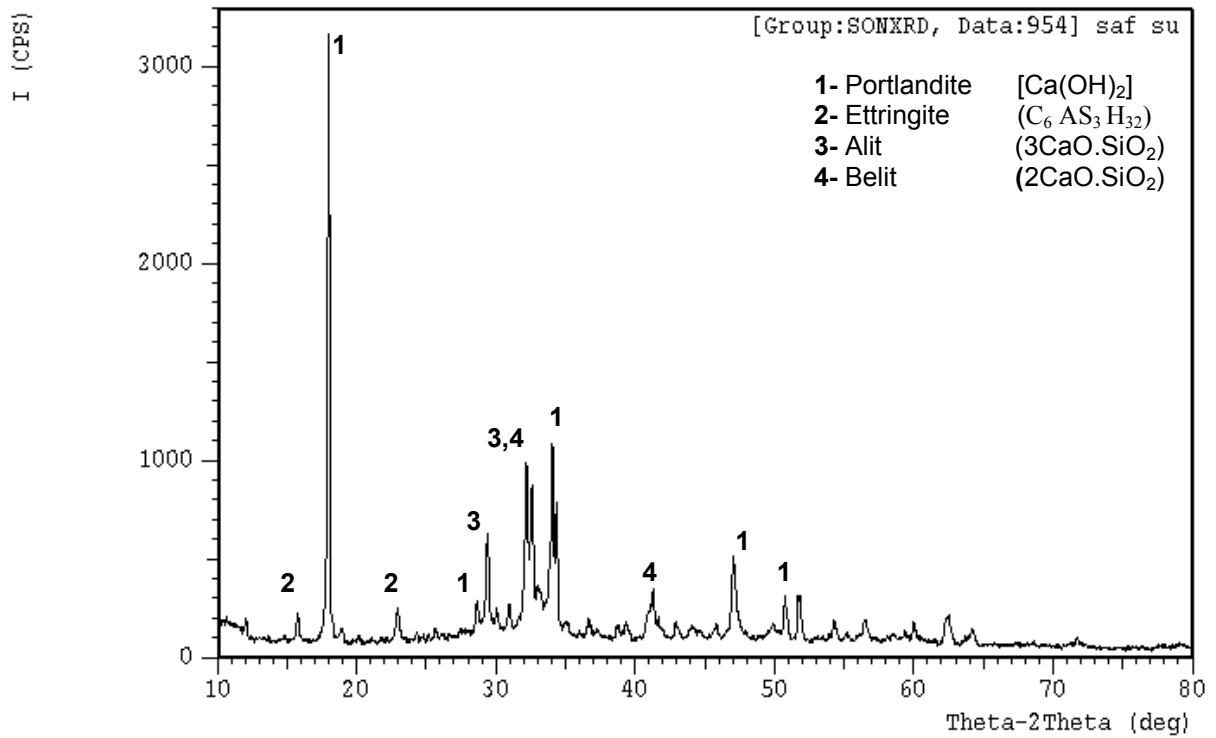
Çizelge 4.1'de çimentodan zamana bağlı olarak çözeltiliye geçen iyonlar ve iyon miktarları (mg/l) verilmiştir. Çizelgede görüldüğü gibi en çok çözeltiliye iyon veren Na^+ , sonra sırası ile Ca^{+2} , Mg^{+2} ve K^+ olmuştur. Ca^{+2} ve Na^+ 60'ıncı dakikaya kadar çözeltiliye geçen iyon miktarları artmış, bu dakikadan sonra artış çok az miktarda, Mg^{+2} ve K^+ 45'inci dakikaya kadar çözeltiliye geçen iyon miktarları artmış, bu dakikadan sonra artış çok az miktarda olmuştur. Literatürden de bilindiği gibi çimento por suyunda bulunan başlıca iyonlar Na^+ , K^+ , Ca^{+2} , OH^- iyonları olup, bunun haricinde Si^+ , SO_4^{-2} gibi iyonlarda düşük miktarda olduğu görülmektedir (Nagele, 1985; Zingg, 2008; Chatterji and Kawamura,1992). Çözeltiliye geçen Ca^{+2} , Na^+ , Mg^{+2} ve K^+ iyon miktarlarının her dördünde 60'ıncı dakika ve sonrasında sabit bir seyir izlediği dikkati çekmektedir.

Çizelge 4.1 Çimentodan zamana bağlı olarak çözeltiliye geçen iyonlar ve iyon miktarları.

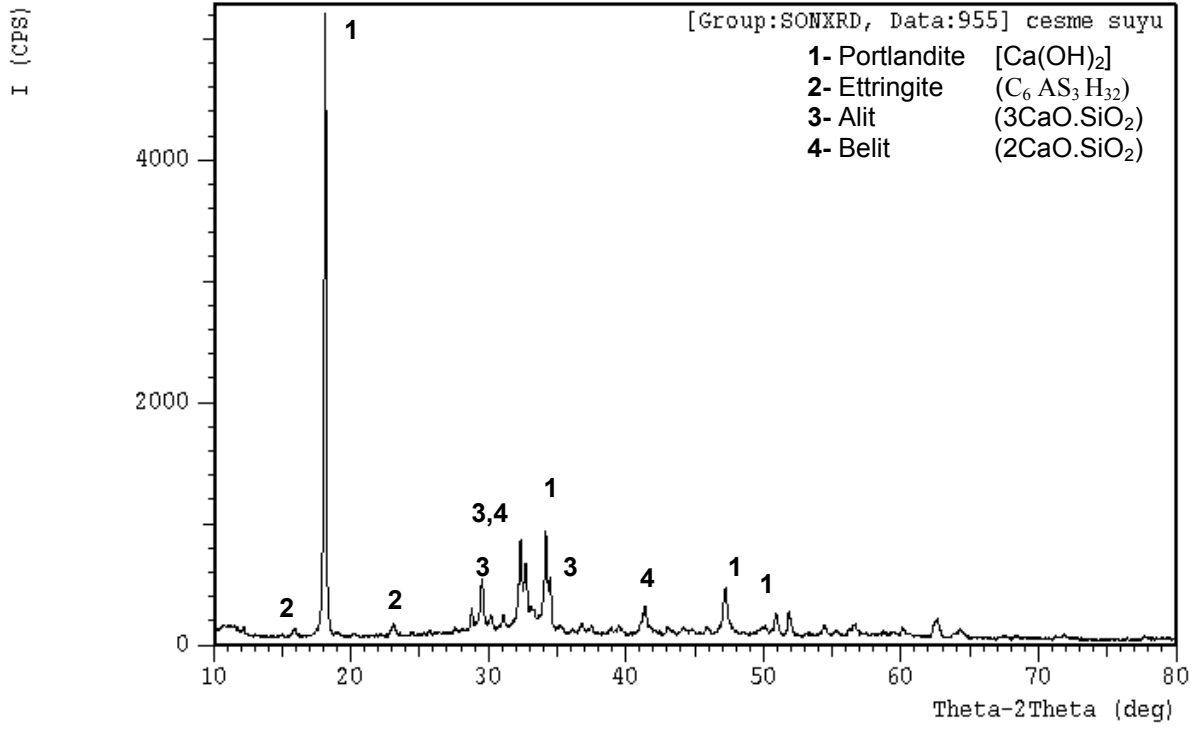
Element	Konsantrasyon (mg/l)					
	15 dk	30 dk	45 dk	60 dk	120 dk	240 dk
Ca	338,16	342,16	360,41	365,65	366,03	366,1
Al	0,19	0,24	0,34	0,42	0,55	0,61
Si	0,09	0,11	0,19	0,26	0,29	0,39
Fe	0,28	0,35	0,5	0,73	0,85	0,88
K	18,75	19,51	21,69	29,7	29,91	29,95
Na	571,03	580,92	590,76	601,31	601,67	601,72
Mg	81,95	84,47	88,62	95,72	95,83	96,14

4.6 Saf Su, Çeşme Suyu ve Tuzlu Su (NaCl, CaCl₂) İçerisinde Hidrate Olan Çimentonun X- Işınları Kırınımı (XRD) ile Mineralojik Analizi

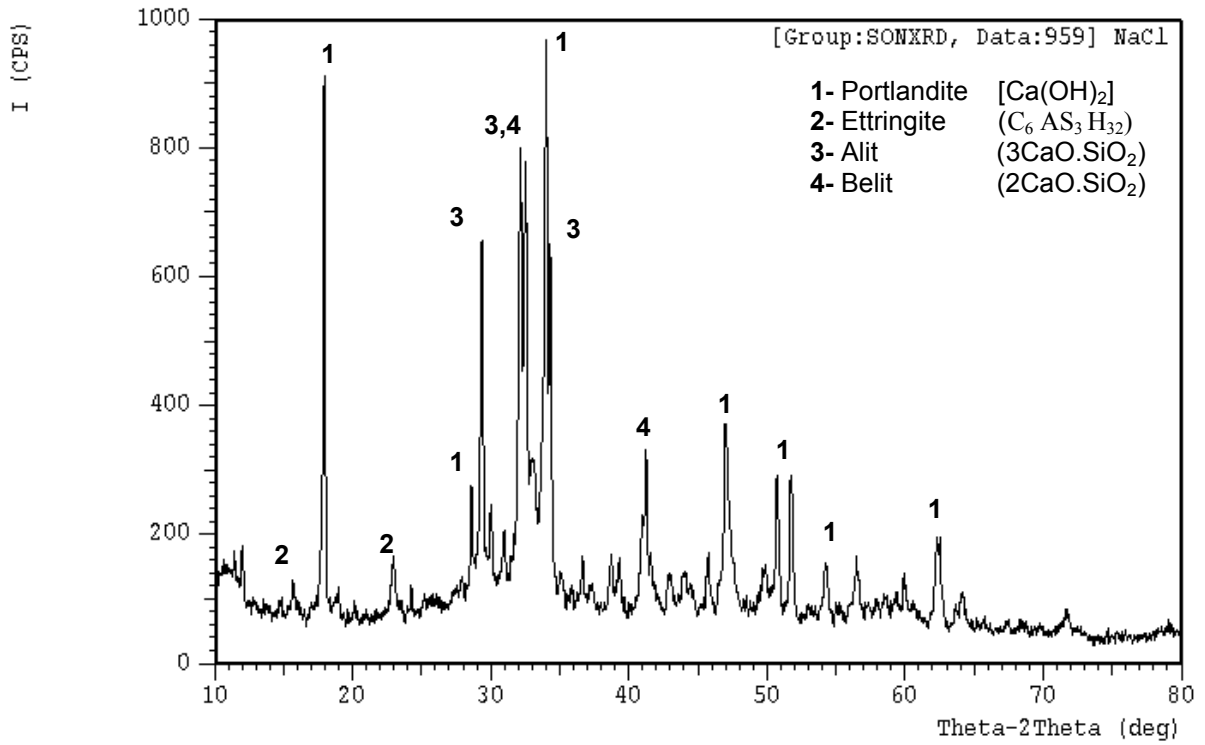
Şekil 4.17, 4.18, 4.19 ve 4.20’da sırasıyla saf su, çeşme suyu, NaCl ve CaCl₂ ile hazırlanan çimento pastasının vicat testi yapılan numuneleri ile gerçekleştirilen XRD spektrumları verilmiştir. Analiz sonuçlarına tüm numunelerde Portlandite [Ca(OH)₂] Ettringite (3CaO.Al₂O₃.3CaSO₄.32H₂O) hidrata fazları ile Alit (3CaO.SiO₂) ve Belit (2CaO.SiO₂) hidrate olmamış fazların bulunduğu görülmektedir.



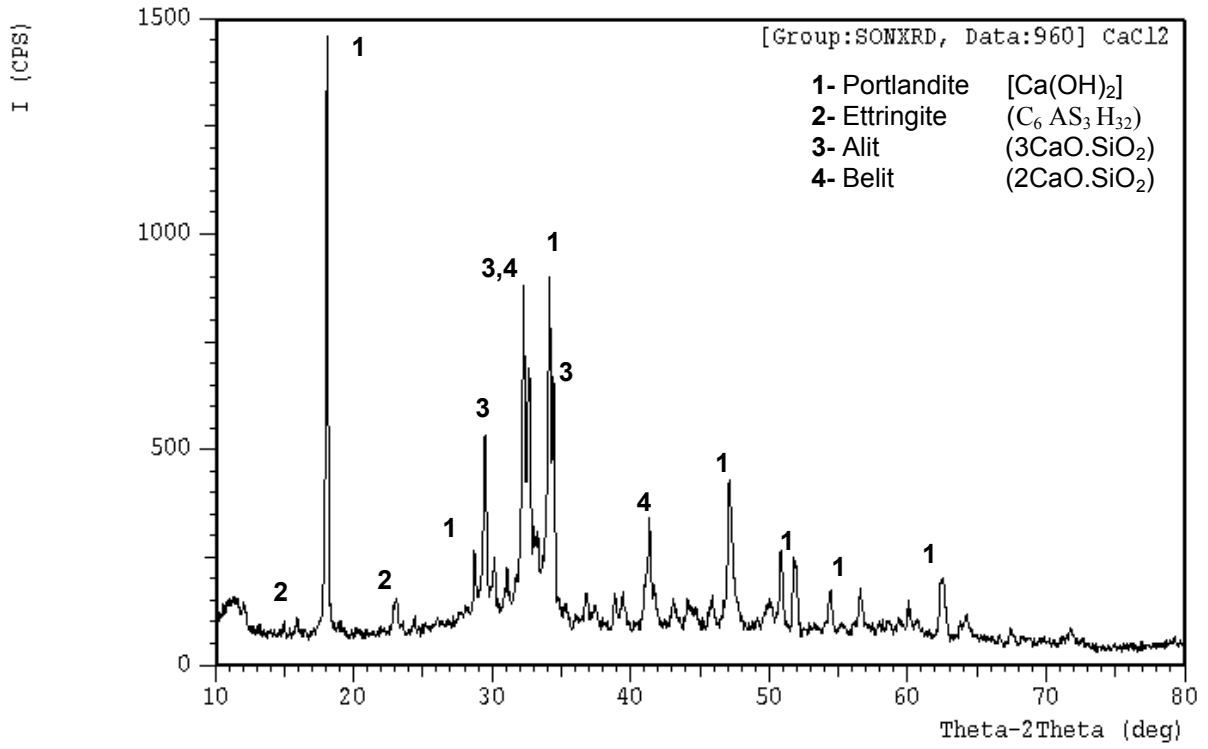
Şekil 4.17 Saf su içerisinde hidrate olan çimentonun XRD ile mineralojik analizi.



Şekil 4.18 Çeşme suyu içerisinde hidrate olan çimentonun XRD ile mineralojik analizi.

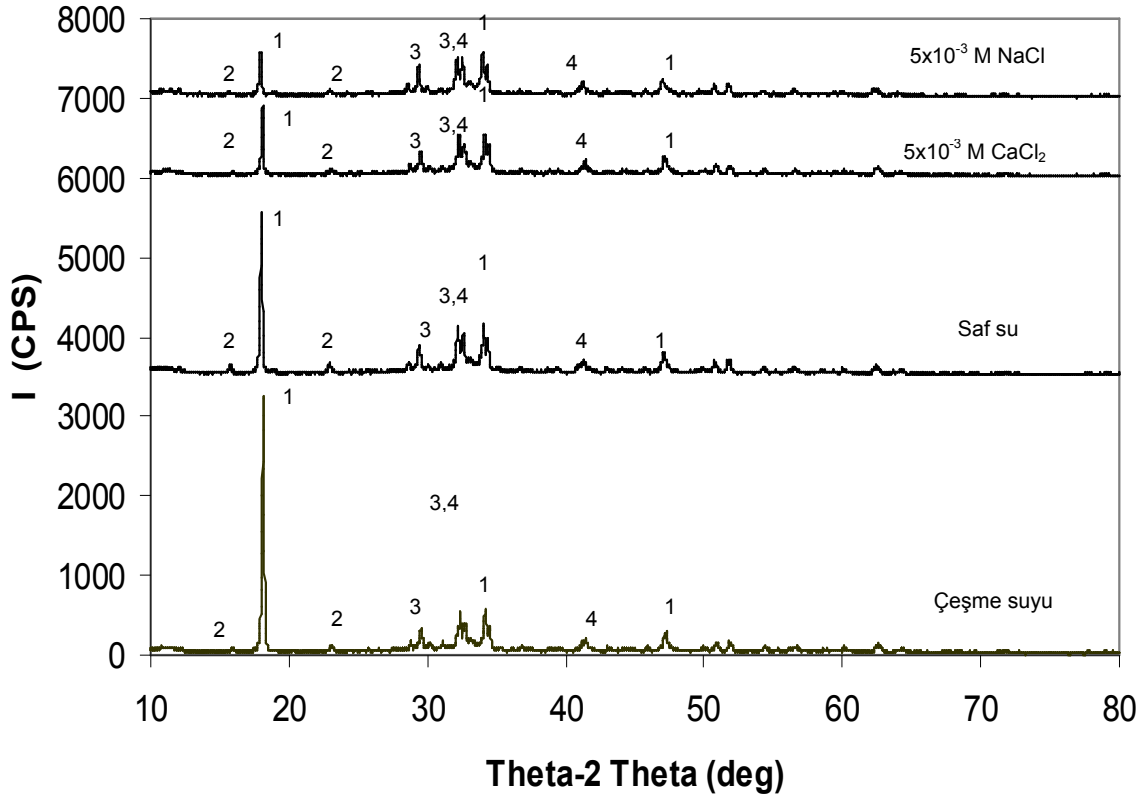


Şekil 4.19 5×10^{-3} M NaCl içerisinde hidrate olan çimentonun XRD ile mineralojik analizi.



Şekil 4.20 5×10^{-3} M CaCl₂ içerisinde hidrate olan çimentonun XRD ile mineralojik analizi.

Şekil 4.21’de ise kullanılan her bir sıvı ile hazırlanmış çimento pastasından elde edilen XRD spektrumları kıyaslama amacı ile bir arada verilmiştir. Şekilden de anlaşıldığı üzere her bir numuneden elde edilen XRD spektrumlarının pik şiddetlerinde farklılıklar olduğu görülmektedir. Pik şiddetleri arasındaki farklılığın en net görüldüğü faz ise portlanditdir. Portlandite ait en yüksek pik şiddeti sırasıyla çeşme suyu, saf su, 5×10^{-3} M CaCl₂ ve 5×10^{-3} M NaCl çözeltileri ile hazırlanan numunelerinden alınmıştır.



Şekil 4.21 Saf su, çeşme suyu ve tuzlu su (NaCl, CaCl₂) içerisinde hidrate olan çimentonun XRD ile mineralojik analizi (1: Portlandite, 2:Ettringite, 3:Alit, 4: Belit).

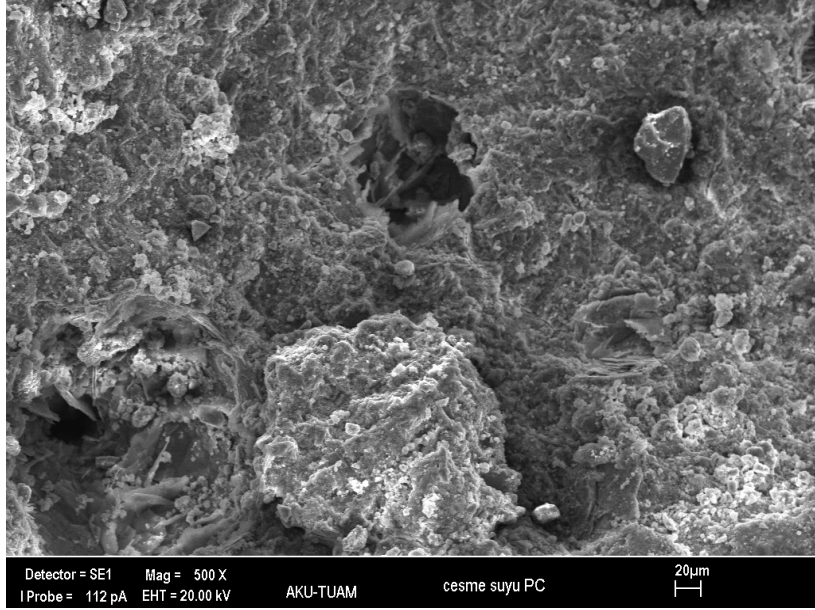
4.7 Saf Su, Çeşme Suyu ve Tuzlu Su (NaCl,CaCl₂) İçerisinde Hidrate Olan Çimentonun Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) İle Çekilen İkincil Elektron Görüntüleri ve EDX ile Elementer Analiz

4.7.1 SEM Görüntüleri

Literatür çalışmalarından da bilindiği üzere SEM fotoğraflarında çimento içerisinde oluşan hidrate fazların genel görünüşleri ve yapıları şu şekildedir: ettringite (C-A-Ş-H) hegzagonal fiber yapıda, portlandite (Ca(OH)₂) hegzagonal tabakalı yapıda ve amorf C-S-H (tobermorit) fazı ise iğnemsî ince yapıda oldukları bilinmektedir (Hewlett, 1998). Yine literatürden alınan bilgilere göre hidrate çimento pastasının SEM fotoğraflarındaki görüntülerin açık renkten koyu renge gidildikçe sırasıyla şu yapıları oluşturdukları ifade

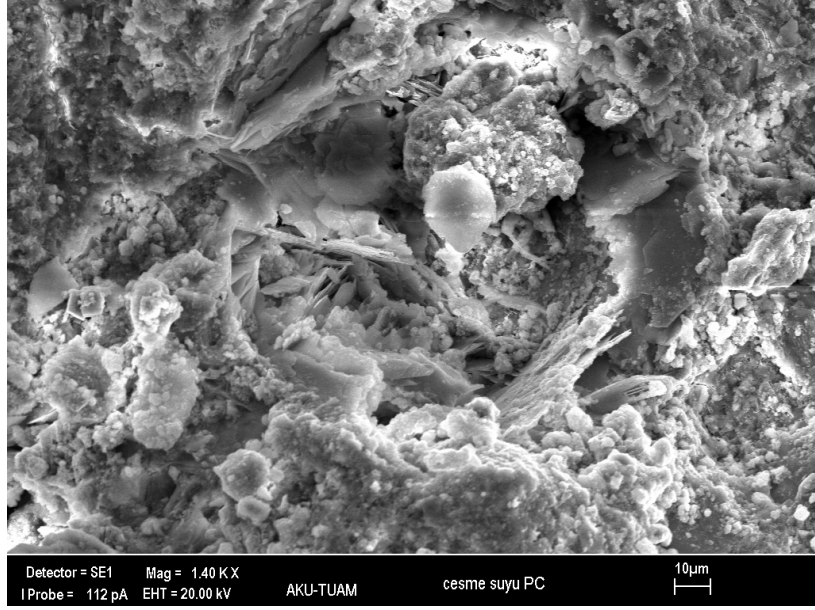
edilmektedir; dehidrate çimento taneleri, portlandite, diğer hidrate ürünler (özellikle C-S-H fazı), ve porlar (boşluk) (Hewlett, 1998).

Şekil 4.22 a, b, c, d ve e’de çeşme suyu ile hazırlanan çimento pastasına ait farklı büyütmelerde (500X, 1400X (=1,40 KX), 10000X) SEM fotoğrafları çekilmiştir. Özellikle 10000X küçültmeli fotoğraflarda yapıda meydana gelen C-S-H, Ettringite, AFm ve Portlandite hidrate fazları belirgin bir şekilde gözükmemektedir.



(a)

Şekil 4.22 Çeşme suyu içerisinde hidrate olan çimento pastasının SEM Görüntüsü
(S/Ç = 0.34, 23 °C’de 410 dakika hidrate olmuş)
[(a), (b), (c), (d), (e) 500X, 1400X, 10000X].



(b)



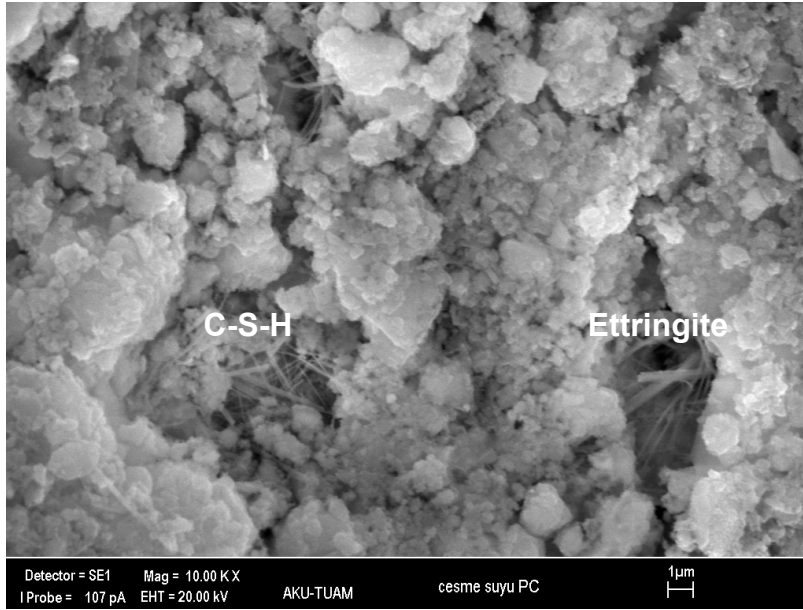
(c)

Şekil 4.22 (Devam) Çeşme suyu içerisinde hidrate olan çimento pastasının SEM Görüntüsü (S/Ç = 0.34, 23 °C’de 410 dakika hidrate olmuş)

[(a), (b), (c), (d), (e) 500X, 1400X, 10000X].



(d)



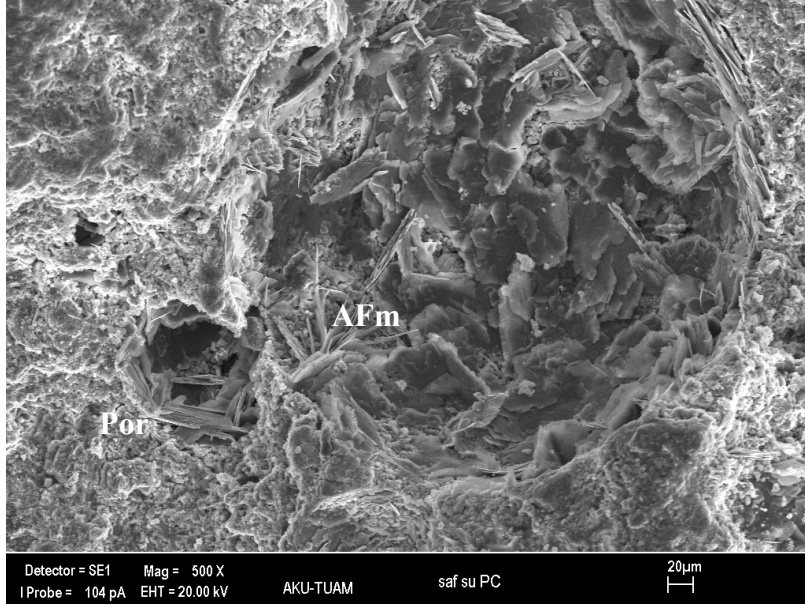
(e)

Şekil 4.22 (Devam) Çeşme suyu içerisinde hidrate olan çimento pastasının SEM Görüntüsü (S/Ç = 0.34, 23 °C’de 410 dakika hidrate olmuş)

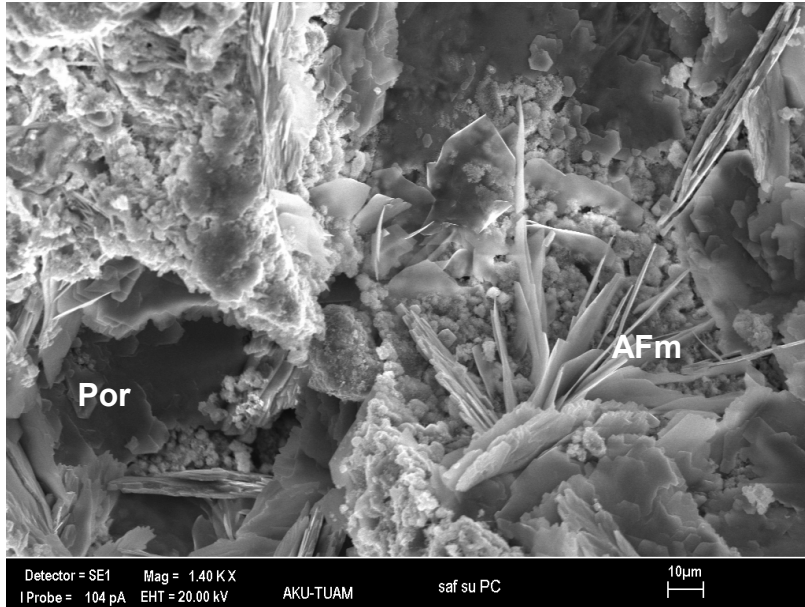
[(a), (b), (c), (d), (e) 500X, 1400X, 10000X].

Şekil 4.23 a, b, c ve d’ de ise saf su ile hazırlanmış çimento pastasının farklı büyütmelelerdeki SEM fotoğrafları verilmiştir. Bu fotoğraflara bakıldığında özellikle

çimentoya bağlayıcılık özelliğini kazandıran C-S-H ve AFm fazları net bir şekilde görülmekte olup, bunun yanında porlar da yapıda mevcuttur.



(a)

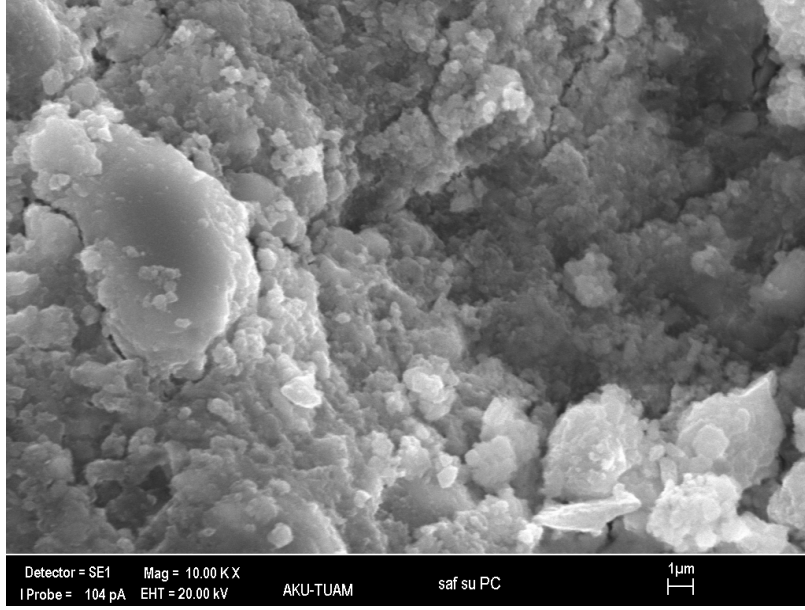


(b)

Şekil 4.23 Saf su içerisinde hidrate olan çimento pastasının SEM Görüntüsü

(S/Ç = 0.34, 23 °C’de 430 dakika hidrate olmuş)

[(a), (b), (c), (d), 500X, 1400X, 10000X].



(c)



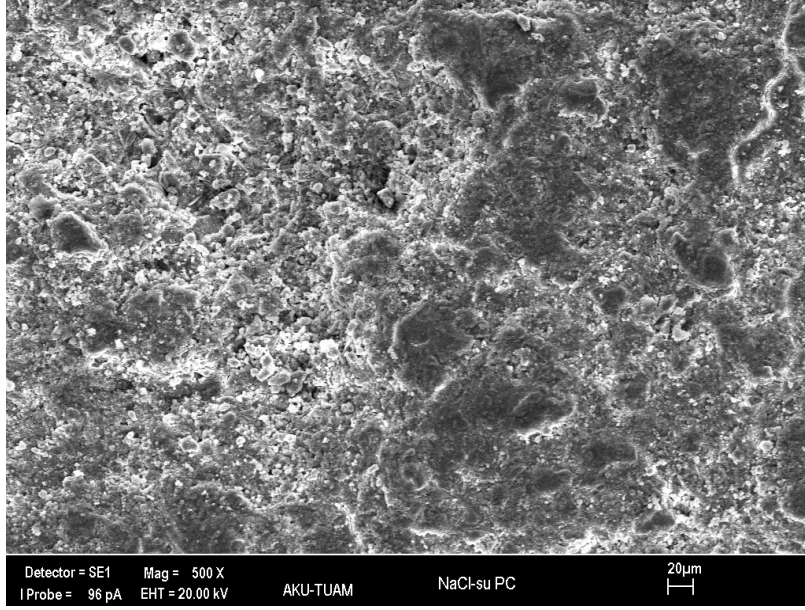
(d)

Şekil 4.23 (Devam) Saf su içerisinde hidrate olan çimento pastasının SEM Görüntüsü

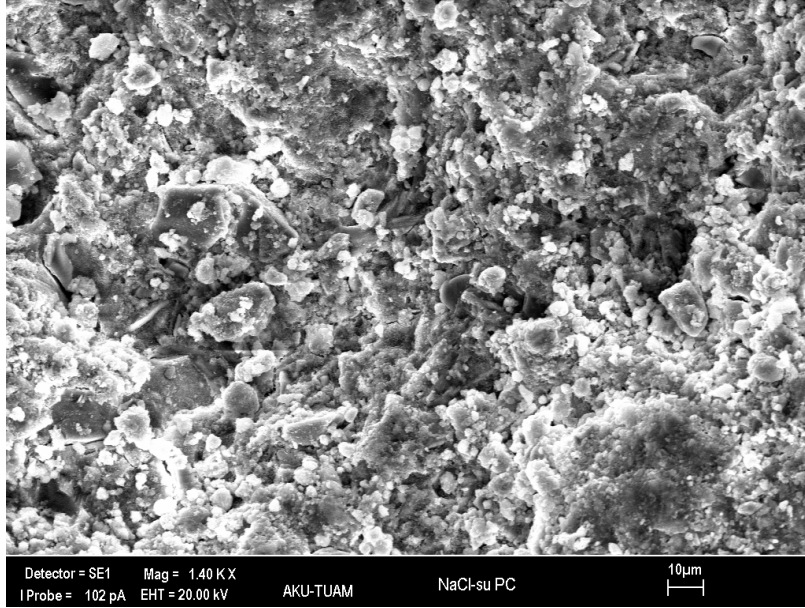
(S/Ç = 0.34, 23 °C’de 430 dakika hidrate olmuş)

[(a), (b), (c), (d), 500X, 1400X, 10000X].

Şekil 4.24 a, b ve c 5×10^{-3} M NaCl içerisinde hazırlanan çimento pastasının farklı büyütme ölçeklerinde çekilen SEM fotoğraflarını göstermektedir. Fotoğraflarda C-S-H fazları ve portlandite (C-H) fazları gözükmemektedir.



(a)

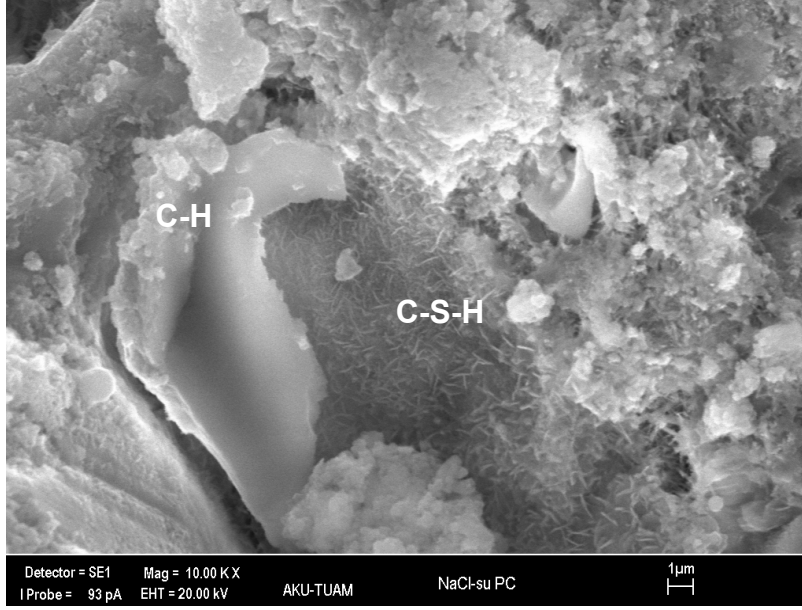


(b)

Şekil 4.24 5×10^{-3} M NaCl içerisinde hidrate olan çimento pastasının SEM Görüntüsü

(S/Ç = 0.34, 23°C 'de 330 dakika hidrate olmuş)

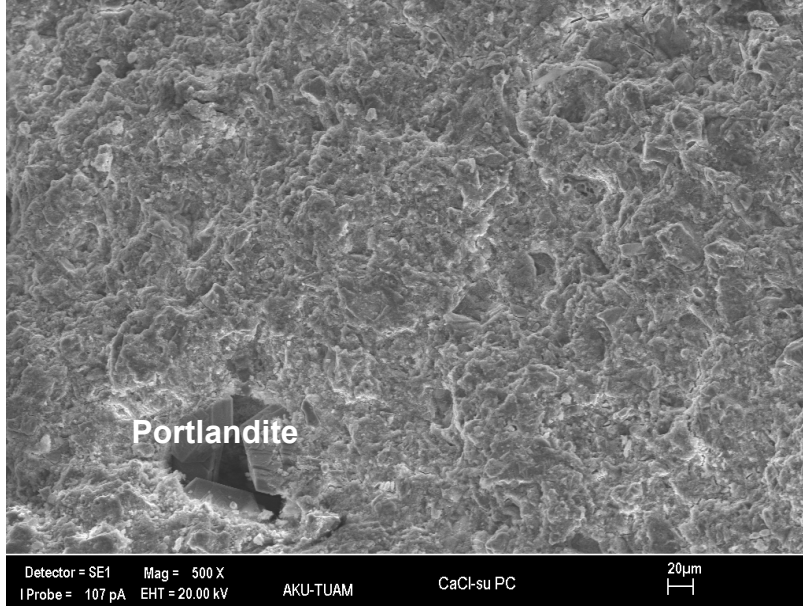
[(a), (b), (c), 500X, 1400X, 10000X].



(c)

Şekil 4.24 (Devam) 5×10^{-3} M NaCl içerisinde hidrate olan çimento pastasının SEM Görüntüsü (S/Ç = 0.34, 23 $^{\circ}$ C’de 330 dakika hidrate olmuş) [(a), (b), (c), 500X, 1400X, 10000X].

Şekil 4.25 a,b,c,d ve e’de 5×10^{-3} M CaCl_2 içerisinde hazırlanan çimento pastasının SEM fotoğrafları verilmiştir ve özellikle şekil 4.25 e’de iğnemsiz C-S-H fazı, hegzagonal fiber ettringite fazları ve 4.25 a ve b’de ise mükemmel denebilecek hegzagonal tabakalı yapıda portlandite kristal fazları çok net olarak gözükmektedir.



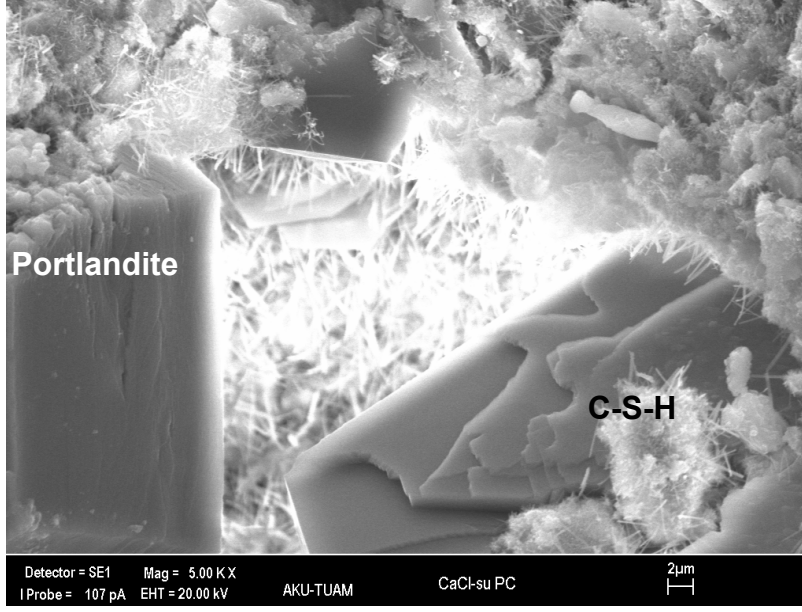
(a)



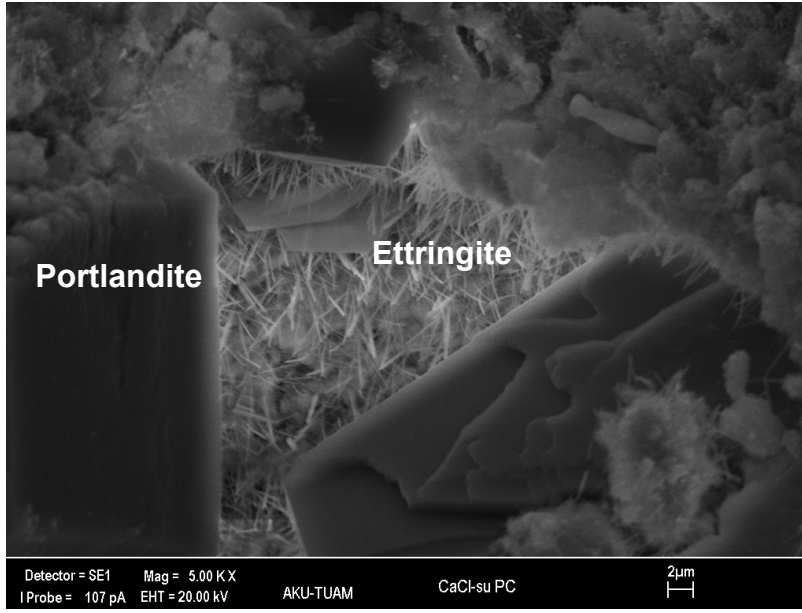
(b)

Şekil 4.25 5×10^{-3} M CaCl_2 içerisinde hidrate olan çimento pastasının SEM Görüntüsü
(S/Ç = 0.34, 23°C 'de 300 dakika hidrate olmuş)

[(a), (b), (c), (d), (e), 500X, 1400X, 5000X, 10000X].



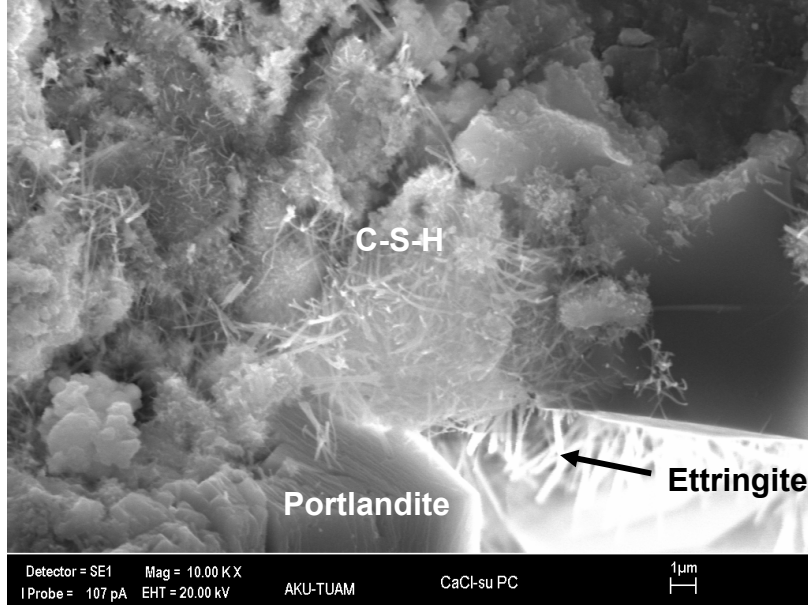
(c)



(d)

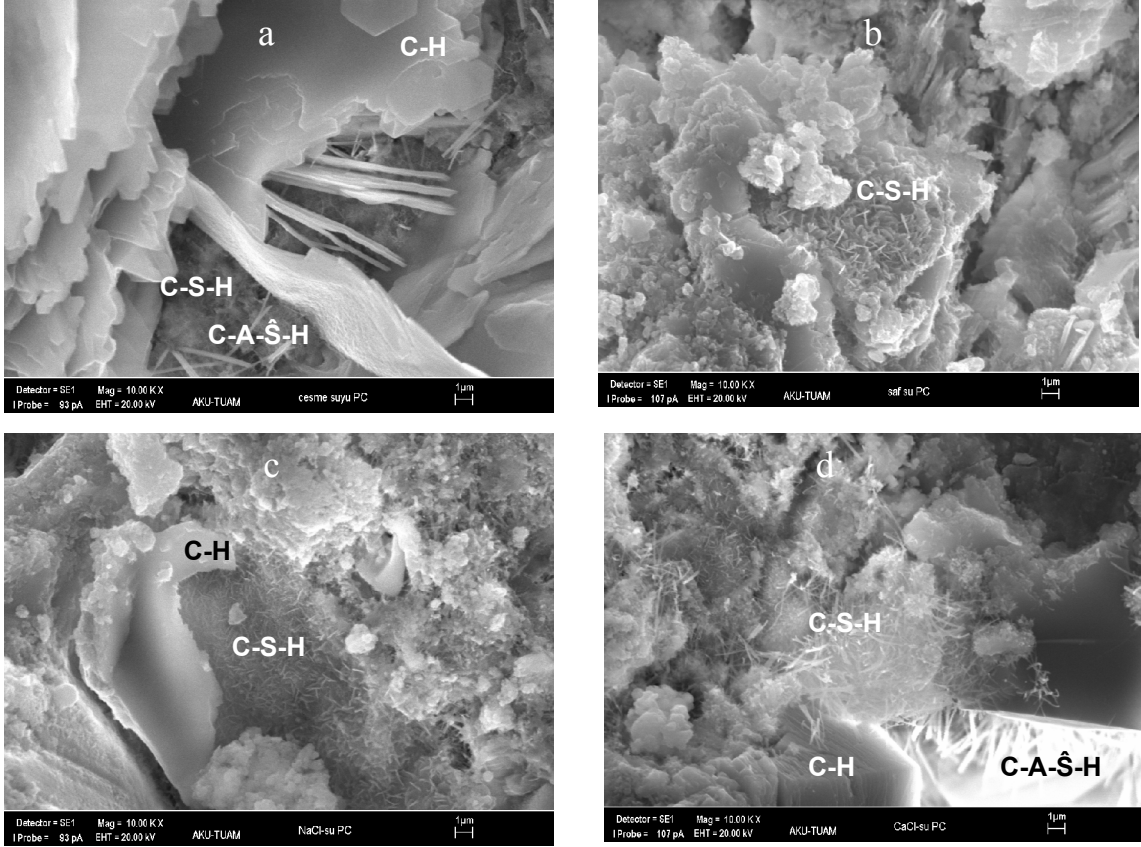
Şekil 4.25 (Devam) 5×10^{-3} M CaCl_2 içerisinde hidrate olan çimento pastasının SEM Görüntüsü (S/Ç = 0.34, 23°C 'de 300 dakika hidrate olmuş)

[(a), (b), (c), (d), (e), 500X, 1400X, 5000X, 10000X].



(e)

Şekil 4.25 (Devam) 5×10^{-3} M CaCl_2 içerisinde hidrate olan çimento pastasının SEM Görüntüsü (S/Ç = 0.34, 23°C 'de 300 dakika hidrate olmuş) [(a), (b), (c), (d), (e), 500X, 1400X, 5000X, 10000X].

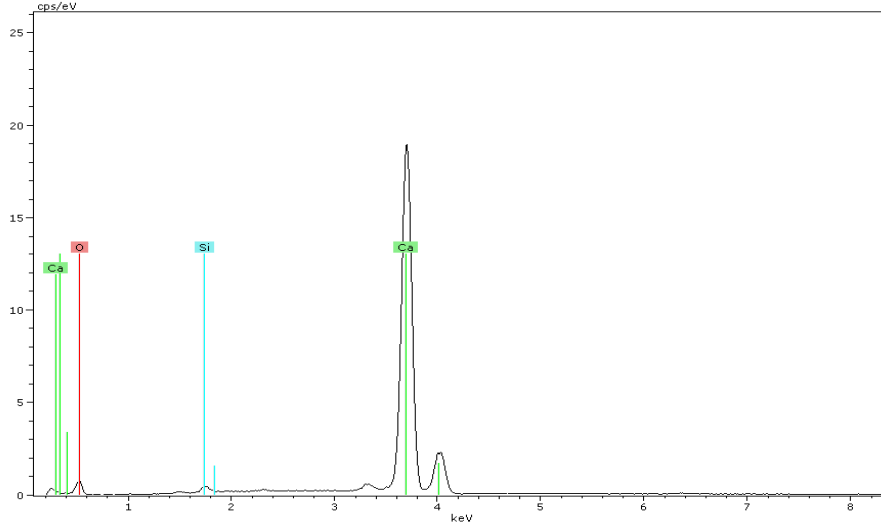
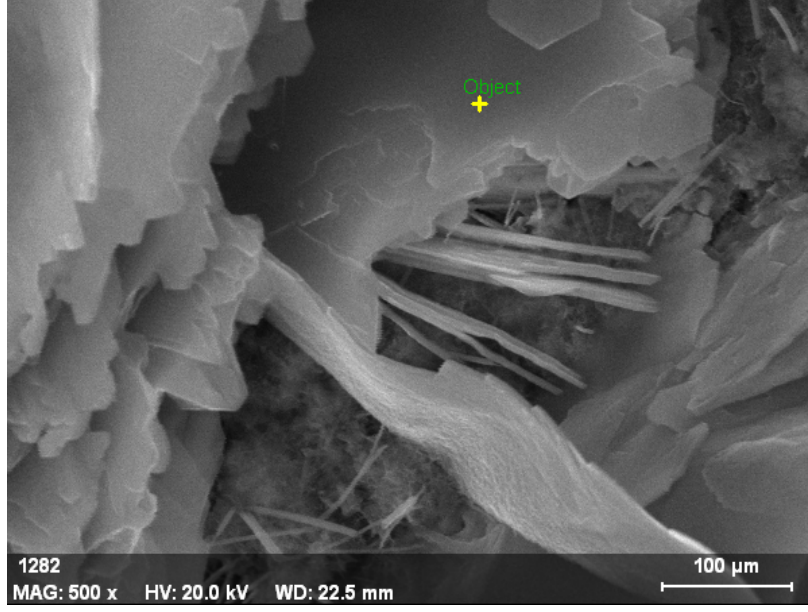


Şekil 4.26 Çeşme suyu (a), Saf su (b), NaCl (c) ve CaCl₂ (d) ile hazırlanan çimento pastasının 1000 KX küçültmeli SEM fotoğrafının bir arada gösterimi.

Şekil 4.26’da her bir ortamda hazırlanan çimento pastasının kıyaslama amacıyla 10000 X küçültmeli SEM fotoğrafları bir arada verilmiştir. Esasen hemen hemen oluşması beklenen tüm hidrate fazlar 4 fotoğrafta da görülmekte olup aralarında önemli bir farklılık olmadığı söylenebilir. Diğer farklı küçültmeli fotoğraflarda da benzer durum söz konusudur.

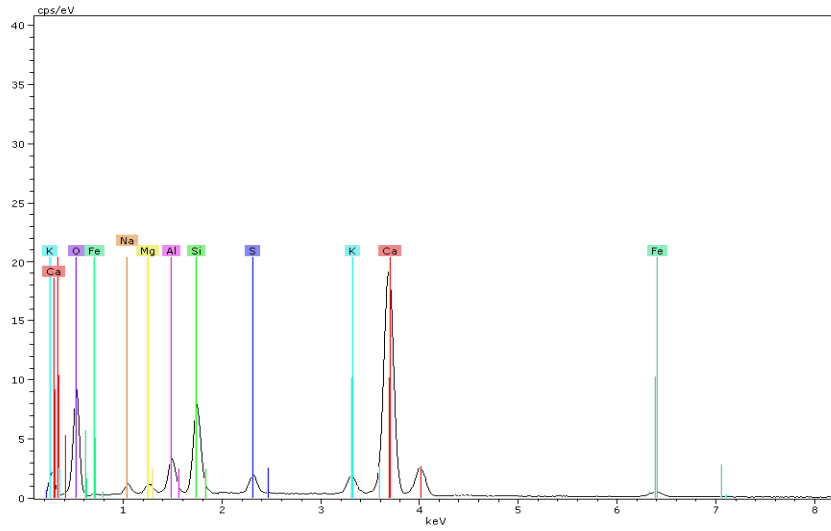
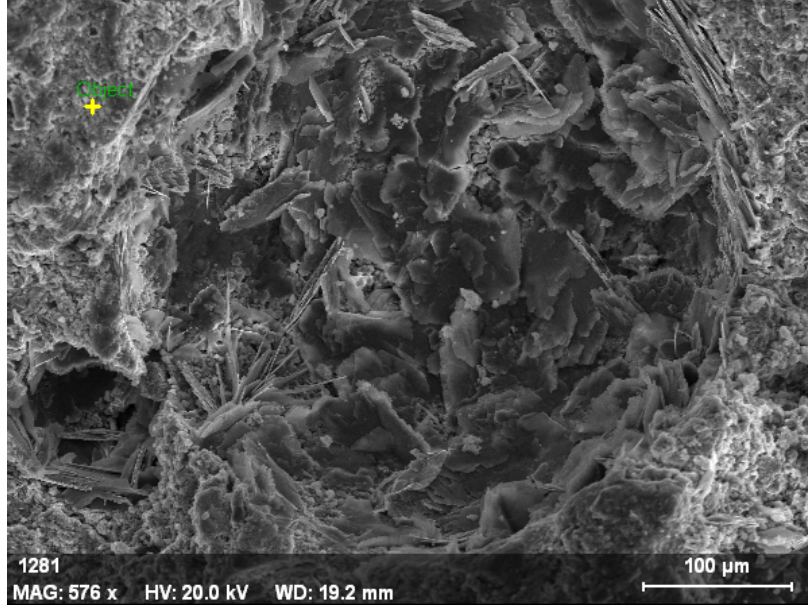
4.7.2 EDX ile Elementer Analiz

Şekil 4.27’de çeşme suyu içerisinde hidrate olan çimento pastasında işaretli noktanın EDX elementer analiz sonuçları verilmiştir. Analizi yapılan noktada Ca gözükmekte olup, kristal şekline bakıldığında C-H fazının bulunduğunu göstermektedir.



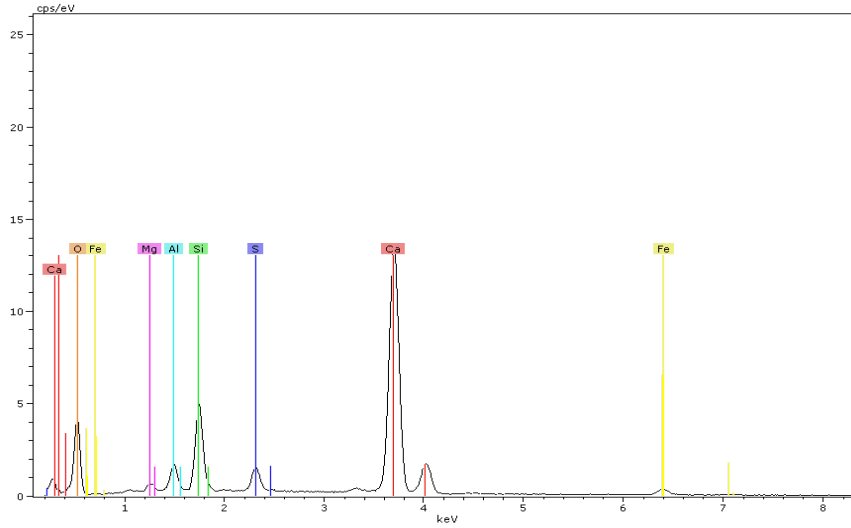
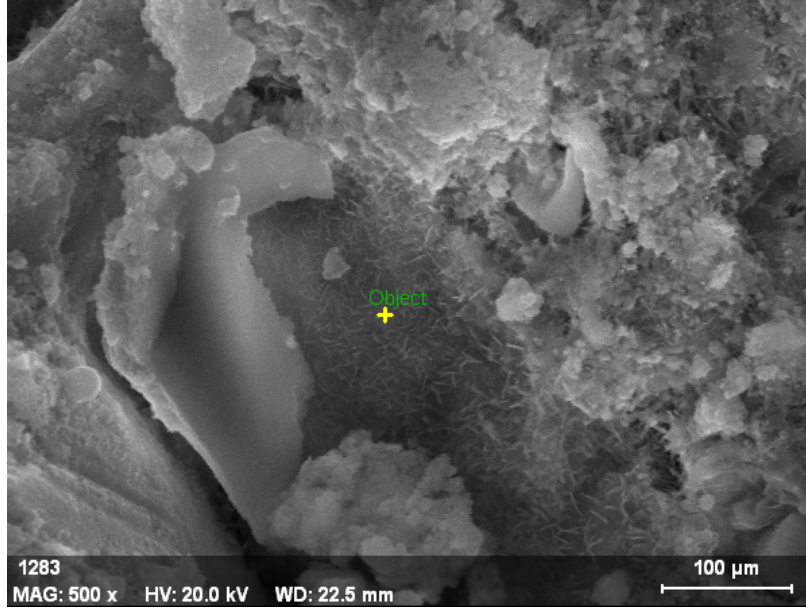
Şekil 4.27 Çeşme suyu içerisinde hidrate olan çimento pastasının EDX elementer analizi (EK-15).

Şekil 4.28'de saf su içerisinde hidrate olan çimento pastasında işaretli noktanın EDX elementer analiz sonuçları verilmiştir. Analizi yapılan noktada Ca ve Si, Al ve S gözükmemekte olup, noktada hidrate ve hidrate olmayan fazların olabileceği düşünülmektedir.



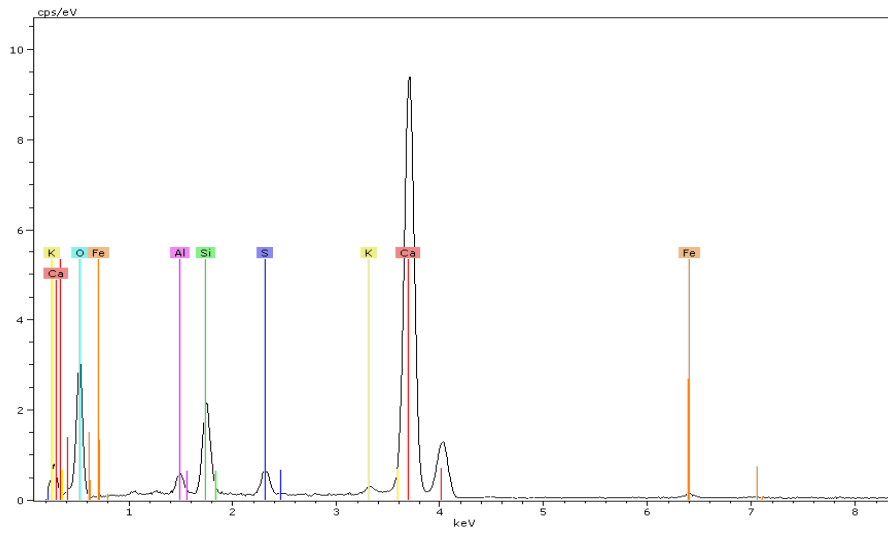
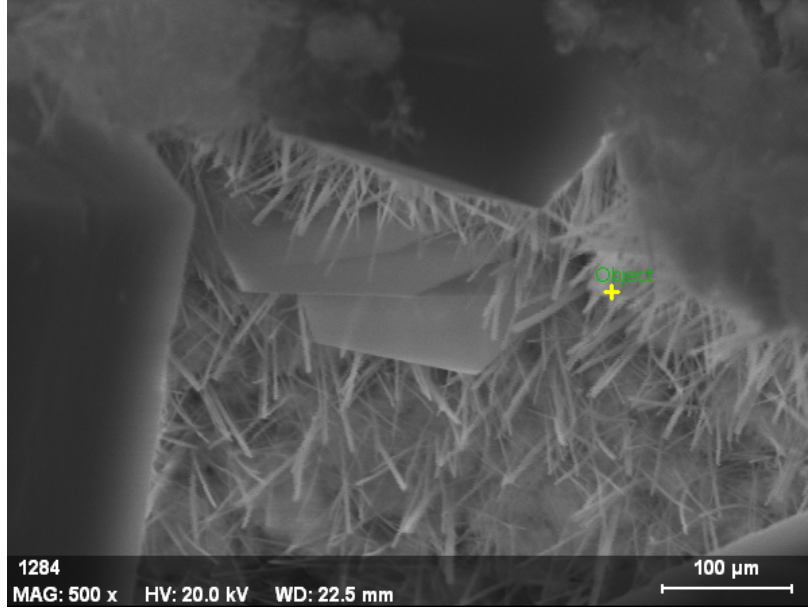
Şekil 4.28 Saf su içerisinde hidrate olan çimento pastasının EDX elementer analizi (EK-16).

Şekil 4.29'de 5×10^{-3} M NaCl içerisinde hidrate olan çimento pastasında işaretli noktanın EDX elementer analiz sonuçları verilmiştir. Analizi yapılan noktada Ca ve Si, Al ve S gözükmekte olup, kristal şekline bakıldığında C-S-H fazının bulunduğunu göstermektedir.



Şekil 4.29 5×10^{-3} M NaCl içerisinde hidrate olan çimento pastasının EDX elementer analizi (EK-17).

Şekil 4.30'de 5×10^{-3} M CaCl_2 içerisinde hidrate olan çimento pastasında işaretli noktanın EDX elementer analiz sonuçları verilmiştir. Analizi yapılan noktada Ca ve Si, Al ve S gözükmekte olup, kristal şekline bakıldığında C-A-Ş-H fazının bulunduğunu göstermektedir.



Şekil 4.30 5×10^{-3} M CaCl_2 içerisinde hidrate olan çimento pastasının EDX elementer analizi (EK-18).

5. SONUÇLAR

Bu çalışmadan elde edilen sonuçları şu şekilde sıralamak mümkündür;

- 1) Vicat test sonuçlarına göre farklı ortamlarda hazırlanan çimento pastasının priz başı süreleri şu sıraya göre artmaktadır: $\text{CaCl}_2 < \text{NaCl} < \text{Çeşme Suyu} < \text{Saf Su}$. Priz aralığının büyüklüğü göz önüne alındığında ise sıralama şöyle olmuştur: $\text{CaCl}_2 < \text{NaCl} < \text{Saf Su} < \text{Çeşme Suyu}$. Dolayısıyla çimento pastasını hazırlarken kullanılan suyun kimyasal kompozisyonu ve özellikle Ca^{+2} ve Na^+ gibi iki ve bir valanslı alkalilerin bulunması prizlenmeyi hızlandırdığı söylenebilir ki bu husus literatür verilerine de uygundur.
- 2) PH ölçümlerinde kullanılan sıvıların ilk pH değerleri düşük iken ($\text{pH} \approx 7-8$) içerisine çimento katılır katılmaz derhal yükselerek 1-2 dakika içerisinde pH 10-11'e yükselmekte ve ortamı aşırı bazik hale gelmektedir. Bu durum hidrasyon reaksiyonları sonucu ortaya çıkan Ca(OH)_2 'lerin çözünmesiyle ortama geçen OH^- iyonlarından kaynaklandığı söylenebilir. Ancak çeşme suyu ile hazırlanan çimento süspansiyonunun pH değerleri diğer saf su ve tuzlu sularla (NaCl , CaCl_2) hazırlanankileri göre yaklaşık 1-2 birim daha düşüktür, alkol ve su karışımındaki pH artışı ise diğer 4 ortama göre çok daha farklı bir seyir izlediği görülmüş olup, ilk önce pH azalmakta ve 3-5 dakika sonra yükselmeye başlamaktadır. Fakat bu artış diğer ortamlardakine kıyasla daha keskin değildir.
- 3) Portland çimentosu CaCl_2 için belirli bir süre sonrası hariç diğer tüm ortamlar ve sürelerde negatif yüzey yüküne (-3 ila -12 mV arasında) sahip olduğu görülmüştür. Ancak CaCl_2 içerisinde yaklaşık 280'inci dakikadan sonra çimentonun zeta potansiyeli negatiften pozitifeye dönmüştür. Diğer tüm şartlarda zamana bağlı ZP ölçümlerinde ZP negatif değer göstermiştir. Çimentonun ZP'nin mutlak değer olarak azalmasındaki en etkin iyonların Ca^{2+} iyonları olduğunu başka bir ifadeyle bu iyonların potansiyel tayin eden iyonlar (PTİ) olduğunu göstermektedir. Diğer yandan NaCl içinde çimentonun ZP değerinde zamanla bağlı olarak mutlak değerce düşüş olmuş fakat sıfır yük noktasına ulaşamamış dolayısıyla çalışmamızda etkisiz iyon olduğu tespit edilmiştir.

- 4) Çimentonun zamana bağı ZP değişim eğrileriyle vicat testlerinden elde edilen priz başı süreleri birlikte incelendiğinde, CaCl₂ ve saf su ortamında çimentonun ZP'inde meydana gelen ciddi değişimlerin bu ortamlarda hazırlanan çimento pastasının priz başı süreleriyle hemen hemen çakıştığı, buna mukabil çeşme suyu ve NaCl için böyle bir ilişkinin olmadığı görülmektedir. Dolayısıyla çimentonun zaman bağı ZP değişiminin prizlenme davranışı (özellikle priz başı süreleri) ile ilişkili olduğu veyahut ZP'deki ani ve ciddi değişimlerin priz başı ve sonu sürelerine işaret ettiği yargısının (Nagele, 1986; Nagele and Schneider, 1989) her zaman geçerli olmadığı görülmüştür.
- 5) Çimentodan zamana bağı olarak çözeltiliye geçen iyonlar ve iyon miktarlarına (mg/l) bakıldığında en çok çözeltiliye geçen iyon Na⁺, sonra sırası ile Ca⁺², Mg⁺² ve K⁺ olmuştur. Çözeltiliye geçen Ca⁺², Na⁺, Mg⁺² ve K⁺ iyon miktarlarının her dördünde 60'ncı dakika ve sonrasında sabit bir seyir izlediği dikkati çekmektedir.
- 6) Her bir numuneden elde edilen XRD spektrumlarının pik şiddetlerinde farklılıklar olduğu görülmektedir. Pik şiddetleri arasındaki farklılığın en net görüldüğü faz ise portlanditdir. Portlandite ait en yüksek pik şiddeti sırasıyla çeşme suyu, saf su, CaCl₂ ve NaCl çözeltileri ile hazırlanan numunelerinden alınmıştır.
- 7) SEM ve EDX analizleri priz sonu sürelerinden sonra alınan hidrate numunelerden çekilmiş olup zamana bağı faz değişimleri açısından bir fikir vermemekte ancak meydana gelen hidrate fazların yapısını göstermekte olup, özellikle CaCl₂ içerisinde elde edilen hidrate fazların diğer numunelerden elde edilen fotoğraflarına göre çok daha net bir şekilde olduğu görülmüştür.

KAYNAKLAR

- Akman S.M., Akçay B., 2004, “ Kimyasal Beton Katkılarının Gelişimi ve Çimentolara Uyumu” İstanbul Teknik Üniversitesi, İnşaat Fakültesi, İstanbul.
- Andersen P. J., And Roy D.M., 1988, “The effect of superplasticizer molecular weight on its adsorption on, and dispersion of, cement” Cement And Concrete Research. Vol. 18, pp. 980-986.
- Arai Y.,1994, “Chemistry of Powder Production” Chapman Hall, Tokyo, Japon,265.
- Burnes P., 2001, Structure. Florence, KY. USA: Routledge.
- Chatterji S., And Kawamura M., 1992, “ Electrical double layer, ion transport and reactions in hardened cement paste” Cement And Concrete Research. Vol. 22, pp.774-782.
- Chen Y., Odler I.,1992, In: Proceedings of the 9th International Congress on the Chemistry of cements new Delhi, vol.2:9.
- Çelik M.S., Ersoy B.,2004 “Electrokinetics of Mineral Particles”, Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology, 1991-2005
- Daimon M., And Roy D.M., 1979, “Rheological properties of cement mixes: II. zeta potential and preliminary viscosity studies” Cement And Concrete Research. Vol. 9, pp. 103-110.
- Duda H.W.,1976. Cement Dada Book, Bauverlag Cmbh, Berlin, Germany.
- Erdoğan T. Y., 2003. Beton, ODTÜ Geliştirme Vakfı ve Yayıncılık A.Ş. Ankara, 741s.
- Ersoy B., 2000, “Çeşitli Katyonik Yüzey Aktif Maddelerinin Klinoptilolit (Doğal Zeolit) Üzerine Adsorpsiyon Mekanizmalarının İncelenmesi ve Modifiye Klinoptilolit ile Sıvılardaki Non-İyonik Organik Kirleticilerin Tutulması”, Doktora tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Ersoy B., 2006, Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü “ Minerallerin Yüzey Özelliklerinin İncelenmesi” ders notları.

- Felekoğlu B., Tosun K., Baradan B., Altun A., Uyulgan B., 2006, “The effect of fly ash and limestone fillers on the viscosity and compressive strength of self-compacting repair mortars” *Science Direct Cement And Concrete Research*.36 1719-1726.
- Hewlett P.C., 1998, “Lea’s Chemistry Of Cement and Concrete” Elsevier Butterword Heinemann, Burlington.
- Hodne H., Saasen A., 2000, “ The effect of the cement zeta potential and slurry conductivity on the consistency of oilwell cement slurries” *Cement And Concrete Research*.30.
- Hunter R., 1988, *Zeta Potential in Colloid Science, Principles and Applications*, third ed., Academic Press, San Diego.
- Huynh L., Beattie D.A., Fornasiero D., Ralston J., 2006, “ Effect of polyphosphate and naphthalene sulfonate formaldehyde condensate on the rheological properties of dewatered tailings and cemented paste backfill ” *Minerals Engineering* 19 28-36.
- Kavas T., 2005, Afyon Kocatepe Üniversitesi Seramik Mühendisliği “ Çimento Teknolojisi” ders notları.
- Kong H.-J., Bike Stacy G., Li Victor C., 2006, “ Electrosteric stabilization of concentrated cement suspensions imparted by a strong anionic polyelectrolyte and a non-ionic polymer” *Cement And Concrete Research*.36 842-850.
- Locher FW., 1976, Richartz W, Sprung S. *Zement-Kalk-Gips*; 29: 435.
- Nagele E., 1989, “The transient zeta potential of hydrating cement” *Chemical Engineering Science*, Vol. 44 No. 8, pp. 1637-1645.
- Nagele E., 1986, “The zeta potential of cement Part II: Effect of PH Value” *Cement And Concrete Research*. Vol. 16, pp.853-863.
- Nagele E., 1987, “The zeta potential of cement Part III: The non-equilibrium double layer on cement” *Cement And Concrete Research*. Vol. 17, pp.573-580.
- Nagele E., and Schneider U., 1987, “The zeta potential of cement Part IV: Effect of simple salts” *Cement and Concrete Research*. Vol. 17, pp.977-982.

- Nagele E., 1991, "Correlation between zeta potential and mechanical properties for cementitious materials" Cement And Concrete Research. Vol. 21, pp.478-483.
- Nagele E., 1985, "The zeta potential of cement" Cement And Concrete Research. Vol. 15, pp.453-462.
- Nagele E., And Schneider U., 1987, "The zeta potential of cement" Cement And Concrete Research. Vol. 17, pp.977-982.
- Nagele E., and Schneider U., 1989, "From cement to hardened paste-ana electrokinetic study" Cement and Concrete Research. Vol. 19, pp.978-986.
- Nagele E., And Schneider U., 1989, "The zeta potential of blast furnace slag and fly ash" Cement And Concrete Research. Vol. 19, pp.811-820.
- Odler I., 1998, "Hydration, Setting and Hardening of Portland Cement", Lea's Chemistry of Cement and Concrete, ed. Hewlett Peter C. , (Elsevier), 241-297
- Özdemir E., 2006, "PÇ ve Mineral Katkı Maddelerinin İkili, Üçlü ve Dörtlü Kombinasyonlarını İçeren Harç Numunelerinin Bazı Özelliklerinin İncelenmesi" Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İnşaat Mühendisliği Anabilim Dalı, Doktora Tezi, Adana.
- Polat M.,1999, " A Review of the Theory of Interactions Between Particles Dispersed in Aqueous Media, I. The Electrical Double Layer", The Journal of Ore Dressing 2,7-35.
- Taylor, H.F., 1992. Chemistry of Cement and Concrete. Imperial university of London, first and second addition, U.K.
- Terhmkhajornkit P., Nawa T., 2004, " The fluidity of fly ash-cement paste containing naphthalene sulfonate superplasticizer" Cement And Concrete Research.34 1017-1024.
- TS EN 197-1, 2002, "Genel Çimentolar- Bölüm 1: Genel Çimentolar- Bileşim, Özellikler ve Uygunluk Kriterleri", Türk Standartları Enstitüsü, Ankara.
- TS EN 197-2, 2002, "Çimento- Bölüm 2: Uygunluk Değerlendirmesi", Türk Standartları Enstitüsü, Ankara.

- Uchikawa H., Hanehara S., And Sawaki D., 1996, “The role of steric repulsive force in the dispersion of cement particles in fresh paste prepared with organic admixture” *Cement And Concrete Research*. Vol. 27, No:1, pp.37-50.
- Ün H., 2007, *Yapı Malzemesi Ders Notları*, Pamukkele Üniversitesi, İnşaat Mühendisliği Bölümü.
- Vane M.L., Zang G.M., 1997, “Effect of Aqueous Phase Properties on Clay Particle Zeta Potantiel and Electro-Osmotic Permeability: Implications for Electro-Kinetic Soil Remediation Processes”, *Journal of Hazardous metearials*, 55,1-22
- Van Olphen H.,1977, “Clay Colloid Chemistry”, J. Willey and Sons, New York.
- Viallis-Terrisse H., Nonat A. and Petit J., 2001, “ Zeta Potential Study of Calcium Silicate Hydrates Interacting with Alkaline Cations” *Journal of Colloid and Interface Science*. 244, 58-65.
- Yalçın H., Gürü M., 2000, “Çimento ve Beton” Palme yayıncılık, Ankara.
- Yang M., Neubauer C.M., Jennings H.M., 1997, “Intelparticle potential and sedimentation behavior of cement suspensions” Department Of Materials Science And Engineering And Department Of Civil Engineering Northwestern University, evaston, Illinois.
- Yoshioka K., Tazawa E., Kawai., Enohata T., 2002, “ Adsorption characteristics of superplasticizers on cement component minerals” *Cement And Concrete Research*.32 1507-1513.
- Yükselen Y., 2001, “ A Study Of Zeta Potantial of Clay Minerals in The Presence of Various Chemical Solution”, The Degree of Master of Science in Civil Engineering, Dokuz Eylül University.
- Zhang D.-F., Ju B.-Z., Zahang S.-F, Yang J.-Z., 2008, “ The study on the synthasis and action mechanism of starch succinate half ester as water-reducing agent with super retarding performance” *Science Direct carbohydrate Polymers* 71 80-84.
- Zhang T., Shang S., Yin F., Aishah A., Salmiah A., Ooi T.L., 2001, “Adsorptive behavior of surfactants on surface of portland cement” *Cement And Concrete Research*.31 1009-1015.

Zhang D.-F., Ju B.-Z., Zhang S.-F., Yang J.-Z., 2007, “ The study on the dispersing mechanism of sulfonate as a water-reducing agent for cement” Cement And Concrete Research.70 363-368.

Zingg, A., Winnefeld, F., Holzer, L., Pakusch, J., Becker, S., Gauckler, L., 2008, “Adsorption of polyelectrolytes and its influence on the rheology, zeta potential, and microstructure of various cement and hydrates phases”, J.Coll. Inter. Sci., 323 301-312.

İnternet Kaynakları

Erişim Tarihi

1-<http://www.tcma.org.tr/>

02.05.2009

2-<http://beton2004.googlepages.com/109.pdf>

28.04.2009

3-<http://www.e-kutuphane.imo.org.tr/pdf/246.pdf>

28.04.2009

4-<http://www.imoizmir.org.tr/admin/dergi/pdf/115.pdf#page=24>

02.05.2009

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Cihad Ataman ÖZER
Doğum Yeri : Akşehir/KONYA
Doğum Tarihi : 26.05.1979
Medeni Hali : Evli
Yabancı Dili : İngilizce
Eğitim Durumu (Kurum ve Yıl)
Lise : 1993-1997 Anadolu Meteoroloji Meslek Lisesi
Lisans : 2003-2006 Afyon Kocatepe Üniversitesi
Mühendislik Fakültesi Seramik Mühendisliği
Bölümü
Yüksek Lisans : 2006-..... Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen
Bilimleri Enstitüsü Seramik Mühendisliği Ana
Bilim Dalı

Çalıştığı Kurum/Kurumlar ve Yıl;

Devlet Meteoroloji İşleri Genel Müdürlüğü,
Iğdır Meteoroloji İstasyon Müdürlüğü 1997-1998
Afyonkarahisar Meydan Meteoroloji İstasyon Müdürlüğü 1998-2007
Afyonkarahisar Meteoroloji Bölge Müdürlüğü 2007-.....

Diğer konular;

Devlet Meteoroloji İşleri Genel Müdürlüğü, “Afyonkarahisar Bölgesindeki Meteorolojik Parametreleri (yağış, sıcaklık vs), Sulama İçin Kullanılabilir Yeraltı ve Yerüstü Su Kaynaklarını Dikkate Alarak, Tarımsal Ürün Seçimlerinin Yapılması” proje çalışması. Afyonkarahisar, 2008

Devlet Meteoroloji İşleri Genel Müdürlüğü, “Afyonkarahisar, Denizli ve Uşak İllerinin İklim Atlasının Çıkarılması” proje çalışması, Afyonkarahisar, 2008.

Devlet Meteoroloji İşleri Genel Müdürlüğü, “Afyonkarahisar, Denizli ve Uşak İl/İlçelerdeki Göllerin Buharlaştırma ve Su Seviyeleri İncelenmesi” Afyonkarahisar, 2008.

EKLER

EK-1 Çeşme suyu ile hazırlanan çimento pastasının vicat testi sonucu (500 gr PÇ, 170 gr çeşme suyu, T:23 °C)					
Zaman (dk)	Kalınlık (mm)	Zaman (dk)	Kalınlık (mm)	Zaman (dk)	Kalınlık (mm)
220	4,2	300	25,6	380	31,4
230	5,8	310	27,2	390	32,7
240	10,6	320	28,1	400	34,2
250	14,3	330	28,3	410	37,3
260	15,2	340	28,5	420	37,4
270	16,7	350	29,1	430	37,4
280	22,3	360	29,9	440	37,5
290	24,6	370	30,2		

EK-2 Saf su ile hazırlanan çimento pastasının vicat testi sonucu (500 gr PÇ, 170 gr saf su, T:23 °C)					
Zaman (dk)	Kalınlık (mm)	Zaman (dk)	Kalınlık (mm)	Zaman (dk)	Kalınlık (mm)
240	3,2	320	24,5	400	33,6
250	4,7	330	26,2	410	34,6
260	5,3	340	27,7	420	35,9
270	9,6	350	28,9	430	36,6
280	10,2	360	29,3	440	36,8
290	12,7	370	30,9	450	36,9
300	19,3	380	31,1		
310	22,4	390	32,4		

EK-3 5×10^{-3} M NaCl ile hazırlanan çimento pastasının vicat testi sonucu (500 gr PÇ, 170 gr 5×10^{-3} M NaCl, T:23 °C)					
Zaman (dk)	Kalınlık (mm)	Zaman (dk)	Kalınlık (mm)	Zaman (dk)	Kalınlık (mm)
170	4,1	240	32,9	310	35,6
180	7,9	250	33,1	320	35,8
190	11,8	260	34,2	330	36,4
200	18,4	270	34,8	340	36,5
210	20,3	280	35,2	350	36,7
220	24,2	290	35,3	360	37,0
230	28,5	300	35,4		

EK-4 5×10^{-3} M CaCl_2 ile hazırlanan çimento pastasının vicat testi sonucu (500 gr PÇ, 170 gr 5×10^{-3} M CaCl_2 , T:23 °C)					
Zaman (dk)	Kalınlık (mm)	Zaman (dk)	Kalınlık (mm)	Zaman (dk)	Kalınlık (mm)
140	0,4	200	17,2	280	34,3
150	2,8	210	20,2	290	35,2
160	7,4	220	24,6	300	37,2
170	8,7	230	27,4	310	37,4
180	9,6	240	28,1	320	37,5
190	12,6	250	29,4	330	37,7
200	17,2	260	31,2	340	38,0
210	20,2	270	32,1		

EK- 5 Çeşme suyu ile hazırlanan çimento süspansiyonun zamana bağlı pH profili (0,1 gr PÇ, 100 ml çeşme suyu, T:23 °C)							
Zaman (dk)	pH	Zaman (dk)	pH	Zaman (dk)	pH	Zaman (dk)	pH
0	7,82	5	10,09	10	10,38	245	10,67
0,25	9,16	5,25	10,11	12	10,54	260	10,73
0,5	9,28	5,5	10,16	14	10,66	275	10,73
0,75	9,38	5,75	10,17	16	10,73	290	10,74
1	9,52	6	10,18	18	10,75	305	10,74
1,25	9,56	6,25	10,22	20	10,80	320	10,75
1,5	9,62	6,5	10,28	35	10,92	335	10,74
1,75	9,66	6,75	10,28	50	10,93	350	10,73
2	9,68	7	10,30	65	10,90	365	10,72
2,25	9,78	7,25	10,32	80	10,86	380	10,71
2,5	9,84	7,5	10,32	95	10,84	395	10,71
2,75	9,89	7,75	10,28	110	10,82	410	10,71
3	9,94	8	10,28	125	10,79	425	10,72
3,25	9,95	8,25	10,29	140	10,77	440	10,72
3,5	9,95	8,5	10,29	155	10,74	455	10,71
3,75	9,96	8,75	10,32	170	10,70	470	10,71
4	9,99	9	10,33	185	10,69	485	10,70
4,25	10,01	9,25	10,36	200	10,67	1440	10,27
4,5	10,04	9,5	10,37	215	10,66		
4,75	10,07	9,75	10,38	230	10,65		

EK- 6 Saf su ile hazırlanan çimento süspansiyonun zamana bağlı pH profili (0,1 gr PÇ, 100 ml saf su, T:23 °C)							
Zaman (dk)	pH	Zaman (dk)	pH	Zaman (dk)	pH	Zaman (dk)	pH
0	7,40	5	11,50	10	11,60	245	11,60
0,25	10,72	5,25	11,50	12	11,61	260	11,59
0,5	10,95	5,5	11,51	14	11,63	275	11,58
0,75	11,12	5,75	11,52	16	11,64	290	11,58
1	11,19	6	11,52	18	11,65	305	11,57
1,25	11,24	6,25	11,53	20	11,66	320	11,56
1,5	11,28	6,5	11,54	35	11,69	335	11,55
1,75	11,31	6,75	11,54	50	11,70	350	11,55
2	11,34	7	11,55	65	11,69	365	11,54
2,25	11,37	7,25	11,55	80	11,69	380	11,53
2,5	11,39	7,5	11,56	95	11,68	395	11,52
2,75	11,40	7,75	11,56	110	11,67	410	11,52
3	11,42	8	11,57	125	11,67	425	11,52
3,25	11,43	8,25	11,57	140	11,67	440	11,51
3,5	11,44	8,5	11,57	155	11,66	455	11,51
3,75	11,46	8,75	11,58	170	11,65	470	11,50
4	11,47	9	11,58	185	11,65	485	11,50
4,25	11,48	9,25	11,58	200	11,64	1440	10,31
4,5	11,49	9,5	11,58	215	11,63		
4,75	11,50	9,75	11,59	230	11,61		

EK- 7 5×10^{-3} M NaCl ile hazırlanan çimento süspansiyonun zamana bağlı pH profili (0,1 gr PÇ, 100 ml 5×10^{-3} M NaCl, T:23 °C)							
Zaman (dk)	pH	Zaman (dk)	pH	Zaman (dk)	pH	Zaman (dk)	pH
0	8,26	5	11,56	10	11,67	245	11,64
0,25	10,54	5,25	11,58	12	11,69	260	11,63
0,5	10,99	5,5	11,58	14	11,71	275	11,62
0,75	11,14	5,75	11,59	16	11,73	290	11,62
1	11,23	6	11,60	18	11,75	305	11,61
1,25	11,34	6,25	11,61	20	11,76	320	11,61
1,5	11,36	6,5	11,62	35	11,77	335	11,60
1,75	11,40	6,75	11,62	50	11,77	350	11,60
2	11,42	7	11,62	65	11,77	365	11,59
2,25	11,44	7,25	11,63	80	11,75	380	11,59
2,5	11,46	7,5	11,64	95	11,74	395	11,58
2,75	11,47	7,75	11,64	110	11,73	410	11,58
3	11,49	8	11,65	125	11,72	425	11,57
3,25	11,50	8,25	11,65	140	11,71	440	11,56
3,5	11,51	8,5	11,65	155	11,70	455	11,55
3,75	11,52	8,75	11,65	170	11,68	470	11,55
4	11,53	9	11,65	185	11,67	485	11,54
4,25	11,54	9,25	11,66	200	11,65	1440	11,28
4,5	11,55	9,5	11,66	215	11,64		
4,75	11,56	9,75	11,66	230	11,64		

EK- 8 5×10^{-3} M CaCl_2 ile hazırlanan çimento süspansiyonun zamana bağlı pH profili							
(0,1 gr PC, 100 ml 5×10^{-3} M CaCl_2 , T:23 °C)							
Zaman (dk)	pH	Zaman (dk)	pH	Zaman (dk)	pH	Zaman (dk)	pH
0	7,67	5	11,49	10	11,55	245	11,60
0,25	10,94	5,25	11,49	12	11,55	260	11,60
0,5	11,11	5,5	11,49	14	11,56	275	11,60
0,75	11,23	5,75	11,50	16	11,56	290	11,60
1	11,28	6	11,50	18	11,57	305	11,60
1,25	11,32	6,25	11,50	20	11,58	320	11,59
1,5	11,34	6,5	11,51	35	11,60	335	11,59
1,75	11,36	6,75	11,51	50	11,60	350	11,59
2	11,38	7	11,51	65	11,61	365	11,58
2,25	11,39	7,25	11,52	80	11,61	380	11,58
2,5	11,40	7,5	11,52	95	11,61	395	11,58
2,75	11,42	7,75	11,52	110	11,61	410	11,58
3	11,43	8	11,53	125	11,61	425	11,58
3,25	11,44	8,25	11,53	140	11,61	440	11,58
3,5	11,45	8,5	11,52	155	11,61	455	11,58
3,75	11,46	8,75	11,53	170	11,61	470	11,57
4	11,46	9	11,53	185	11,61	485	11,57
4,25	11,47	9,25	11,54	200	11,61	1440	11,25
4,5	11,48	9,5	11,54	215	11,60		
4,75	11,48	9,75	11,54	230	11,60		

EK-9 %50 izopropil alkol,%50 saf su ile hazırlanan çimento süspansiyonun zamana bağlı pH değişimi							
(0,1 gr PC, 100 ml %50 izopropil alkol,%50 saf su, T:23 °C)							
Zaman (dk)	pH	Zaman (dk)	pH	Zaman (dk)	pH	Zaman (dk)	pH
0	8,73	5	7,19	10	7,22	245	10,70
0,25	7,45	5,25	7,21	12	7,32	260	10,67
0,5	7,40	5,5	7,22	14	7,37	275	10,64
0,75	7,35	5,75	7,20	16	7,38	290	10,60
1	7,34	6	7,19	18	7,40	305	10,57
1,25	7,32	6,25	7,18	20	7,43	320	10,53
1,5	7,30	6,5	7,19	35	7,84	335	10,50
1,75	7,28	6,75	7,18	50	8,13	350	10,47
2	7,27	7	7,19	65	8,51	365	10,45
2,25	7,25	7,25	7,19	80	8,26	380	10,42
2,5	7,24	7,5	7,19	95	10,22	395	10,37
2,75	7,23	7,75	7,19	110	10,83	410	10,35
3	7,22	8	7,20	125	10,92	425	10,32
3,25	7,21	8,25	7,20	140	10,91	440	10,29
3,5	7,20	8,5	7,21	155	10,90	455	10,28
3,75	7,22	8,75	7,21	170	10,88	470	10,26
4	7,23	9	7,21	185	10,85	485	10,23
4,25	7,22	9,25	7,21	200	10,79	1440	8,80
4,5	7,21	9,5	7,22	215	10,76		
4,75	7,20	9,75	7,22	230	10,72		

EK-10 Çimentonun çeşme suyu içerisinde zamana bağlı zeta potansiyel değişimi				
(Uyg. V: 50 V,T: 23°C, pH: 11,9)				
Zaman (dak.)	İletkenlik (mS/cm)	Zeta Pot. (mV)	Standart Sapma	Özel Notlar:
15.	0,597	-11,8	0,01527	
30.	0,627	-11,5	0,01023	
60.	0,722	-10,2	0,08378	
90.	0,492	-16,3	0,01595	
120.	0,567	-15,5	0,02329	
150.	0,470	-15,6	0,01790	
180.	0,500	-15,7	0,04526	
240.	0,748	-15,6	0,04526	Tekrarlandı
360.	0,739	-15,5	0,01774	
480.	1,09	-15,2	0,03736	
1 GÜN	1,09	-13,7	0,02640	

EK-11 Çimentonun saf su içerisinde zamana bağlı zeta potansiyel değişimi				
(Uyg. V: 50 V,T: 23°C, pH: 11,10-11,20 arası)				
Zaman (dak.)	İletkenlik (mS/cm)	Zeta Pot. (mV)	Standart Sapma	Özel Notlar:
15.	1,12	-6,75	0,02086	
30.	1,27	-10,60	0,02156	
60.	1,28	-12,80	0,02764	
90.	1,52	-9,02	0,00227	
120.	1,53	-8,57	0,0141	
150.	1,56	-8,98	0,0228	
180.	1,62	-8,99	0,008191	
240.	1,78	-8,34	0,005025	
360.	1,80	-14,30	0,02763	
480.	1,83	-14,80	0,01750	Tekrarlandı. Uygun olan değer alındı
1 GÜN	1,74	-14,40	0,01751	

EK-12 Çimentonun 5×10^{-3} M NaCl içerisinde zamana bağlı zeta potansiyel değişimi

(Uyg. V: 50 V,T: 23°C, pH: 11,6)

Zaman (dak.)	İletkenlik (mS/cm)	Zeta Pot. (mV)	Standart Sapma	Özel Notlar:
15.	1,78	-9,00	0,01161	
30.	1,89	-12,10	0,01771	
60.	2,05	-9,96	0,008196	
90.	2,17	-9,04	0,001719	
120.	2,34	-11,00	0,02669	Tekrarlandı
150.	1,98	-10,70	0,01675	
180.	2,57	-7,68	0,01251	
240.	2,47	-9,39	0,01500	
360.	2,63	-8,89	0,01987	Tekrarlandı
480.	2.ölçüm: 2,74	2.ölçüm: -8,16	2.ölçüm: 0,01405	Tekrarlandı
1 GÜN	2.ölçüm: 2,56	2.ölçüm: -7,39	2.ölçüm: 0,06814	Tekrarlandı

EK- 13 Çimentonun 5×10^{-3} M CaCl₂ içerisinde zamana bağlı zeta potansiyel değişimi

(Uyg. V: 50 V,T: 23°C, pH: 12,1)

Zaman (dak.)	İletkenlik (mS/cm)	Zeta Pot. (mV)	Standart Sapma	Özel Notlar:
15.	2,23	-2,92	0,01409	
30.	2,40	-3,01	0,00945	
60.	2,43	-3,17	0,06690	
90.	2,73	-3,24	0,03139	
120.	2,43	-3,09	0,03606	
150.	2,52	-2,31	0,05052	
180.	2,65	-0,359	0,02704	
240.	2,63	-0,391	0,07200	
360.	2,60	1,10	0,00867	1. ölçüm: -7,69mV; 2. ölçüm: 1,10 mV
480.	3,01	1,26	0,03620	
1 GÜN	3,05	8,18	0,09920	

EK-14 Saf su, çeşme suyu ve tuzlu su (NaCl,CaCl ₂) içerisinde zamana bağlı zeta potansiyel değişimi (T:23 °C, 50 V)				
Zaman (dk)	Zeta Potansiyel (milivolt, mV)			
	Saf Su	Çeşme Suyu	5x10 ⁻³ M NaCl	5x10 ⁻³ M CaCl ₂
15	-6,75	-11,8	-9	-2,92
30	-10,6	-11,5	-12,1	-3,01
60	-12,8	-10,2	-9,96	-3,17
90	-9,02	-16,3	-9,04	-3,24
120	-8,57	-15,5	-11	-3,09
150	-8,98	-15,6	-10,7	-2,31
180	-8,99	-15,7	-7,68	-0,359
240	-8,34	-15,6	-9,39	-0,391
360	-14,3	-15,5	-8,89	1,1
480	-14,8	-15,2	-8,16	1,26
1440	-14,4	-13,7	-7,39	8,18

EK-15 Çeşme suyu içerisinde hidrate olan çimento pastasının EDX elementer analizi					
Element	Series	Net (wt.%)	unn.C (wt.%)	norm. C (at.%)	Atom. C
Oxygen	K series	3748	31,79	32,69	54,62
Silicom	K series	2409	1,66	1,71	1,62
Calcium	K series	154157	63,81	65,6	43,76

EKk-16 Saf su içerisinde hidrate olan çimento pastasının EDX elementer analizi					
Element	Series	Net (wt.%)	unn.C (wt.%)	norm. C (at.%)	Atom. C
Oxygen	K series	42411	57,75	55,03	72,78
Sodium	K series	5304	1,99	1,9	1,75
Magnesium	K series	4796	1,18	1,13	0,98
Aluminium	K series	16406	3,23	3,07	2,41
Silicon	K series	43075	7,53	7,17	5,4
Sulfur	K series	9679	1,53	1,46	0,96
Potassium	K series	14500	2,27	2,16	1,17
Calcium	K series	156006	27,54	26,24	13,86
Iron	K series	4490	1,93	1,84	0,7

EK-17 5×10^{-3} M NaCl içerisinde hidrate olan çimento pastasının EDX elementer analizi					
Element	Series	Net (wt.%)	unn.C (wt.%)	norm. C (at.%)	Atom. C
Oxygen	K series	15288	51,74	53,44	72,24
Magnesium	K series	1952	0,91	0,94	0,84
Aluminium	K series	6427	2,39	2,47	1,98
Silicon	K series	22019	7,25	7,49	5,77
Sulfur	K series	6862	2,05	2,12	1,43
Calcium	K series	88832	30,24	31,24	16,86
Iron	K series	2378	2,22	2,29	0,89

EK-18 5×10^{-3} M CaCl ₂ içerisinde hidrate olan çimento pastasının EDX elementer analizi					
Element	Series	Net (wt.%)	unn.C (wt.%)	norm. C (at.%)	Atom. C
Oxygen	K series	16153	64,68	51,29	71,32
Aluminium	K series	2844	1,63	1,29	1,07
Silicon	K series	12978	6,46	5,12	4,06
Sulfur	K series	3527	1,56	1,24	0,86
Potassium	K series	3129	1,38	1,1	0,62
Calcium	K series	89613	49,49	39,24	21,79
Iron	K series	913	0,91	0,72	0,29